

На правах рукописи



Третьякова Анна Евгеньевна

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН

Специальность 05.19.02

Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва, 2017

Работа выполнена на кафедре реставрации и химической обработки материалов в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Реставрации и химической обработки материалов

Сафонов Валентин Владимирович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Заслуженный деятель науки РФ

Киселев Александр Михайлович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета

Однцова Ольга Ивановна

доктор технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Камышинского технологического института (филиал) Волгоградского государственного технического университета

Назарова Маргарита Владимировна

Ведущая организация: ОАО «Инновационный научно-производственный центр текстильной и легкой промышленности» (ОАО «ИНПЦ ТЛП») (г. Москва)

Защита состоится « 27 » _____ 12 _____ 20 17 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.06 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: г. Москва, ул. Садовническая, д. 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на официальном сайте вуза www.mgudt.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 20 ___ года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д-р техн.наук проф.



Кирсанова Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Основной источник для жизнеобеспечения и жизнедеятельности человека – природные ресурсы. Особенность природного сырья – это постоянная возобновляемость в пределах гармоничного и разумного использования: растительное и животное сырье, являющееся генерацией волокон (хлопок и лен, шерсть и натуральный шелк), красителей (кошениль, свекла и другие окрашенные растительные вещества) и различных природных органических соединений, получаемых путем экстракции/модификации (например, пищевые кислоты). Минеральные ресурсы позволяют получать бесконечное количество необходимых сочетаний практически для всех сфер деятельности человека (металлы и неметаллы, соли и кислоты, щелочи и пр.). Ввиду высокой степени возрастающих требований экологичности и гигиеничности главным достоинством природного сырья является минимизация нагрузки на здоровье человека и экологию окружающей среды, относительная неистощимость получения (растения и животных можно выращивать в пределах одной и той же определенной территории, получать урожаи каждый сезон). Во многих областях науки и промышленности происходит возврат к природе: медицине, фармакологии, текстильной и легкой промышленности и т.д. Преимущество природы заключается в близости к живому организму, срабатывает принцип: «подобное взаимодействует с подобным», отсутствует необходимость приспособляемости и нагрузка на здоровье и иммунитет.

Природные волокна (хлопок, лен, шерсть и натуральный шелк и др.) обладают уникальным набором физико-химических и физико-механических свойств, которые еще полностью не реализованы в технологических процессах, что позволяло бы расширить спектр готовой продукции. Кроме того, воспроизвести сочетание фундаментальных свойств природных волокон (морфологическое строение, гидрофильность и гигиеничность, термические свойства и прочностные параметры) путем синтеза подобных химических волокон весьма затруднительно. В целом природные свойства обеспечивают повышенную комфортность в эксплуатации текстильных изделий.

Природные волокна позволяют также разработать новую технологию – совмещение двух стадий в одну (крашение и заключительную малосминаемую отделку) при колорировании целлюлозосодержащих текстильных материалов с помощью использования комплексообразующих препаратов природного происхождения. Анализ литературы и проводимые эксперименты показали, что введение в красильную ванну этих препаратов способствует повышению таких показателей как окрашиваемость, устойчивость к смятию, получение эластичного, упругого грифа ткани, высоких прочностных характеристик получаемой окраски и самого волокна при меньшей энергозатратности и снижении времени обработки. Преимущество ряда комплексообразующих препаратов – это доступность, дешевизна и относительная экологическая безопасность. Использование комплексообразующих препаратов также способствует умягчению воды и связыванию тяжелых канцерогенных металлов в сточных водах.

Процесс колорирования натуральных волокон сопряжен и с определенными особенностями, в первую очередь, связанными с фиксацией красителя на волокне,

которая может сопровождаться десорбцией вследствие недостаточно высокой устойчивости к условиям эксплуатации (стирке, трению, действию пота и пр.). Высвобождение красителя во внешнюю среду приводит к попаданию его на кожу человека, в сточные воды. Все это в совокупности может нанести ущерб здоровью живых организмов. Использование препаратов с комплексообразующими свойствами, например, катионов металлов, позволят создать дополнительные активные центры сорбции, что приводит к повышению не только колористических параметров окраски, но и к снижению риска попадания синтетических красителей в окружающую среду.

Крашение синтетическими красителями обладает рядом недостатков, и в первую очередь – это соблюдение санитарных норм в процессе синтеза красителей на комбинатах и прочностных параметров окрасок. Поэтому, помимо выполнения жестких требований санитарных норм, в работе предлагается использовать ряд растительного сырья в качестве природных красителей для создания высокоэкологичного текстиля. Известно, что природные красители чаще всего обладают пониженным сродством (термодинамическим потенциалом), к волокну. Чтобы упрочнить окраску традиционно используют так называемые протравы – комплексные соли металлов, и чаще всего – хрома, токсичного и канцерогенного. В работе предложен способ не только замены металла на менее опасные (магний, марганец), но и беспротравной технологии, обеспечивающей достаточно прочную окраску с сохранением естественного цвета источника красителя.

В целом, исследуемые соединения (катионы металлов, комплексоны и поликарбоновые кислоты) могут выполнять общую выявленную функцию комплексообразования с различными красителями и волокнами природного происхождения, которая приводит к получению новых улучшенных свойств готовой текстильной продукции.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы является создание высококачественной конкурентоспособной отечественной текстильной продукции из природных волокон, отвечающей высоким потребительским требованиям, обеспечивающей пониженную нагрузку на экологию окружающей среды с уменьшением затрат на расходные материалы и энергию.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-исследовательские и практические задачи:

- Обосновать выбор препаратов с комплексообразующими свойствами – катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов, комплексонов и поликарбоновых кислот (ПК) в процессе анализа их физико-химического воздействия на состояние текстильных материалов из натуральных волокон, а также оценки эффективности ряда показателей: накрашиваемость, устойчивость к смятию, изменение грифа ткани, прочностные параметры получаемой окраски и самого волокна.
- С помощью современных методов и приборов исследования выявить физико-химический механизм действия исследуемых препаратов на состояние волокна и красителей с учетом сорбционной теории фиксации и диффузии красителей на активных центрах волокна.

- С учетом экологических нормативов и санитарных норм, требований к готовой продукции разработать рациональную технологию крашения с участием катионов металлов и совмещенной с бесформальдегидной малосминаемой отделкой в присутствии ПК.
- Разработать рациональную технологию крашения текстильных материалов из волокон природного происхождения природными красителями и катионами переходных металлов.
- Разработать экологически безопасную технологию беспротравного крашения натуральных волокон природными красителями в присутствии редокс-систем.

Научная новизна диссертационной работы

Новизна проводимых работ заключается в том, что на основе современных представлений о структуре и свойствах субстратов, красителей и ТВВ впервые используется системный подход к реализации физико-химических возможностей облагораживания природных волокон, предполагающий обоснованную разработку экологически безопасных технологических основ в отделочном производстве текстильных материалов из натуральных волокон. При этом впервые получены следующие основные научные результаты:

1. Теоретически обосновано образование комплексов волокна, красителя и катиона металла, обеспечивающих существенное повышение интенсивности окраски за счет формирования некопланарного строения комплексной системы краситель-металл-волокно (подтверждено методом компьютерного моделирования). Также участие катионов металла в структуре макромолекул волокна в качестве «мостиков», приводящее к изменению пространственной структуры волокна, влечет за собой улучшение и физико-механических свойств текстильных материалов. Обосновано использование экологически безопасных металлов в технологиях крашения в качестве замены традиционных токсичных соединений хрома.
2. Выявлены особенности «сшивающего» действия катионов металлов на структуру альгинатного загустителя печатной краски с одновременным сохранением ее тиксотропных свойств и повышением колористических показателей.
3. Впервые обозначен «сшивающий» механизм действия различных комплексообразователей (катионов металлов) и полидентатных соединений (ПК и комплексонов) в структуре гидрофильных волокон природного происхождения.
4. Выявлена закономерность введения в структуру целлюлозы бифункциональных комплексонов с 2-4 карбоксильными группами, приводящего к модификации волокна, которое приобретает улучшенные физико-механические показатели: устойчивость к сминанию без потери механической прочности.
5. Впервые экспериментально доказана и обоснована эффективность введения полидентатных комплексонов и ПК в совмещенный одностадийный процесс крашения и малосминаемой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов, исключая выделение токсичного формальдегида на ткани и в окружающую среду. Установлено, что под действием высокой температуры и катализаторов происходит образование межмолекулярных сложноэфирных «мостиков», обеспечивающих сохранение свойств текстильных материалов.

Обоснована взаимосвязь между малосминаемостью текстильного материала из хлопкового/льняного волокна и его жесткостью в результате обработки ПК.

6. Впервые теоретически и экспериментально обоснована взаимосвязь между строением молекул красителя и ПК с точки зрения таких показателей, как крашиваемость, малосминаемость и прочность волокна. С помощью диффузионно-сорбционных расчетов обоснована приобретаемая прочность получаемой окраски при участии ПК в процессах колорирования. Впервые предложено применение сорбционной модели в процессах крашения целлюлозы по отношению к ПК, т.е. доказана сорбционная емкость волокна относительно указанной группы реагентов.
7. Обоснована целесообразность введения в красильную ванну красителей природного происхождения различных катионов s-, p- и d-металлов, редокс-систем, исключающее участие токсичного хрома и позволяющее получить колористически ценные окраски с возможным сохранением исходного естественного цветового тона природного сырья. Установлено, что помимо термодинамического наличествует и стехиометрический фактор, обуславливающий скорость процессов крашения природными красителями.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработаны экологичные технологии крашения текстильных материалов различного сортимента из хлопкового, льняного, шерстяного и шелкового волокна в присутствии соединений с комплексобразующими свойствами, позволяющие обеспечить ряд повышения физико-механических параметров ткани. Предложена замена на более безопасные, доступные и постоянно возобновляемые по ресурсам природные красители, ПК, и катионы металлов.

Введение катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов позволяет в процессах колорирования существенно повысить крашиваемость (интенсивность окраски), прочность окраски и самого волокна к разрывным нагрузкам в отличие от традиционной технологии с использованием канцерогенных и токсичных солей хрома, а также исключает возможность попадания хрома в сточные воды.

Разработаны совмещенные технологии крашения и заключительной малосминаемой отделки текстильных материалов из целлюлозных волокон с участием ПК и комплексонов, что исключает выделение токсичного формальдегида и обеспечивает высокие колористические характеристики окраски, устойчивость хлопка/льна к смятию, обработанные ткани отличаются наполненным эластичным грифом и улучшенными физико-механическими прочностными параметрами.

Разработаны способы крашения природных волокон природными красителями с использованием катионов безопасных металлов и беспротравными агентами – редокс-систем, помимо варьирования экологически безопасных реагентов способствуют получению ценных колористических параметров, присущей естественной гамме природных красителей, а также прочности получаемой окраски и самого волокна.

Результаты диссертационной работы используются при подготовке бакалавров в области отделки текстильных материалов по направлению 18.03.01. «Химическая технология» по профилям «Химическая технология облагоражива-

ния, реставрации и модифицирования полимерных и текстильных изделий», «Колорирование текстильных материалов», «Цифровые технологии нанесения изображения на полимерные материалы» магистров в области отделки текстильных материалов по направлению 18.04.01 «Химическая технология» по магистерской программе «Химическая технология облагораживания, реставрации и модифицирования полимерных и текстильных изделий» в Российском государственном университете им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство).

Методология и методы исследования

В качестве объектов диссертационного исследования использовались текстильные материалы из волокон природного происхождения (хлопок, лен, натуральный шелк и шерсть), синтетические водорастворимые красители из класса прямых, активных, кислотных и хромовых, природные красители из различного растительного сырья, комплексообразующие компоненты: соли s-, p-, d- и f-металлов, а также комплексоны с основными функциональными гидроксильными и карбоксильными группами, катализаторы, редокс-системы. Объектами экспериментального изучения являлись процессы крашения и печати текстильных материалов.

При выполнении экспериментальных исследований использовались современные методы физико-химического анализа и испытаний (спектроскопия в видимой и ИК-части спектра, атомно-адсорбционный, термогравиметрический, рентгеноструктурный, программы компьютерного моделирования, метод атомно-силовой микроскопии, световой и сканирующей электронной микроскопии, потенциометрическое титрование и др.), а также стандартные методы оценки качества отделки текстильных материалов, применялись методы расчета для определения кинетических и термодинамических параметров в процессе крашения, методы математического планирования эксперимента с целью оптимизации технологии совмещенного крашения с малосминаемой отделкой текстильных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования комплексообразовательных процессов с участием катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов в процессах крашения природных волокон водорастворимыми красителями;
- теоретическое и экспериментальное обоснование и компьютерное моделирование роли металлов в сорбционно-диффузионных процессах, происходящих на волокне при крашении текстильных материалов водорастворимыми красителями;
- экспериментальное и математико-теоретическое обоснование влияния комплексонов и ПК на структуру целлюлозосодержащих волокон – хлопка и льна;
- теоретическое и экспериментальное обоснование роли природы катиона металла, поликарбоновой кислоты и комплексона в получении таких фундаментальных свойств как сродство к волокну, окрашиваемость волокна водорастворимыми красителями, устойчивость окраски к внешним воздействиям, прочность волокна, и малосминаемость и гриф текстильного материала;

- выявлены и интерпретированы данные о влиянии строения красителя на вышеуказанные параметры результатов крашения;
- результаты разработки рациональной экологически обоснованной совмещенной технологии крашения текстильных материалов из целлюлозных волокон в присутствии ПК;
- результаты разработки беспротравного способа крашения природными красителями текстильных материалов из природных волокон.

Степень достоверности и апробация результатов

Исследование проведено с использованием современных методов физико-химического анализа и математической обработки данных. Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью результатов, полученных в ходе проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены, доложены, обсуждены и получили положительную оценку на:

- Международных НТК: Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности (МГУДТ, 2000), Прогресс-2000, 2002, 2004, 2008, 2012, 2013 (Иваново), Текстильная химия – 2000, 2004, 2008 (Иваново), Лен-2000, 2004, 2014 (Кострома), Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности (Витебск, 2000, 2006, 2009, 2013, 2014, 2015, 2016), IX Международная конференция «Деструкция и стабилизация полимеров» (Москва, 2001), IX международная конференция по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» (Москва, 2001), Композит-2001 (Энгельс), Поиск-2002, 2004, 2014, 2015, 2016 (Иваново), X Международный симпозиум «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва-Клязьма, 2006), Нанотехнологии в индустрии текстиля (Москва, 2006), Текстиль-2007, 2008, 2012 (Москва), IV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2008-МКХТ» (Москва), Международная научно – методическая конференция с элементами научной школы для молодежи «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей» (Санкт-Петербург, 2009), Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (МГУДТ, 2013), Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности (Москва, МГУТиУ им.К.Г. Разумовского, 2014, 2015), Инновации-2014, 2015, 2016 (МГУДТ), Инновационно-образовательные технологии в менеджменте и индустрии моды (Москва, МГУТиУ им.К.Г. Разумовского, 2015), Актуальные проблемы в технологиях текстильной и легкой промышленности (Лен-2016, Кострома, КГУ), Второй Международный научно-практический симпозиум «Наука – текстильному производству» (ЦВК «Экспоцентр», 2017).
- Всероссийских НТК: Физико-химия процессов переработки полимеров (Иваново, 1999), Текстиль-99, 2001, 2002, 2004, 2009, 2010, 2011 (Москва), Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново, 2002), IX Всероссийский симпозиум «Современные проблемы орга-

низации пористых структур и адсорбционного разделения веществ» (Москва, 2003), X, XIII Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», (Москва-Клязьма, 2005, 2009), Дни науки-2006 (Санкт-Петербург), Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес Ивановской области, 2006), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес Ивановской области, 2016), Текстиль XXI века (Москва, 2007, 2010, 2011), XII Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – наноматериалы и нанотехнологии» (Москва-Клязьма, 2008), IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции (Москва, 2012), Инновации молодой науки (Санкт-Петербург, 2012), ИНТЕКС-2013, 2014, 2015, 2016, 2017 (МГУДТ, РГУ им. А.Н. Косыгина), Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014).

- Научно-практических конференциях: Международная научно-практическая конференция Материаловедение-99 (Черкизово, Московская область), Международная научно-практическая конференция «Инновации в производстве товаров нового поколения из льна» (ФГУП «ЦНИИЛКА», Вологда, 2005), Дни науки -2005 (Санкт-Петербург), Международная научно-практическая конференция «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности (Витебск, 2005), II Международная научно-практическая конференция «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности» (МГУДТ, 2010), VI Всероссийская с международным участием научно-практическая конференция «Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне» (Ярославль, 2013), Международная научно-практическая конференция «Глобализация науки: проблемы и перспективы» (Уфа, 2014), X Всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в обучении и производстве» (Камышин, 2015).

Все доклады положительно оценены и по ним опубликованы тезисы (139).

Публикации

Основные теоретически и практические результаты диссертации отражены в 248 публикациях, из них 84 статьи (36 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ), 149 тезисов докладов, 1 патент РФ и 14 учебных пособий.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, вывода, списка литературных источников (305 наименований), содержит 413 с., 173 рисунков и 74 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Обзор информации по комплексобразующим соединениям в области химической технологии

В рамках представленной работы произведенный анализ информации посвящен современным проблемам, связанным с малосминаемой отделкой, поскольку изделия из целлюлозных волокон – хлопчатобумажные, льняные и др.

легко мнутся, особенно во влажном и мокром состояниях, т.к. теряется стабильность и способность быстро восстанавливать форму ввиду дополнительных внутренних напряжений на макромолекулярном уровне (гл. 1.1). Чтобы предотвратить нежелательные последствия применяют ламинирование, но при этом снижаются гигроскопичные, гигиенические и прочностные свойства целлюлозного волокна. В большинстве случаев проводят обработку предконденсатами термореактивных смол – N-алкилольные производные меламина и мочевины. Под действием высоких температур и катализаторов происходят реакции поликонденсации этих препаратов, а также с волокнообразующим полимером. Группа этих реагентов имеет существенный недостаток – выделение канцерогенного формальдегида в процессе отделки и эксплуатации изделия. Рассмотрены современные группы малоформальдегидных препаратов и композиций, снижающие выброс формальдегида – Флир, Форлен, Фортекс, Оteksид БФ, кремнийорганические, биопрепарат Био-софт и пр.

Показано преимущество ПК, образующих сложноэфирные связи с целлюлозой под действием различных катализаторов: фосфорсодержащих солей, борной кислоты, цианамидов, имидазола. Однако в ряде изучаемых статей отмечается пожелтение материалов, связанных с наличием ОН-групп в структуре ПК.

В гл. 1.2. рассмотрена еще одна категория препаратов – комплексоны, способные образовывать с различными катионами металлов в водных растворах высокоустойчивые и разнообразные по форме циклические структуры комплексонаты. Отмечено, что ряд комплексонов с карбоксильными группами имеют строение, близкое к ПК. В процессах крашения использование комплексонов позволяет снизить температуру крашения и повысить окрашиваемость ткани прямыми и активными красителями при одновременном варьировании содержания электролитов и амилолитических энзимов.

Гл. 1.3 посвящена обзору ионов металлов, способных образовывать различные комплексы с различными неорганическими и органическими соединениями, с полимерами любого строения: с природными углеводами (модель целлюлозы) с образованием сложных циклических/хелатных соединений, при этом в силу высокой координирующей способности к комплексу могут присоединяться и другие мономолекулярные лиганды, в том числе и вода. Такой подход является основой в сорбционной теории крашения: ионы металлов выступают, с одной стороны, как комплексообразователи за счет вакантных электронных орбиталей, а с другой стороны – дополнительных центров сорбции для молекулы красителя. Катионы металлов влияют также и на электрохимические свойства волокна. Все металлосодержащие соли по отношению к волокнам можно разделить на следующие категории:

1. соли, не структурирующие волокно, катионы которых (Na^+ , K^+ , NH^+), плохо диффундируют в толщу полимера (межпачечная инклюзия), при этом модифицирующий эффект может проявляться в пластификации полимера;
2. соли, не структурирующие волокно, катионы которых (Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+}) хорошо диффундируют в толщу полимера (внутрипачечная инклюзия), при этом модифицирующий эффект проявляется в пластификации поимера;

3. соли, структурирующие волоно, катионы которых (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+}) сшивают макромолекулы, вызывая упрочнение и, возможно, эластификацию волокна;
4. соли, структурирующие волокно, катионы которых (Sn^{4+} , Ti^{4+} , ZrO^{2+}) сшивают макромолекулы, но, в основном, переходят в нерастворимые продукты гидролиза, наполняющие полимер и вызывающие его ослабление.

Катионы металлов вступают в комплексообразование и с молекулами красителей с образованием хелатного цикла с углублением/без углубления цвета в зависимости от электронной структуры сопряженных двойных связей красителя и наличия у него функциональных групп. Соли металлов влияют на средство природных красителей, повышая их устойчивость к внешним воздействиям условий эксплуатации (гл. 1.4). Варьирование ионов металлов (хрома, железа, алюминия) обеспечивает получение различных оттенков цвета из одного и того же природного сырья.

Приведен обзор различных классификаций природных красителей – по виду сырья, по химическому строению и технологическому применению, по цветовому разнообразию. Существует ряд способов интенсификации крашения природными красителями: применение ультразвука, лазерного и СВЧ-излучения, энзимов и введение регуляторов роста на этапе взращивания природного сырья.

II. Исследование комплексообразующей роли металлов в процессах колорирования текстильных материалов

В гл. 2.1 и 2.2 исследовано влияние катионов р- и d-, f-металлов на интенсивность окраски хлопчатобумажных тканей водорастворимыми красителями, которая сопровождается повышением интенсивности окраски в случае прямых красителей до 220% и в случае активных – до 25%. Превышение содержания области 0,1-0,3% от массы волокна для поливалентных металлов приводит к агрегации красителя. Исследование влияния электронного строения катионов металлов на интенсивность окраски показало, что максимального эффекта окрашиваемости можно достичь при введении ионов металлов с 5-6 электронами на 3d-орбитали (Mn^{2+} , Fe^{2+}) и более (10 электронов – Cu^{2+}).

Исследование зависимости окрашиваемости от радиуса ионов поливалентных металлов показало, что увеличение окрашиваемости прослеживается у тех металлов, которые обладают минимальным (не более 0,06 нм) и достаточно большим (не более 0,1 нм) размером ионов – Al^{3+} и Ce^{4+} (рис.1а). Таким образом, предполагается, что при взаимодействии катионов металлов с молекулами красителей происходит образование комплексов, отличных по структурному строению с точки зрения 3D-стереоизомерии и, очевидно, более «успешными» являются комплексы с катионами металлов указанных радиусов.

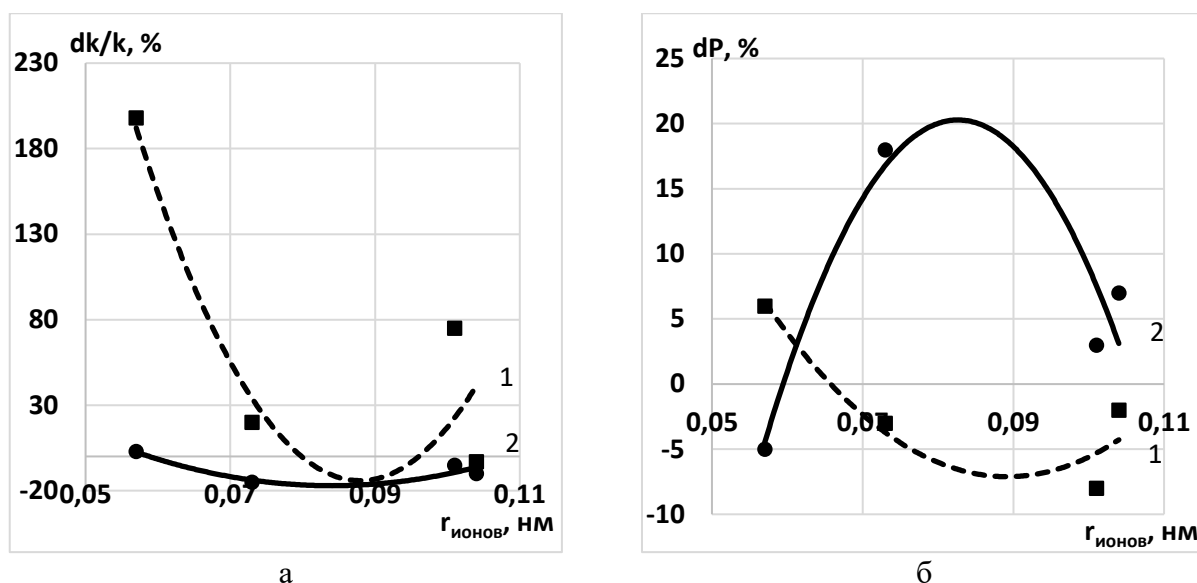


Рис. 1. Влияние размеров катионов поливалентных металлов на окрашиваемость (а) и прочностные свойства (б) хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями (Al^{3+} - 0,057 нм; Zr^{4+} - 0,073 нм; Ce^{4+} - 0,101 нм; La^{3+} - 0,104 нм)

1 – прямой зеленый ЖХ (812 Да); 2 – прямой алый (767 Да)

* k – коэффициент поглощения (экстинкции); P – разрывная нагрузка

Анализ влияния природы металла на прочностные характеристики хлопчатобумажной ткани по разрывной нагрузке относительно эталона показал, что, в большей степени упрочнение ткани происходит в случае меньших по размерам молекул прямого алого (рис. 1б). Очевидно, увеличение размеров молекулы красителя может носить гидротропный характер воздействия на волокно – происходит частичное разрыхление (разрыв межмолекулярных связей) его надмолекулярной структуры. Спектральный анализ водных растворов красителей и катионов металлов в видимой части спектра показал корреляцию увеличения интенсивности поглощения с повышением окрашиваемости образцов ткани. Волновой сдвиг спектра поглощения предполагают комплексобразование не только между красителем и катионом металла, но и при участии полимера – модели целлюлозного волокна, целлофановой пленки.

Кинетические исследования процессов крашения хлопка прямыми красителями в присутствии катионов поливалентных металлов показало замедление процессов диффузии с $2,3-2,6 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ до $1,6-2,0 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, что вызвано стехиометрическими затруднениями. Проведенный расчет сродства красителя к волокну показал заметное снижение с 7,8-8,2 кДж/моль до 2-3,9 кДж/моль, что может сопровождаться и снижением устойчивости окраски к воздействию внешних условий, например, к стиркам. Однако испытания прочности к стиркам полученных окрасок хлопчатобумажной бязи показали, наоборот, повышение устойчивости к стиркам на 0,5-2 балла. Таким образом, предполагается, что комплексобразование обеспечивает повышение прочности окраски за счет стехиометрических факторов, т.е. в структуре волокна образуются объемные малоподвижные комплексы.

Гл. 2.3 посвящена изучению влияния катионов s-, p-, d- и f-металлов в процессе крашения шерстяного волокна кислотными красителями. В случае одностадийной технологии (одновременное введение красителя и катионов металлов в красильную ванну) результаты эксперимента показали изменение окрашиваемости

сти в диапазоне -20...20% в зависимости от природы иона металла и строения органической молекулы красителя. Предварительная операция обработки солями металлов ткани для создания новых дополнительных центров сорбции на волокне позволила повысить окрашиваемость в большинстве используемых металлов до 20-110%, причем оптимальной областью концентрации добавок является 0,5-1% от массы волокна (рис. 2), что коррелирует с содержанием катионов металлов на волокне (рис. 3). Кроме того, при этом обеспечивается повышение устойчивости окраски к стиркам на 0,5-1 балл с углублением цветового тона, что, по-видимому, связано с последующим структурным стереопреобразованием комплекса краситель - ион металла - кератин шерсти.

Преимущество двухстадийной технологии с предварительной обработкой в растворе солей s-, p-, d- и f-металлов перед одностадийной заключается не только в отсутствии деструкции, а, наоборот, в упрочнении кератина примерно в 1,7-7,5 раза (одностадийный процесс крашения разрушает волокно в 1,8 раза). Таким образом, эффект «сшивки» упрочняет волокно на стадии предварительного введения катионов металлов, т.е. помимо образования дополнительных центров сорбции для красителя создаются дополнительные связи, «мостики» между звеньями макромолекул кератина.

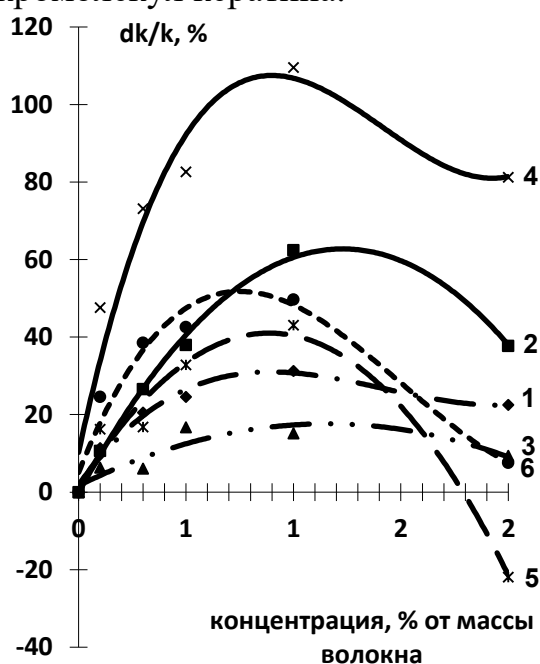


Рис. 2 Влияние операции предварительной обработки катионами металлов на сорбцию кислотного ярко-синего антрахинового шерстяным волокном 1-Mg²⁺; 2-Ca²⁺; 3-Sr²⁺; 4-Al³⁺; 5-Zr⁴⁺; 6-La³⁺

Исследование влияния катионов d-металлов в процессах крашения натурального шелка (гл. 2.4) показало, что в процессе ручной росписи шелка методом холодного батика прямыми красителями достигается повышение окрашиваемости на 20-80% (рис.4а), в случае кислотных красителей – на 10-65% (рис. 4б). Следует отметить, что интенсивность окраски зависит от природы всех участников комплексообразования. В процессе крашения шелка прямыми красителями периодическим способом по стандартной технологии введение катионов d-

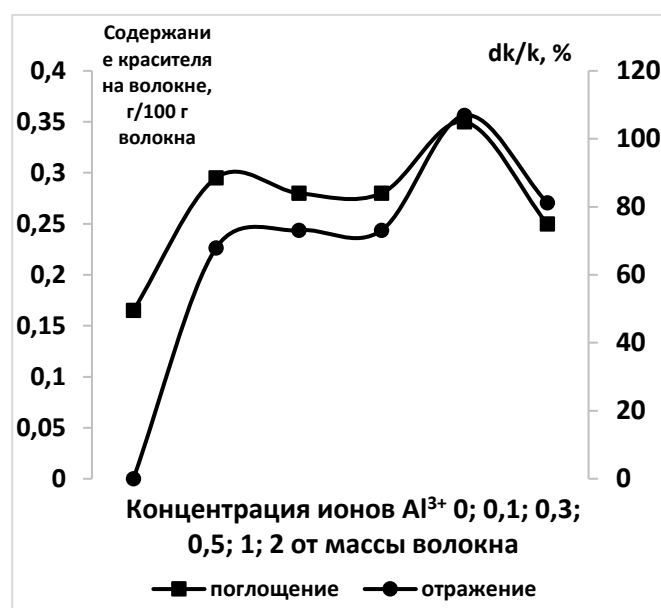
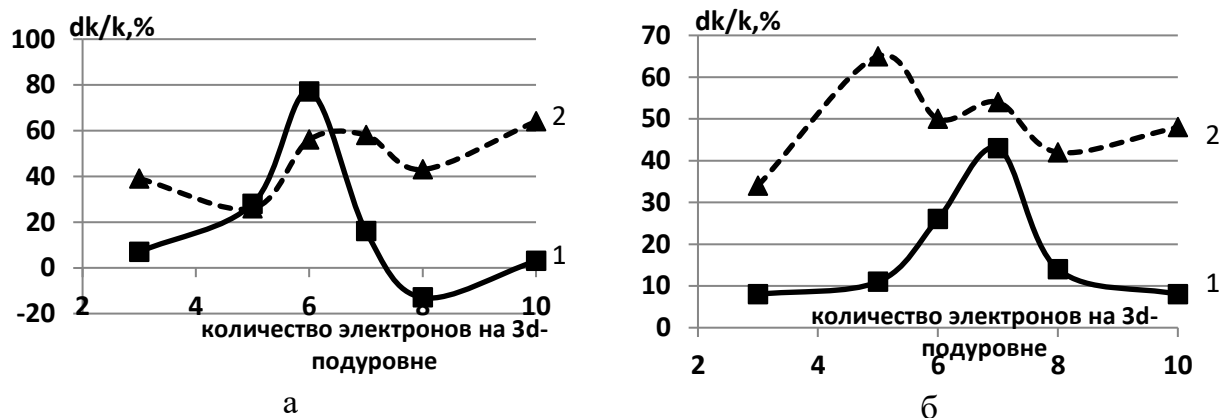


Рис. 3 Влияние ионов алюминия на содержание красителя на шерстяном волокне при предварительной обработке перед крашением шерсти кислотным ярко-синим антрахиновым

металлов позволяет существенно увеличить интенсивность окраски, в частности, на 50-600%, а введение лантаноидов (La^{3+} и Ce^{2+}), обладающих бóльшим числом свободных орбиталей, окрашиваемость увеличивается на 20-210% (La^{3+}) и 20-680% (Ce^{2+}), причем наиболее эффективной является двухстадийная технология, включающая предварительную обработку растворами солей. Оценка прочности шелкового волокна, окрашенного в присутствии катионов металлов, показала снижение деструкционных процессов примерно в 2-20 раз (d-металлы), в 5-10 раз (лантаноиды), причем потеря массы фиброина при крашении меньше чем, при росписи. Предполагается, что роспись ткани из натурального шелкового волокна предусматривает операцию запаривания в среде насыщенного пара при температуре 100°C , очевидно, деструктирующей образцы. В случае крашения шелковой ткани температура не превышает 80°C , что положительно сказывается на прочностных параметрах образцов шелковой ткани. В целом, упрочнение шелковой ткани, как расписанной, так и окрашенной прямыми и кислотными красителями в присутствии катионов подтверждает выдвинутое ранее предположение о «сшивающей» роли металлов (образование различного рода связей – координационных, донорно-акцепторных и др.) при взаимодействии с функциональными группами белковых волокон ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$). Испытания прочности окраски образцов из натурального шелка, окрашенных водорастворимыми красителями, показали, что наличие металлов повышает светостойкость с 5-6 баллов до 7-8 баллов, к стиркам – с 3/2/2 до 5/4/4, к действию пота – с 3/3/4 до 5/5/5.



1 – прямой алый (натуральный шелк);
2 – прямой синий светопрочный (хлопчатобумажная бязь)

1 – кислотный ярко красный антрахиновый Н8С (натуральный шелк);
2 – кислотный фиолетовый антрахиновый (шерсть)

Рис. 4. Зависимость окрашиваемости шелковой, хлопчатобумажной и шерстяной тканей при росписи прямыми (а) и кислотными (б) красителями от природы d-металлов ($V=3$, $Mn=5$, $Fe=6$, $Co=7$, $Ni=8$, $Cu=10$ электронов на 3d-подуровне)

Применение еще одного природного полимера – альгината натрия, (ману-текс RS), в качестве загустителя с введением в печатную краску катионов d-металлов при печати хлопчатобумажных и шерстяных тканей показано в гл. 2.5. Установлено, что окрашиваемость получаемых отпечатков на хлопке возрастает на 100-140% при печати бифункциональными активными красителями, «дримаренами» – на 30-80%, а при печати шерсти кислотными красителями – на 10-90% и «ланазолями» – на 10-45%.

Наблюдается повышение вязкости печатной краски до 14-16 Паск×с по мере увеличения числа электронов на 3d-орбитали металлов. В целом, характер гистерезисных петель печатной краски, содержащих катионы переходных металлов, показывает стабилизирующее влияние солей металлов на состояние структуры манутекса RS. На примере альгината натрия можно представить роль металлов в виде мостиков-«пружинок»: ион переходного металла создает более стабильную упругую систему, образуя дополнительные связи с функциональными ОН-группами альгината.

Тиксотропность постепенно повышается по мере увеличения числа электронов на 3d-орбитали электронной оболочки исследуемых катионов металлов, т.е. состояние печатной краски стремится к мягкой эластичной массе, самопроизвольно восстанавливающейся; текучесть печатной краски при этом несколько снижается. Предполагается, что с увеличением концентрации добавок ионов d-металлов печатная краска переходит на ткань в бóльшем количестве и быстрее восстанавливается после снятия нагрузки, что наиболее существенно для текстильных изделий из шерсти из-за наличия гидрофобного чешуйчатого слоя.

Анализ устойчивости к стиркам и трению отпечатков, полученных при печати активными красителями, показал высокую четкость контуров (0%), и прочность окраски составила 5 баллов по основным показателям устойчивости окраски. В случае «ланазолей» наличие катионов металлов окраска после стирки углубляется по интенсивности цвета, что, по-видимому, связано с процессами, происходящими с красителями в процессе мыловки, например, переориентацией молекул красителя вдоль оси волокна.

В гл. 2.6 рассмотрены современные методы исследования физико-химического механизма влияния катионов изучаемых металлов на процессы колорирования природных волокон. Спектральные методы исследования в УФ- и видимой части спектра водных растворов красителей и солей металлов показали изменение характера спектра по интенсивности поглощения и по волновому сдвигу, что доказывает образование комплексных систем, в ряде случаев более ярких по интенсивности окраски. При введении полимера (целлюлозных пленок – модели целлюлозы и желатина – модели белка, кератина или фиброина) в раствор, содержащий краситель и ионы металлов происходит изменение характера спектра поглощения, что объясняется электронными явлениями, взаимодействующими с квантами света в процессе комплексообразования. Повышение окрашиваемости подтверждается за счет образования более насыщенных комплексов краситель - металл - волокно.

В рамках пакета компьютерных программ HyperChem 6.0 спрогнозировано и обосновано предположение о комплексообразовании между красителем и катионом металла. Для анализа и прогнозирования ситуации, происходящей в молекуле красителя с введением иона кобальта использовались полуэмпирические методы расчета (PM3, ZINDO/S для прогнозирования УФ и видимых спектров). Методом PM3 геометрические параметры рассчитанного фрагмента использовали для расчета фрагмента комплекса красителя с ионом металлом, в данном случае с ионом кобальта, который по-видимому, может взаимодействовать с -ОН и -SO₃H группами.

Установлено, что введение катиона кобальта сопровождается существенным нарушением копланарности молекулы комплекса красителя, который по-другому взаимодействует с падающим светом и дает другое ощущение цвета. Таким образом, такой подход поможет по-новому подойти к вопросу фиксации красителя на целлюлозном волокне в присутствии иона металла - иона кобальта и учесть стереоизомерию комплекса красителя и внутреннего пространства волокна.

ИК-спектроскопия целлофановых пленок, окрашенных в присутствии катионов металлов, обнаруживает полосы поглощения, соответствующие солеобразованию, снижение поглощения в областях, соответствующих валентным колебаниям гидроксидных и алкильных групп, уменьшение интенсивности поглощения адсорбированной воды, по-видимому, связаны со «сшивающими» межмолекулярными свойствами катионов металлов в структуре целлюлозы.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определена сорбционная емкость хлопкового волокна по отношению к катионам металлов, которая составила для ионов Mn^{2+} в пределах 0,58-0,91 г/кг, а для ионов Co^{2+} – 0,67-1,46 г/кг в зависимости от природы красителя. Можно также предположить конкуренцию катионов металлов и молекул красителей за активные центры сорбции волокна.

Метод ААС позволил определить, что количество металла, которое может выделяться с поверхности ткани из натурального шелка текстильного материала вместе с потом не превышает ПДК, установленных в соответствии со стандартом Экотекс-100.

Исследование методом дифференциально-термического анализа (ДТА) состояния шерсти, окрашенной в присутствии катионов металлов на примере ионов Al^{3+} , показало смещение максимумов ДТА-кривых в сторону меньших температур и отсутствие деструктирующего воздействия на строение кератина, что предполагает образование новой сшитой структуры с участием катионов металлов, достаточно прочной, поскольку наблюдается замедление потери массы шелкового волокна. В случае другого белкового волокна – натурального шелка на примере катионов Co^{2+} методом термогравиметрического анализа (ТГА) показано, что катионы металлов в небольшой степени замедляют окислительные процессы, и ввиду увеличения последующего экзотермического эффекта можно предположить образование достаточно устойчивого и прочного комплекса металла с красителем и волокном.

Помимо комплексообразования красителя с металлом в красильной ванне протекает электрохимическое явление – процесс сжатия двойного диффузионного слоя (с ростом концентрации ионов используемого Co^{2+} ξ -потенциал волокна уменьшается с -22 до -12 мВ), что позволяет увеличить сорбцию волокном как красителя, так и системы краситель - ион металла.

Результаты рентгеноструктурного анализа ткани из натурального шелкового волокна позволили подтвердить предположение о взаимодействии между красителем металлом и фиброином шелка на межмолекулярном «сшивающем» уровне, поскольку происходит увеличение дифракционных пиков при наличии катионов f-металлов, т.е. повышается степень кристалличности фиброина.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что на окрашенной шелковой ткани прямым синим светопрочным в присутствии ионов La^{+3} (рис. 5) присутствуют соединения кристаллической формы, ориентированного характера к поверхности шелкового волокна, обладающие четкими, гладкими контурами со средними размерами $1500 \text{ нм} \times 40 \text{ нм} \times 250 \text{ нм}$. Это подтверждает предположение о возможном взаимодействии катионов металлов на поверхности полимера с функциональными группами фибрина и молекулами красителей с образованием соответствующего комплекса (краситель - металл - полимер).

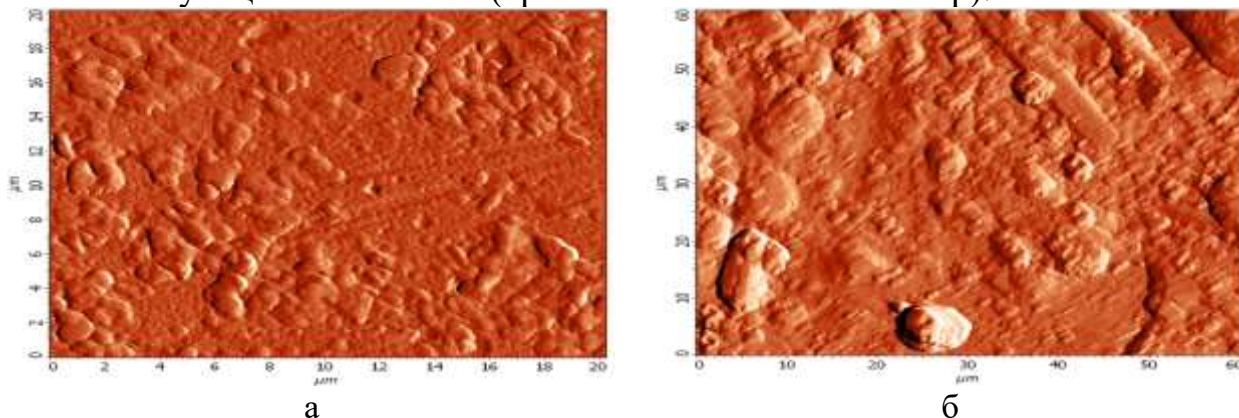


Рис. 5. Микрофотографии поверхности шелковой ткани, окрашенной прямым синим светопрочным без добавок катионов металлов (а) и окрашенной в присутствии катионов La^{+3} (б)

Методом сканирующей электронной микроскопии поверхности шелкового волокна, окрашенного прямым синим светопрочным в присутствии катионов La^{+3} , отчетливо видны кристаллические частички. Метод световой микроскопии при рассмотрении поперечных срезов шелковых волокон показал распределение красителя не только на поверхности, но и внутри волокна.

Ш. Исследование процессов крашения водорастворимыми красителями в присутствии комплексонов и катионов металлов

Комплексоны (мочевина, ЭДТА, трилон Б и ОЭДФ) – полиидентатные соединения, по отношению к металлам как к активным центрам сорбции могут обеспечить наличие лигандов, способных взаимодействовать как с волокном, так и с красителем (гл. 3.1). Предварительная обработка комплексонами хлопчатобумажной ткани, в частности мочевиной и трилоном Б, позволяет повысить результативность одновременного крашения с солями металлов при на 45-50%, при этом устойчивость окраски к стиркам повышается на 2-3 балла (с 3/1/1 до 5/3/4), к сухому трению – на 1 балл (с 4/4 до 5/5). Анализ влияния природы металла на крашиваемость хлопка прямыми красителями в присутствии комплексонов выявил, что повышению крашиваемости способствуют металлы с наименьшим или, наоборот, наибольшим числом электронов на 3d-орбитали, такие как VO^{+2} или Cu^{+2} (3 или 10 электронов соответственно). Следует отметить, что разработанная технология может частично решить проблему закрепления окраски прямых красителей на волокне и, соответственно, может быть более экологически безопасной, поскольку снижаются выбросы незафиксированного красителя не только в процессе промывки, но и во время эксплуатации.

Анализ структуры строения комплексонов, имеющих гидроксильные и карбоксильные функциональные группы, позволяет выдвинуть предположение, что возможно образование простых и сложных эфирных связей с ОН-группами целлюлозного волокна с последующей модификацией надмолекулярной структуры, сопровождающейся межмолекулярной сшивкой макромолекул, т.е. целлюлозное волокно приобретает трехмерную сшитую структуру, в которой ионы металлов выступают в роли дополнительных центров сорбции, прочно удерживающих краситель. Такая система может оказывать устойчивость к сминающей нагрузке. Показано, что относительный суммарный угол раскрытия (*ОСУР*) увеличивается на 30-80% в следующем порядке: прямой оранжевый 2Ж светопрочный: трилон Б (80%) > ОЭДФ (35%) > ЭДТА (30%); прямой синий светопрочный: ОЭДФ (60%) > трилон Б (45%) > ЭДТА (30%) (гл. 3.2). Таким образом, введение в красильную ванну комплексона и, в как показано в дальнейшем, ПК приводит к получению дополнительного эффекта устойчивости к смятию, традиционно получаемого в процессе отдельной операции заключительной отделки.

Поскольку ПК имеет полидентатные или полиосновные свойства, то на примере экологически безопасной лимонной кислоты (ЛК) показано положительное влияние этой природной кислоты на процессы крашения хлопчатобумажной ткани (гл. 3.3). Установлено, что окрашиваемость прямыми красителями повышается на 10-30%, а прочность получаемой окраски возрастает на 1-2 балла.

Для определения закономерностей влияния комплексообразующих систем на целлюлозосодержащие волокнообразующие полимеры в процессах крашения использовались «родственные» аналоги хлопковых волокон – гидратцеллюлозные, вискозное волокно, более рыхлое по структуре, более гидрофильное, с пониженной степенью кристалличности (70% у хлопка, 30% у вискозного волокна) и полимеризации (с 10000-12000 до 300-600) и более доступное для химических реагентов. Для полноты этерификации в качестве катализатора использовался дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 . Оценка степени деструкции обработанной ткани из вискозного волокна системой ЛК-катион переходного металла показала упрочнение примерно в 3 раза, что подтверждает выдвинутое предположение образования трехмерной конформационной пространственной структуры целлюлозы.

Ситуационный анализ пятифакторный эксперимента (гл. 3.4) позволил выделить наиболее перспективные рецептуры и технологические режимы крашения хлопчатобумажной бязи прямыми красителями в присутствии системы комплексон-металл по двухстадийной технологии крашения с предварительной обработкой комплексоном: введение в красильную ванну комплексона (мочевины/трилона Б) и катиона Co^{2+} позволяет увеличить окрашиваемость в 3-5 раз по сравнению с эталоном и повысить устойчивость окраски на 0,5-1 балл.

В случае активных красителей использовался одностадийный термофиксационный способ. Выявлено, что введение комплексонов, помимо повышения окрашиваемости и физико-механической прочности, эффективно для получения мягкого, эластичного и наполненного грифа, обеспечивающего устойчивость текстильного материала из природной целлюлозы к сминающей нагрузке.

IV. Исследование влияния поликарбонновых кислот в процессах крашения целлюлозных волокон прямыми красителями

В гл. 4.1 показана разработка технологии крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии ПК с использованием фосфорсодержащих катализаторов. Привлекательность ПК из ряда природных (лимонная, яблочная, щавелевая и др.) заключается в дешевизне, доступности, повышенной бактерицидности, отсутствии формальдегида при использовании в малосминаемой отделке целлюлозосодержащих волокон. Известно, что при отделке отбеленного ассортимента возможно пожелтение ткани, которое можно избежать при совмещении с процессом крашения.

Осуществлена разработка совмещенной одностадийной технологии крашения и малосминаемой отделки хлопчатобумажной или льняной ткани, позволяющей снизить расходы на химические реагенты, трудозатраты, энергию и водопотребление. Отмечена перспективность, целесообразность и эргономичность непрерывного термофиксационного способа, который может осуществляться на соответствующем оборудовании непрерывного действия, т.к. ассортимент текстильных материалов, выпускаемый с показателем устойчивости к смятию, практически всегда осуществляется по непрерывным технологиям. Преимущество термофиксационного способа заключается в том, что реакция этерифицирования гидроксильных групп целлюлозы проходит при температурах выше 100°C. Поэтому предложена следующая схема крашения в присутствии ПК: плюсование технологическим раствором → отжим → термообработка (130°C, 5 мин) → промывка и сушка. Следует отметить, что такая схема термофиксационного способа целесообразна для всех классов водорастворимых красителей, в том числе и для прямых красителей.

Анализ крашиваемости показал в условиях непрерывного термофиксационного способа показывает преимущество перед периодическим: интенсивность окраски прямыми красителями при наличии щавелевой кислоты возрастает до 50-110% и при наличии лимонной кислоты – до 40-85%.

В гл. 4.2 обоснован выбор катализаторов этерификации целлюлозы, в качестве которых использовались неорганические кислые соли: NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, pH которых колеблется в районе 3,5-4,8. Предложено повысить температуру крашения до 180°C в течение 3 минут. Технологический режим крашения заключался в следующем: пропитка в красильном растворе, содержащем краситель, мочевины, ПК:катализатор в соотношении 1:1 → сильный отжим (80-90%) без промежуточной сушки → термофиксация. Установлено, что в присутствии сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно достичь максимально возможной крашиваемости (на 60-350%) с повышением малосминаемости на 15-30%, которая сопровождается небольшим повышением жесткости ткани в 1,1-1,2 раза и более высокой стойкостью окраски к стиркам на 1-2 балла.

Проведена разработка технологических режимов на основании пятифакторного эксперимента и сравнений расчетных данных с экспериментальными (гл. 4.3). В большинстве случаев наблюдается мягкий гриф, что подтверждает выдвинутое предположение о поперечной «сшивке» макромолекул целлюлозы эфирными «мостиками», которая дает упруго-эластичную систему, способную восстанавли-

ливать форму после снятия нагрузки. Сравнение с действием комплексонов (п. 3.4) показывает преимущество классических многоосновных кислот, поскольку почти в 1,5 раза возрастает малосминаемость хлопчатобумажной ткани, и это может указывать на большее число образующихся поперечных «сшивающих» связей в структуре целлюлозы.

На базе разработанных технологических режимов достигнут ряд показателей: повышение окрашиваемости на 50-460%, малосминаемости на 20-40% с колебаниями показателя жесткости в зависимости от вида ПК и катализатора этерификации (гл. 4.4).

Предполагаемая «сшивка» макромолекул целлюлозы под действием ПК, очевидно, должна сопровождаться увеличением молекулярной массы, а, следовательно, и повышением прочности волокна. Чтобы обосновать выдвинутое предположение, проведена оценка степени разрушения модели целлюлозного волокна – гидратцеллюлозного (вискозного). Установлено, что неокрашенное вискозное волокно после обработки в растворе NaOH (10%) теряет приблизительно 17% от своей массы, а эталонный окрашенный образец – 21-24%. Таким образом, можно отметить, что процесс крашения сам по себе является деструктивным для структуры гидратцеллюлозного волокна.

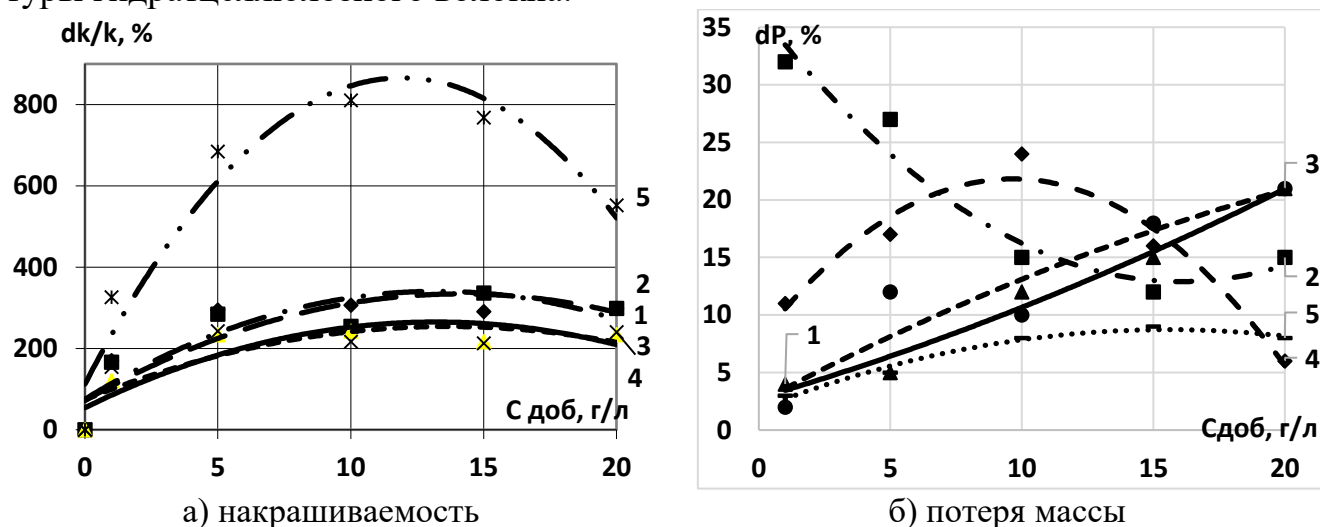


Рис. 6 Влияние поликарбоновых кислот на параметры вискозной ткани, окрашенной прямым зелёным светопрочным (катализатор - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

1 – винная кислота; 2 – яблочная кислота; 3 – лимонная кислота;
4 – виноградная кислота; 5 – янтарная кислота

Упрочнение гидратцеллюлозы наиболее выражено в случаях участия винной, янтарной и лимонной кислот в процессе крашения, что, очевидно, подтверждается межмолекулярной «сшивкой» путем этерификации целлюлозы (рис. 6). Сопоставление результатов потери массы вискозного волокна и данных разрывной нагрузки позволяют подтвердить упрочнение структуры волокна за счет «сшивки» эфирными мостиками макромолекул целлюлозы.

В работе рассматривалось еще одно целлюлозосодержащее волокно – льняное, обладающее уникальными гигиеническими свойствами, имеющее стратегическую значимость для России, но текстильные изделия из него быстро и легко мнутся. В данной работе поставлена цель придать льну малосминаемые свойства, не изменяя состав ткани, и что особенно важно, препаратами, не содержащими

формальдегид, загрязняющий окружающую среду (гл. 4.5). Введение ПК позволило увеличить интенсивность окраски льна прямыми красителями на 15-210%, устойчивость к сминанию на 10-50%, причем оптимальной областью введения добавок многоосновных кислот можно считать 1-5 г/л, а эффективными катализаторами – NaH_2PO_4 (49%) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (43%). Установлено, что, чем выше основность кислоты, тем насыщеннее окраска и повышается вероятность придания текстильному материалу малосминаемых свойств. Устойчивость окраски к стиркам, трению повышается на 0,5-1 балл. Повышается разрывная нагрузка в 1,1-1,6 раза.

При крашении льна активными красителями термификационным способом в присутствии системы ПК-катализатор в ряде случаев достигается повышение крашиваемости на 10-530%, малосминаемости на 10-60%, разрывной нагрузки на 12-50% с 5-тибалльной прочностью окраски к стиркам.

Оценка жесткости льняной ткани показала более значительное повышение показателя по сравнению с хлопчатобумажной тканью. Это связано с тем, что повышение жесткости ткани происходит в результате «сшивки» поперечных сдвигов поверхностных слоев элементарных льняных волокон, которые образуются в производственных процессах с момента снятия стебля льна. Кроме того, существует особенность льняного волокна, связанная с большей толщиной наружных стенок, затрудняющих диффузию реагентов, т.е. основная часть ПК задерживается в поверхностных слоях, «сшивая» трещины и заломы и усиливая тем самым жесткость материала.

Влияние смесей ПК исследовалось в гл. 4.6, поскольку поставлена задача изучить возможность эффективности действия совместного влияния разных ПК на модификацию целлюлозы. Установлено, что двойные смеси ПК способствуют повышению, в первую очередь, устойчивости к смятию и изменению грифа. Введение трёхосновной ЛК позволяет обеспечить повышенный эффект в паре с другой кислотой, а также при достаточно высокой жесткости льняной ткани происходит повышение устойчивости к смятию. Обнаружено, что в процессах крашения в присутствии ПК определённую роль играет размер молекул красителя, которое оказывает влияние на исследуемые параметры: например, более длинные молекулы прямого голубого светопрочного эффективны для достижения высоких показателей крашиваемости и малосминаемости по сравнению с компактными молекулами прямого алого. Таким образом предполагается стехиометрическая «совместимость» волокна и красителя на молекулярном уровне.

Исследование действия двухосновных ПК (ДПК) янтарной, малеиновой и адипиновой кислот проводилось в гл. 4.7. Установлено, что интенсивность получаемой окраски возрастает на 40-180%. С точки зрения строения красителя обнаружено следующее: наличие группы NH-CO-NH в структуре прямого желтого К светопрочного влияет на копланарность молекулы, которая становится неплоской, разворачивая относительно друг друга ароматические кольца (нафтольные и бензольные производные). Очевидно, стехиометрическая объемность молекулы красителя с точки зрения взаимодействия с этерифицирующей системой ДПК-катализатор определяет эффективность крашиваемости, поскольку возрастает вероятность образования сложных комплексов, более насыщенных по цвету. Введение ДПК в красильную ванну прямых красителей позволяет повысить ма-

лосминаемость на 10-50%, жесткость на 5-110%, увеличение разрывной нагрузки в 2-4 раза.

Введение в красильную ванну непредельных ПК (НПК): малеиновая и акриловая кислот, малеиновый ангидрида (гл. 4.8) показало, что наряду с повышением окрашиваемости льна активными красителями на 40-170% прослеживается увеличение чистоты цвета на 30-65%, возрастает малосминаемость на 10-25%, жесткость – на 20-75% с одновременным снижением прочности льняного волокна на 5-40%. Очевидно, по сравнению с насыщенными ПК НПК оказывают деструктивное действие на целлюлозу льна, т.е. возможный процесс полимеризации НПК разрушает внутреннюю структуру волокна и тем самым не позволяет получить стабильную и прочную 3D-пространственную структуру, которая может образовываться в результате этерификации целлюлозы насыщенными ПК.

Анализ степени модификации хлопковой целлюлозы под воздействием ПК (гл. 4.9) путем определения содержания функциональных групп – карбоксильных и альдегидных показал, что в процессе крашения происходит изменение целлюлозы, связанное с увеличением числа в незначительной степени альдегидных групп, а карбоксильных групп – в 2,2-2,6 раза по сравнению с подготовленной отбеленной тканью.

Снижение числа альдегидных на 15-60% и повышение наличия карбоксильных групп на 95-200% на хлопковой целлюлозе при введении ПК подтверждает, что ПК этерифицируют гидроксильные -ОН группы, кроме того, появление «свободных» карбоксильных групп свидетельствует, что не все эти группы участвуют в этерификации целлюлозы и могут выступать в качестве дополнительных центров сорбции. Анализ обобщенных свойств показал, что максимального содержания карбоксильных групп на волокне можно достичь при крашении красителем с молекулярной массой 750-800 Да и ПК с 2-4-мя карбоновыми группами (рис. 7).

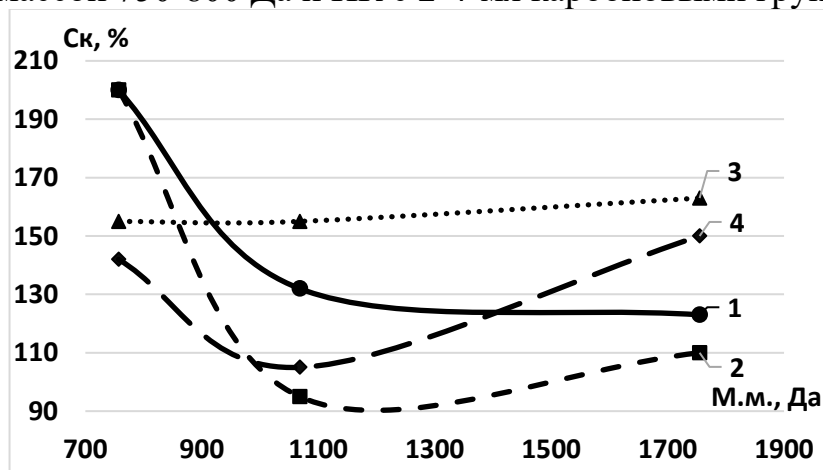


Рис. 7 Влияние молекулярной массы красителей на содержание карбоксильных групп хлопковой целлюлозы
1 – ЩК; 2 – ВгК; 3 – ЛК; 4 – ЭДТА

Преимущество копланарных длинных цепочек азокрасителей лежит в совместимости с линейной макромолекулой целлюлозы и в отсутствии препятствий «сшивке», что стимулирует получение эффекта малосминаемости и упрочнению окраски. Можно предположить, что для увеличения малосминаемого эффекта необходимо оптимальное число карбоксильных групп, причем достаточно корот-

кие эфирные мостики могут обеспечивать повышенную жесткость, а длинные – мягкий и эластичный гриф с возможным сохранением механической прочности целлюлозного волокна.

Экологический аспект внесения ПК в красильную ванну изучен в гл. 4.10. Внесение ПК исключает токсичный формальдегид на текстильном материале и в выбросах на производстве и при эксплуатации в окружающей среде. Установлено из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 30% независимо от содержания в исходной красильной ванне. Таким образом определена сорбционная емкость целлюлозного волокна по отношению к ПК, содержание которого нецелесообразно увеличивать больше 3-5 г/л. Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют стандарты, устанавливающие допустимое количественное содержание кислот на тканях. Согласно стандарту Экотекс-100 рН текстильных материалов детского ассортимента и прямого контакта с кожей должно находиться в пределах 4,0-7,5, в остальных случаях – 4,0-9,0 единиц рН. В целом, попадание ПК в стоки не превышает санитарные нормы содержания, и тем самым предлагаемая технология является экологически безопасной.

V. Процессы комплексообразования в крашении текстильных материалов природными красителями

В гл. 5.1 представлена разработка технологии крашения льна природными красителями в присутствии катионов s-, p- и d-металлов. Необходимость такой работы заключается в замене традиционно используемого токсичного и канцерогенных ионов хрома на более безопасные для окружающей среды металлы, способствующие повышению прочностных параметров окраски к внешним воздействиям. Установлено, что катионы s- и p-металлов не влияют на цвет исходной окраски. В случае катионов d-металлов происходит колебание изменение цветового тона получаемой окраски, в частности, экстрактом коры дуба *Quercus*. Для получения более насыщенных цветов можно вводить в красильную ванну соли ванадия, железа и меди в пределах концентрации от 5 до 10 г/л. Поскольку природные красители часто используются для тонировки исторических тканей, и приходится использовать в том числе и синтетические красители. Выявлена совместимость синтетических прямых красителей с экстрактом коры дуба в равных соотношениях, причем с сохранением цветового тона. Это объясняется тем, что экстремумы отражения окраски прямым зеленым светопрочным сохраняются (510 и 620 нм) независимо от наличия или отсутствия экстракта коры дуба. Кроме того, с увеличением концентрации катионов металла происходит углубление цвета, при этом наиболее существенное увеличение интенсивности окраски происходит в присутствии солей металлов в количестве 7г/л для экстракта коры дуба, и 10 г/л для экстракта шалфея *Salvia*. Присутствие в красильной ванне катионов различных металлов приводит к упрочнению окраски до 5 баллов окраски, получаемой природными красителями и до 4 баллов в случае крашения смеси природных красителей с прямым зеленым светопрочным.

Структура фрагментов природных красителей обладает большим количеством мета- и орто-бензохиноновых остатков или карбонильных групп (гиперицин зверобоя продырявленного *Herba Hyperici* (трава и цветы), димер катехолина

коры дуба *Quercus* и шелухи лука репчатого *Allium cépa*, карбинольная форма берберина ягод барбариса *Bérberis* и куркумы *Cúrcuma* (корневища и стебли)). По этой причине в гл. 5.2 рассматривался ряд восстановителей, оказывающих воздействие на эти группы, т.е. производилась разработка технологии крашения по методике, аналогичной кубовым красителям: происходит восстановление части природных красителей, которое переводит их в растворимое состояние – лейкосоединение, которое обеспечивает повышение диффузии красителей в волокно. Далее проводится окисление, или перевод в исходное состояние, природного красителя в состояние пигмента, размеры которого уже не позволяют десорбироваться из льняного волокна. Сравнение полученных окрасок по одновременной технологии обработки солями металлов и восстановителями в процессе крашения природными красителями позволяет отметить эффективность действия агентов в области 0,1-1% от массы волокна в присутствии восстановителя боргидрида натрия / цемессола / соли меди / соли цинка. Установлено, что введение восстановителей в отличие от солей металлов, максимально сохраняет исходный цвет природного красителя на тканях.

Основное условие восстановления карбонильных групп красителя – это превосходство потенциала восстановителя перед лейкопотенциалом красителя при определенных температуре и рН процесса крашения (рН взято условно нейтральным, поскольку из традиционной рецептуры изъята кальцинированная сода в связи с ее разрушительным действием на окрашенные пигменты). В ходе серии экспериментов предложены рекомендации по применению беспротравной технологии при температуре 40-60°C 20-30 мин с использованием цемессола, гидросульфита натрия и дитионита натрия.

Анализ кинетики показал условную равновесность процесса крашения природными красителями в присутствии агентов различной природы, т.к. после 40 мин крашения прослеживается достижение насыщения красителем льняного волокна. На примере куркумы установлено, что наиболее быстрая диффузия происходит в случае использования серноокислого цинка ($0,1 \times 10^{-10}$ см²/с), наиболее медленная – при наличии боргидрида натрия ($5,56 \times 10^{-10}$ см²/с).

Распределение сродства можно ранжировать в ряду по мере уменьшения: $\text{CuSO}_4 > \text{ZnSO}_4 > \text{NaBH}_4 > \text{NaHSO}_3$. Сопоставление ряда сродства с диффузионными показателями ($\text{ZnSO}_4 < \text{CuSO}_4 < \text{NaHSO}_3 < \text{NaBH}_4$) позволяет сделать вывод, что наибольшим сродством куркума обладает в присутствии сульфатов цинка и меди, которые же и ускоряет диффузию куркумы в субстрат льняного волокна, и тем самым увеличивая риск неровноты окраски.

Крашение природными красителями по беспротравному способу способствует механическому упрочнению льняного волокна, ещё больше повышает этот показатель введение дитионита натрия, причем в значительной степени в случае коры крушины, ягод барбариса и шелухи лука. Предполагается, что происходит модификация волокна в условиях системы краситель - восстановитель, создающая дополнительные межмолекулярные связи и упрочняющее волокно в целом. Прочность получаемых окрасок повышается независимо от вида соли и восстановителей с 2/3/3 (3/3/4) на 1-2 балла к стиркам и с 3/3 (3/4) на 2 балла к сухому трению.

Для разработки беспротравной технологии натурального шелка помимо вышеуказанных природных красителей использовались кора крушины *Frangula*, трава щавеля конского *Rúmx confértus*, ферментированные листья чая *Caméllia sínénsis*, трава крапивы *Urtica* (гл 5.3). Для сравнения получены образцы окраски природными красителями при участии катионов Cu^{2+} . Из используемых природных красителей для получения достаточно «чистых» цветов можно рекомендовать шелуху лука, зеленый чай, куркуму и крушину для крашения шелка.

Можно предположить, что молекулы красителя с копланарным строением, подобно линейному строению целлюлозы или фиброина стехиометрически совместимы с волокном. К ним можно отнести ряд каратиноидов, флаваноидов, антрахиноидов и др.

Особенностью беспротравной рецептуры крашения является низкое содержание щелочного агента (кальцинированная сода и олеиновое мыло) из-за деструктивного действия на фиброин.

Таблица 1 – Сравнение колористических характеристик шелковых образцов, окрашенных природными красителями с протравами и природными красителями с восстановителями

Сырье	Cu^{2+}			Восстановитель			
	L^*	C^*	h^*	Реагент	L^*	C^*	h^*
Кора дуба	70,2	19,62	67,17	Гидросульфит натрия	82,24	7,03	28,77
Кора крушины	65,02	57,34	82,80	Гидросульфит натрия	59,51	49,58	68,87
Конский щавель	72,04	19,79	78,65	Дигидроокверцетин	81,68	14,18	80,17
Шелуха лука	67,61	28,48	60,26	Дитионит натрия	76,45	24,95	74,36
Куркума	85,01	46,61	103,37	Дитионит натрия	82,89	15,16	33,72

Оценка колористических параметров (светлота L^* , насыщенность C^* и цветовой тон h^*) показала, что насыщенность и цветовой тон шелковых тканей, окрашенных с восстановителями, несколько ниже, чем у образцов, окрашенных с катионами Cu^{2+} (табл. 1). Введение Cu^{2+} и восстановителей в целом способствует упрочнению получаемой окраски натурального шелка природными красителями.

Исследовалось влияние различных агентов на физико-химические процессы крашения льна природными красителями (гл. 5.4) в присутствии редокс-систем (дегидроокверцетин, гидросульфит натрия и антрахинон) и металлосодержащих солей (Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}). Рассматривалась возможность использования сырья не только из тех растений, который произрастают в условиях средней полосы (дуб, ель *Picea*, шалфей, зверобой продырявленный, вахта трехлистная *Menyanthes*, барбарис и крушина), но и в более жарком климате, (куркума, гибискус *Hibiscus*, клитория *Clitoria* и чили *Capsicum frutescens*).

Исследование спектров поглощения в видимой части излучения показало взаимодействие между красителем и целлюлозой, усиливающееся в присутствии добавок, в первую очередь, металлосодержащих. На основании спектров определены величины сродства красителя к волокну и энергия связи (табл. 2).

Таблица 2 – Термодинамические параметры крашения целлофановой пленки природными красителями

№	Краситель	Протрава	$-\Delta\mu^{0*}$,	λ_{max} , нм	$E_{\text{св}}$, кДж/моль
---	-----------	----------	---------------------	-----------------------------	----------------------------

			кДж/моль		р-п*	п-п*
1	Гибискус	-	-	531	29,4	-
2		Fe ²⁺	21	536	24,7	5,3
3		Кверцетин	42	541	25,9	3,9
4	Дуб	-	-	335	72,5	-
5		Fe ²⁺	137	346	65,7	9,1
6		Антрахинон	43	337	70,7	2,5
7	Шалфей	-	-	342	60,9	-
8		Cu ²⁺	-	342	60,9	0
9		Кверцетин	-	342	60,9	0
10	Крушина	-	-	350	25	-
11		Al ³⁺	542	415	15,8	38,7
12		NaHSO ₃	115	362	18,6	6,9

* - «р-п» и «п-п» – сравнение спектров поглощения окрашенных раствора и пленки в присутствии протравных агентов соответственно относительно пленки, окрашенной без указанных агентов

Таблица 3 – Сводные данные по применению протравных агентов в крашении льна природными красителями по показателю чистоты цвета получаемой окраски (максимальный показатель С, %)

Группа гаммы цветов	Краситель	эталон	Металлосодержащий агент				Редокс-агент		
			Al ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Дигидрокверцетин	Антрахинон	NaHSO ₃
коричневые	Кора дуба	19	24	30	22	29	21	13	9
	Кора ели	14	12	26	10	13	13	15	9
желтые	Куркума	51	70	93	61	74	68	73	69
	Шалфей	7	10	62	10	10	15	11	16
«цветные»	Цветы клитории	18	25	25	22	20	27	30	21
	Цветы гибискуса	43	53	47	57	41	49	40	47
	Ягоды барбариса	9	12	12	11	13	14	13	16
	Чили	18	16	19	13	11	9	8	8
	Крушина	57	71	67	66	66	76	78	80
зеленые	Зверобой	14	12	55	12	12	14	60	14
	Вахта трехлистная	4	5	18	8	8	10	10	9

Отмечена эффективность соли Cu (II) среди металлосодержащих добавок, что, связано с достаточно активной комплексообразующей способностью меди, имеющей координационное число 4 и более. В большинстве случаев обеспечивает повышение чистоты цвета дигидрокверцетин (табл. 3), что, по-видимому, связано с его «родственным» строением: он относится к флавонолам и широко распространен в природе, легко вступает в реакции с хиноновыми соединениями, которые присутствуют в природных красителях. Определено, что оптимальное содержание редокс-систем в красильной ванне, составляет 0,1-1% от массы волокна.

Введение металлосодержащих/редокс-агентов может существенно повысить устойчивость окраски к стиркам.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что оптимальное введение катионов металлов при крашении водорастворимыми красителями природных волокон в оптимальных условиях приводит к повышению колористических показателей, прочности окраски к эксплуатационным условиям. Обосновано использование различных металлов, позволяющих исключить уровень опасности традиционных протравных технологий, использующих токсичный хром. Показана взаимосвязь между электронным строением металлосодержащих комплексов красителей с колористическими и прочностными показателями получаемых окрасок, на основании чего разработана технология крашения в присутствии катионов металлов.
2. На основании экспериментальных физико-химических исследований на базе спектральных, атомно-абсорбционной спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрического анализа, рентгеноструктурного анализа и микроскопии установлено образование сложных комплексов между красителем, катионом металла и волокном, оказывающих влияние на скорость диффузии и сродство красителя к волокну. Теоретически обосновано образование комплекса типа «сэндвич»: катион металла как активный центр сорбции волокна с одной стороны связан с красителем, а с другой – химическими связями с волокном, т.е. катион металла выполняет роль «мостика» между линейными макромолекулами волокнообразующего полимера (целлюлоза, фиброин), что приводит к упрочнению целлюлозного и шелкового волокна и повышению его степени кристалличности.
3. Экспериментально установлено, что введение катионов s-, p-, d- и f-металлов в процесс крашения приводит не только к упрочнению шерстяного волокна, но и к существенному (в разы) повышению яркости получаемой окраски в отличие от традиционной технологии использования хромовых солей. Это связано с тем, что образуемые комплексы с металлами и волокном влияют на конформацию полимера, теряют копланарность, что в свою очередь влияет на оптические свойства получаемой окраски, которая взаимодействует с падающим светом, что доказано компьютерным моделированием. Методами микроскопии (атомно-силовая, световая и электронная) показано, что образующиеся комплексы имеют наноразмеры (примерно $1500 \times 40 \times 250$ нм) и в виде кристаллов удерживаются на волокне. Введение металла «тушит» разрушающее действие света, стабилизирует состояние красителя и повышает светостойкость окраски на 1-1,5 балла.
4. Выявлено «сшивающее» влияние ионов металлов на реологические свойства печатной краски, при этом они не разрушают структурированность загустителя, т.к. сохраняются тиксотропные способности печатной краски с возрастающими колористическими показателями и с одновременным сохранением оптимальных параметров печати.
5. Экспериментально показано, что введенные в красильную ванну комплексоны, как и катионы металлов, могут связывать молекулы красителя и целлюлозное волокно в оптически более яркие и прочные к внешним воздействиям по срав-

нению с исходным красителем 3D-комплексы некопланарного строения, что улучшает колористические характеристики окрашенных тканей. Увеличивающиеся размеры комплексов позволяют стехиометрически удерживать молекулу красителя и тем самым обеспечить прочность окраски в условиях эксплуатации. Кроме того, доказано приобретение ткани повышенной стойкости к сминанию и изменению тактильных свойств, т.е. происходит многофункциональное воздействие в процессе отделки целлюлозных текстильных материалов.

6. Экспериментально показано, что введение в красильную ванну поликарбоновых кислот (ПК) в оптимальных концентрациях обеспечивают совмещенную одностадийную технологию крашения и несминаемой отделки, исключая токсичный формальдегид, одновременно с улучшением колористических показателей готовых изделий из природных волокон в присутствии разработанных катализаторов, с участием которых происходит образование эфирных межмолекулярных «мостиков» между соседними макромолекулами волокна с одновременным его упрочнением в отличие от значительных потерей в традиционной малосминаемой отделке N-метилольными соединениями.
7. Предложена термофиксационная технология совмещенного крашения с малосминаемой отделкой с участием ПК, которая обеспечивает придание хлопковой и льняной целлюлозе малосминаемость с сохранением свойств волокна: гигроскопичности, гигиеничности, воздухопроницаемости и пр. Доказано, что эластичный мягкий гриф способствует повышенной устойчивости к смятию с сохранением мягкости ткани. Обоснована зависимость тактильных свойств ткани от строения целлюлозосодержащего волокна, точнее от наружных слоев элементарного волокна: более тонкие стенки хлопка обеспечивают мягкий эластичный гриф, а более толстые стенки льна – повышенную жесткость и прочность за счет целостности срединных пластинок и сшивки наружных стенок.
8. Впервые теоретически и экспериментально установлены закономерности влияния размеров красителя на показатели крашиваемости и малосминаемости, полученной в присутствии ПК. При этом размеры молекула копланарного и линейного по строению красителя должна обладать возможно бóльшим количеством азогрупп и набором функциональных групп для образования с ПК комплексов, более ярких по цвету, что связано приобретением некопланарного строения.
9. Экспериментально обоснована взаимосвязь между исследуемыми показателями готового текстильного материала: с увеличением размеров молекулы и наличия групп -ОН и -СООН ПК повышается крашиваемость и уменьшается эффективность влияния на малосминаемость и наоборот. Малосминаемости способствуют ПК с более коротким строением молекулы, т.е. должны образовываться достаточно короткие межмолекулярные сложноэфирные «мостики». Установлено, что непредельные ПК (НПК) способствуют, как и предельные, повышению крашиваемости, малосминаемости и наполненному грифу, но при этом снижают прочность целлюлозного волокна.
10. Современными физико-химическими методами доказано, что под действием ПК и других участников процесса крашения происходит модификация целлю-

лозы, сопровождающаяся уменьшением альдегидных групп и повышением карбоксильных групп что, по-видимому, связано с наличием свободных функциональных групп ПК. Наличие этих свободных -COOH групп может являться дополнительными центрами сложноэфирных связей и сорбции для красителей. Также установлено, что независимо от содержания в красильной ванне в процессе модификации целлюлозы участвует до 30% от содержания в красильной ванне ПК

11. Разработана эффективная технология крашения текстильных материалов природными красителями с введением катионов металлов с координационным числом не менее 2, которые способствуют упрочнению окраски за счет создания дополнительных центров сорбции и выступают в качестве «мостиков» между волокном и красителем, обеспечивающих экологичность процесса и готовой продукции. Показана совместимость природных красителей с синтетическими с получением высоких колористических и прочностных параметров, что необходимо для процессов тонировки текстильных материалов, например, в рамках реставрации тканей.
12. Разработана беспротравная технология крашения природными красителями льна и натурального шелка в присутствии различных редокс-систем, обеспечивающая получение достаточно ярких окрасок с сохранением естественного цветового тона. Показано, что предлагаемая технология крашения природными красителями может гарантированно обеспечить прочную окраску видами природных красителей с вытянутыми копланарным строением (каратиноиды, антрахиноиды, флаваноиды и т.п.).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, входящие в перечень ВАК

1. *Третьякова А.Е.* Влияние ионов металлов на процессы крашения хлопчатобумажных тканей прямыми и активными красителями / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Химическая промышленность. – 1999. – №10. – с.613-614
2. *Третьякова А.Е.* Применение ионов металлов в процессах печатания целлюлозных текстильных материалов активными красителями / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2001. – №6. – с.24-25
3. *Третьякова А.Е.* Применение ионов металлов в процессах печатания целлюлозных текстильных материалов / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2002. – №8. – с.30-31
4. *Третьякова А.Е.* Компьютерное моделирование воздействия ионов кобальта на спектральные свойства молекул красителей в водных растворах / В.А. Ракитина, А.Е. Третьякова, И.А. Абронин, В.В. Сафонов // Химические волокна. – 2003. – № 6. – с. 53
5. *Третьякова А.Е.* Computer modeling of the effect of cobalt ions on the spectral properties of dye molecules in aqueous solutions / V.A. Rakitina, A.E. Tret'yakova, I.A. Abronin, V.V. Safonov // Fibre Chemistry. – 2003. – Т. 35. – №6. – с. 475-478
6. *Третьякова А.Е.* Совмещение бесформальдегидной малосминаемой отделки и крашения целлюлозных волокон прямыми красителями / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, А.В. Авдеев, А.В. Рудинская // Текстильная промышленность. – 2005. – №1-2. – с.41-43

7. *Третьякова А.Е.* Влияние комплексообразующих соединений в процессах крашения х/б тканей водорастворимыми красителями / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, А.В. Авдеев // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2005. – №1. – с.62-65
8. *Третьякова А.Е.* Исследование влияния солей переходных металлов на качество печати активными красителями хлопчатобумажной ткани / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, Е.В. Красильникова // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2007. – №2. – с.61-63
9. *Третьякова А.Е.* Разработка экологичной технологии крашения полиэфирных тканей в среде сверхкритического диоксида углерода / Чесноков Г.Р., Сафонов В.В., А.Е. Третьякова, Фомкин А.А. // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2009. – №6. – с.56-61
10. *Третьякова А.Е.* Влияние катионов d-металлов на интенсивность окраски в росписи натурального шелка / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2009. – №4. – с.59-62
11. *Третьякова А.Е.* Совершенствование технологии художественной росписи текстильных материалов в присутствии металлосодержащих соединений / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №1. – с.55-59
12. *Третьякова А.Е.* Исследование процессов крашения натурального шелка прямыми красителями в присутствии катионов редкоземельных элементов / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №3. – с.43-45
13. *Третьякова А.Е.* Модификация полиэфирного волокна в процессе крашения с использованием комплексообразующих соединений элементов / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №6. – с.34-37
14. *Третьякова А.Е.* Роль катионов переходных металлов в процессах крашения тканей из синтетических волокон / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Химические волокна. – 2010. – № 4. – с. 58-59
15. *Третьякова А.Е.* The role of transition metal cations in dyeing of fabrics made from synthetic fibres / N.N. Pochehovskaya, A.E. Tret'yakova, V.V. Safonov // Fibre Chemistry. – 2011. – Т. 42. – №4. – с. 259-260
16. *Третьякова А.Е.* Combined Dyeing Technology for Formaldehydefree and Low Shrinkable Fibnishing of Linen and Silk Fabrics / A.E. Tret'yakova, V.V. Safonov // Proceedings of higher education institutions «Textile industry technology», scientific and technical journal. - Ivanovo, ISTA: – 2011. – №7. – с.92-95
17. *Третьякова А.Е.* Исследование процессов крашения полиуретановых волокон красителями различных классов / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, А.Ю. Юсина // Химические волокна. – 2012. – № 5. – с. 24-27
18. *Третьякова А.Е.* Study of processes of dyeing polyurethane fibres by various classes of dyes / A.E. Tret'yakova, V.V. Safonov, A.Y. Yusina // Fibre Chemistry. – 2013. – Т. 44. – №5. – с. 284-287

19. *Третьякова А.Е.* Совмещенная технология крашения в бесформальдегидной и малоусадочной отделке льняных и шелковых тканей / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2012. – №7. – с.92-95
20. *Третьякова А.Е.* Синергетический эффект в процессах малосминаемой отделки льна в присутствии поликарбоновых кислот / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, Е.В. Молчанова // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2013. – №5. – с.56-60
21. *Третьякова А.Е.* Спектрофотометрический способ оценки колористических свойств декоративных материалов в процессе их нанесения / Н.Н. Фурман, В.В. Вакор, А.Е. Третьякова, Сафонов В.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – №12. – с.16-19
22. *Третьякова А.Е.* Спектрофотометрический метод оценки характера разрушения адгезионного соединения полимерных связующих / Н.Н. Фурман, В.В. Вакор, А.Е. Третьякова, Сафонов В.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – №4. – с.50-52
23. *Третьякова А.Е.* Применение наночастиц серебра в биоцидной отделке текстильных материалов / А.С. Торшин, В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2014. – №2. – с.79-83
24. *Третьякова А.Е.* Текстильные материалы с наночастицами висмута для защиты от воздействия СВЧ-излучения / А.С. Торшин, В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.39. – №8 – с.124-126
25. *Третьякова А.Е.* Исследование реологических показателей печатных композиций на основе загустителей различной природы оптимальных для трафаретной печати / Е.Э. Кузнецова, В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2014. – №1. – с.77-82
26. *Третьякова А.Е.* Получение и применение наночастиц металлов с целью придания защитных свойств текстильным материалам / А.С. Торшин, В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Дизайн и технологии. – 2014. – №42(84) – с. 49-55
27. *Третьякова А.Е.* Возможность применения инструментальных методов для контроля цвета ряда декоративных покрытий / Н.Н. Фурман, В.В. Вакор, А.Е. Третьякова, Сафонов В.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – №5. – с.30-34
28. *Третьякова А.Е.* Цифровые технологии для экспрессной колориметрической оценки окрашенных поверхностей / А.Е. Третьякова, Сафонов В.В., Труфанова О.Ю. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т.82. – №1. – с.41-44
29. *Третьякова А.Е.* Разработка текстильных материалов для защиты от воздействия СВЧ-излучения с применением наночастиц висмута / А.С. Торшин, В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Химические волокна. – 2015. – № 5. – с. 68-69
30. *Третьякова А.Е.* Подготовка специалистов в области реставрации в искусстве текстиля / В.В. Сафонов, Н.П. Бесчастнов, А.Е. Третьякова, М.Б. Дмитриева // Дизайн и технологии. – 2015. – №50 (92) – с. 107-111
31. *Третьякова А.Е.* Производство тканых полотен с применением наночастиц висмута для защиты от воздействия СВЧ-излучения / А.С. Торшин, В.В. Сафо-

- нов, А.Е. Третьякова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №1(361). – с.180-182
32. Третьякова А.Е. Исследование условий очистки сточных вод от водорастворимых красителей с помощью волокнообразующих полимеров / А.Е. Третьякова, Черногорцев Е.А., Сафонов В.В. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №2(362). – с.127-132
33. Третьякова А.Е. Модифицирование целлюлозного волокна комплексообразующими препаратами / А.Е. Третьякова, У.В. Ситникова, В.В. Сафонов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №2(362). – с.132-138
34. Третьякова А.Е. Роль поливалентных металлов в процессах сорбции целлюлозным волокном водорастворимых красителей / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Дизайн и технологии. – 2015. – №49 (91) – с. 53-57
35. Третьякова А.Е. Исследование влияния поликарбоновых кислот на состояние целлюлозосодержащих материалов / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №4(364). – с.76-81
36. Третьякова А.Е. Development of textile materials for protection from microwave radiation using bismuth nanopartiles / A.S. Torshin, A.E. Tret'yakova, V.V. Safonov, S.P. Gubin // Fibre Chemistry. – 2016. – Т. 47. – №5. – с. 403-404

Патент

Способ совмещенного крашения х/б тканей с малосминаемой безформальдегидной отделкой / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, А.В. Авдеев // Патент №2294415 зарегистрирован 27.02.2007 г.

Учебные пособия

1. Третьякова А.Е. Биопроцессы и комплексообразование в отделке текстильных материалов / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, И.М. Шкурихин // М.: РИО МГТУ, 2004. – 178 с.
2. Третьякова А.Е. Практикум по химической технологии текстильных материалов / В.В. Сафонов, Н.В. Журавлева, А.Е. Третьякова // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007. – 198 с.
3. Третьякова А.Е. Основы научных исследований / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007. – 32 с.
4. Третьякова А.Е. Практикум по химической технологии отделочного производства / В.В. Сафонов, Н.В. Журавлева, М.В. Коновалова, И.И. Меньшова, Е.В. Панкратова, О.Ю. Погожих, Н.П. Пузикова, М.В. Пыркова, С.Ф. Садова, А.Е. Третьякова, И.М. Шкурихин // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2008. – 595 с.
5. Третьякова А.Е. Химическая технология и дизайн текстильных материалов / В.В. Сафонов, И.И. Меньшова, Е.В. Панкратова, М.В. Пыркова, А.Е. Третьякова, И.М. Шкурихин // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2008. – 343 с.
6. Третьякова А.Е. Физическая химия крашения / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2009. – 72 с.

7. *Третьякова А.Е.* Цифровые технологии в печати текстильных материалов. Часть 1. Печатные чернила / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2010. – 52 с.
8. *Третьякова А.Е.* Цифровые технологии в печати текстильных материалов. Часть 2. Теория формирования цвета на текстильных материалах / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2011. – 64 с.
9. *Третьякова А.Е.* Цифровые технологии в печати текстильных материалов. Часть 3. Оборудование для цифровых технологий в отделке текстильных материалов / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2013. – 129 с.
10. *Третьякова А.Е.* Сборник тестов и задач по химической технологии отделочного производства / В.В. Сафонов, М.В. Коновалова, И.И. Меньшова, М.В. Пыркова, А.Е. Третьякова // М.: РИО МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2011. – 163 с.
11. *Третьякова А.Е.* Перспективное оборудование отделочного производства. Часть 1. Отделка изделий из целлюлозных волокон / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, В.И. Чеснокова // М.: РИО МГУДТ, 2014. – 116 с.
12. *Третьякова А.Е.* Перспективное оборудование отделочного производства. Часть 2. Колорирование и заключительная отделка текстильных материалов / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, В.И. Чеснокова // М.: РИО МГУДТ, 2013. – 124 с.
13. *Третьякова А.Е.* Полиграфия в текстиле (с элементами маркетинга в производстве упаковки) / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // М.: РИО МГУДТ, 2014. – 120 с.
14. *Третьякова А.Е.* Полиграфия в текстиле (с элементами маркетинга в производстве упаковки) / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, М.В. Пыркова, И.И. Меньшова, Е.В. Панкратова // М.: ИНФРА-М, 2016. – 351 с. (лауреат номинации «Естественные науки» в I Международном конкурсе на лучшую научную и учебную публикацию «Академус»)

Усл.-печ. 2,0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № _____
Информационно-издательский центр РГУ им. А.Н. Косыгина
117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1
Тел/факс (495) 506 72 71
e-mail: rfrost@yandex.ru