

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ В КРАШЕНИИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ
МЕДНЫМ КОМПЛЕКСОМ ХЛОРОФИЛЛА**

**SOL-GEL TECHNOLOGY IN COTTON FABRICS DYEING PROCESS
BY CHLOROPHYLL COPPER COMPLEX**

Ф.Р. ТАШМУХАМЕДОВ, А.Ж. КУТЖАНОВА, Г.Е. КРИЧЕВСКИЙ
F.R. TASHMUKHAMEDOV, A.ZH. KUTZHANOVA, G.E. KRICHEVSKIY

(Алматинский технологический университет, Республика Казахстан)
(Almaty Technological University, Republic of Kazakhstan)
E-mail: tfarhod88@mail.ru

В статье описана технология крашения тканей красителями натурального происхождения, в частности медным комплексом хлорофилла, и фиксация его на волокне с помощью кремнеземного покрытия, которое было сформировано золь-гель методом. В данном методе применен жидкий раствор силиката натрия в качестве прекурсора для образования кремнеземного покрытия. В статье рассматривается двухваннный способ получения функционального покрытия оксида кремния, которое служит как барьером, так и носителем для красителя. Показана возможность образования покрытия по данной технологии, что подтверждено результатами электронной микроскопии и методом инфракрасной спектроскопии. Исследовано влияние режимов обработки на прочностные свойства и колористические показатели окрашенной ткани.

The paper describes designing ecological clear dyeing of fabrics with natural colorants, in particular, chlorophyll copper complex, which fixed on fiber through silica surface coatings, obtained by sol-gel process. In this study the water solution of sodium silicate was applied as precursor for coating. At this paper double-bath way of silica coatings obtainment was considered. The silica coating presents

oneself as barrier for output of colorants and like it's carrier. The result of SEM and FTIR methods prove, that obtainment of silica coatings by this technology is possible and successful. By the way, influence of treatment parameters on mechanical and color properties was considered.

Ключевые слова: золь-гель метод, медный комплекс хлорофилла, силикат натрия, алюмокалиевые квасцы, лимонная кислота, кремнеземное покрытие.

Keywords: sol-gel method, chlorophyll copper complex, sodium silicate, potassium alum, citric acid, silica coatings.

Крашение текстильных материалов натуральными красителями известно человечеству с древности и насчитывает историю более 5 тысяч лет, а именно с третьего тысячелетия до нашей эры. Эпоха же синтетических красителей началась в 1856 г., с того момента, как Перкинс синтезировал первый синтетический краситель – мовеин. Благодаря преимуществам, таким как стоимость, возможность придания более насыщенных тонов и более широкая гамма цветов, данный тип красителей быстро (в течение 50 лет) почти полностью вытеснил природные с рынка – на настоящий момент 98% всего объема производства занимают синтетические красители. На это повлияла и другая объективная причина: растущие объемы производства текстильной продукции требовали большего количества расходных материалов, поскольку существующие технологии производства натуральных красителей не могли удовлетворить эти потребности, что подвигло химиков к поиску более подходящих аналогов. По этим же причинам, перечисленным выше, началось развитие производства волокон искусственного и синтетического происхождения [1].

Однако современные тенденции развития технологии и растущие запросы потребителей к безопасности продукции заставляют ученых и технологов, а также менеджеров предприятий искать и создавать более экологичную продукцию, разрабатывать "зеленые технологии". Кроме этого сера, нафтол, соединения тяжелых металлов, кубовые красители, нитраты, минеральные кислоты, мыла, ферменты, соединения хрома, никеля и кобальта, средства фиксации

красителей на основе формальдегида, хлорированные пятновыводители, смягчители на углеводородной основе, не биodeградируемые красящие химикаты – все эти продукты часто являются канцерогенными и могут вызывать не только аллергические реакции, но и быть опасными для жизни [2].

В связи с вышеназванными проблемами перед исследователями стоят две задачи, которые необходимо решить: во-первых, подбор таких расходных материалов и реагентов, которые безопасны для человека и окружающей среды, во-вторых, разработка экологичной технологии.

Решение первой проблемы заключается в замене синтетических красителей на натуральные растительного происхождения. С этой точки зрения применение экстрактов лекарственных растений наиболее целесообразно. Соединения, содержащиеся в них, не только безопасны и легки в утилизации, но и обладают лечебными свойствами.

Решением второй проблемы является поиск и применение нового подхода и новой технологии в фиксации красителя на волокне. Анализ современной научной литературы показал, что одним из перспективных способов в текстильной промышленности является применение золь-гель перехода для фиксации функциональных агентов на волокне. Эта технология позволяет создавать функциональные покрытия на волокне с заданными свойствами. Данный процесс – технология материалов, в том числе наноматериалов, которая включает получение золя с последующим переводом его в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в простран-

ственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [3].

С помощью этой технологии можно придать текстильным материалам различные свойства: биоцидные, антистатические, гидрофобные, оптические и огнезащитные [4...11]. Метод в основном схож с фиксацией функциональных агентов на волокне при помощи полимерной сетки, в которую он заключен – технология печатания и крашения с применением связующего (биндера), а метод золь-гель подразумевает формирование матрицы оксида металлов. В предыдущих исследованиях в качестве прекурсора для формирования матрицы в большинстве использовали алкосиланы, так как процесс их гелеобразования легче контролируется. Однако их использование сопровождается применением спиртов или других летучих органических растворителей по причине нерастворимости данного типа силанов в воде, что требует применения специального оборудования и мало подходит для применения на производстве. В связи с этим целесообразным с экономической точки зрения и безопасности является использование водорастворимого силиката натрия, однако в этом случае трудно контролировать переход золя в гель. Потому в настоящей работе применен двухваннный метод формирования кремнеземного покрытия на волокне.

В качестве объекта исследования выбрана 100%-ная хлопчатобумажная отбеленная ткань артикула 1030 с поверхностной плотностью 147 г/м², с плотностью по основе 234, а по утку – 174 нит./дм. Используются следующие реактивы: силикат натрия – натриевая соль метакремниевой кислоты с плотностью 1,36 г/см³, содержит в себе также посторонние примеси оксидов кальция, железа и алюминия; лимонная кислота 100%-ная в виде порошка с растворимостью в воде 133 г/100 мл; медный комплекс хлорофилла фирмы EcoPlant с содержанием C₃₄H₃₁CuN₄Na₃O₆ (рис. 1), полученный из листьев и стеблей зеленых растений, также используемый в пищевой промышленности в качестве добавки E141ii; алюмокалиевые квасцы AlKSO₄ (может быть заменен на Al₂SO₄) были выбраны в качестве протравы, так как данная

соль не искажает цвета красителя; дистиллированная вода.

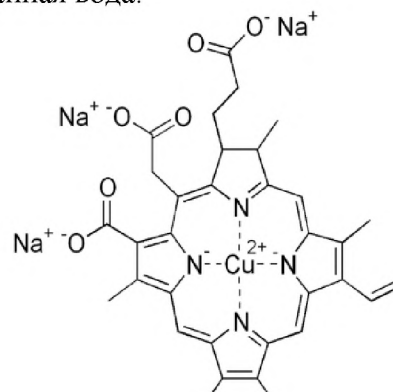


Рис. 1

Пропитку образцов осуществляли раствором, содержащим 10 г/л AlKSO₄, в течение минуты при температуре 60...65°C. Далее образцы ткани пропитывали во второй ванне с красильным раствором, содержащим силикат натрия (с концентрацией C_{ж.с} = 50...100 г/л) и краситель (1% от массы образцов), при температуре 65...70°C в течение одной минуты. После этого окрашенные образцы погружали в третью ванну с водным раствором лимонной кислоты (с концентрацией C_{л.к} = 20...50 г/л), температура обработки составила 65...70°C. После каждого этапа пропитки ткань отжимали на плюсовальных валах со степенью отжима 90%. Далее, после этапов жидкостной обработки, образцы подвергали сушке при температуре 70...80°C в течение 5 мин. Термообработка проходила при температуре 120...160°C. Процесс термообработки нужен для получения твердого пористого гелевого покрытия на волокне и его упрочнения. Далее осуществляли промывку образцов в растворе, содержащем ПАВ 2 г/л при 50°C, с последующим полосканием.

Определение прочности окраса к сухому и мокрому трению проводили согласно ГОСТу 9733.27–83 "Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению" на приборе ПТ-4. Определение прочности ткани на разрыв проводили на разрывной машине РТ-250М в соответствии с ГОСТом 3813–72. "Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных

характеристик при растяжении". Измерение интенсивности окраса проводили на лейкометре Carl Zeiss согласно ГОСТу 18054-72 (ИСО 105-J02-87) "Материалы текстильные. Метод определения белизны". Для исследования морфологии поверхности и элементного микроанализа волокна использовали автоэмиссионный сканирующий растровый электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6490LA (Япония) с рентгеноспектральным микроанализатором

JED-2300 Analysis Station. Для исследования образования функциональных групп и химических связей после крашения ткани медным комплексом хлорофилла с применением золь-гель метода использован метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR).

Результаты измерений привеса, разрывной нагрузки и показателя Гуревича-Кубелки-Мунка сведены в табл. 1.

Таблица 1

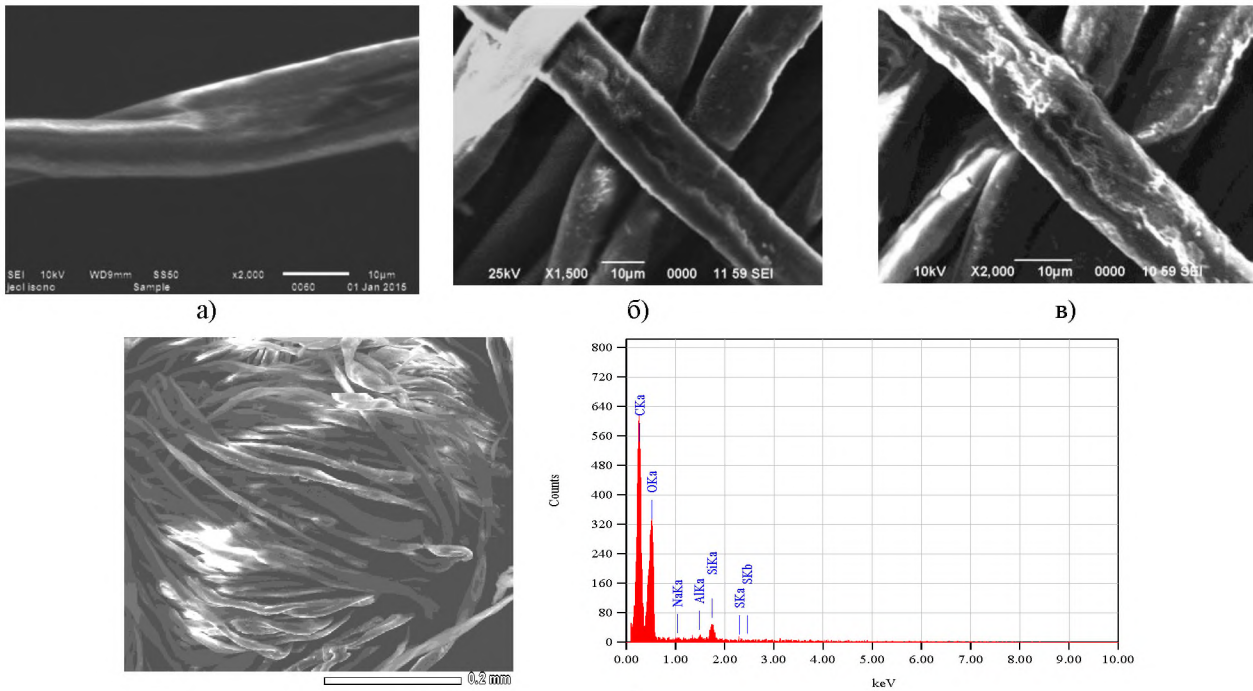
№ образца		1	2	3	4	5	6	7	8	0*	0
Показатели											
С _{ж.с.} , г/л		50	50	50	50	100	100	100	100	-	-
С _{л.к.} , г/л		20	20	50	50	20	20	50	50	-	-
t _{обр.} , °С		120	160	120	160	120	160	120	160	-	-
Привес образцов после обработки, %		1,68	0,40	0,35	2,57	1,12	3,16	9,53	2,67	-	-
Разрывная нагрузка, Н	по основе	371	362	356	290	364	357,7	338	295	409	232
	по утку	246	236	260	231	254	211	230	192	249	221
K/S		0,1501	0,1561	0,1561	0,1622	0,1551	0,15207	0,1685	0,1729	-	-

Примечание. С_{ж.с.} – концентрация жидкого стекла во второй ванне; С_{л.к.} – концентрация лимонной кислоты в первой ванне; t_{обр.} – температура термообработки; K/S – показатель Гуревича-Кубелки-Мунка; 0* – необработанные образцы, пропитанные AlKSO₄; 0 – необработанные образцы.

Данные по привесу свидетельствуют о наличии покрытия SiO₂ и задержки красителя на волокне. Однако, как видно из табл. 1, нет четкой зависимости между режимами обработки и привесом образцов. Если оценивать влияние температуры термообработки на прочность ткани, то можно видеть, что прочность значительно снижается с увеличением температуры термообработки. В целом крашение медным комплексом хлорофилла с применением золь-гель метода позволяет повысить механическую прочность материала от 25 до 60%. В то же время концентрация силиката натрия не оказывает существенного влияния на прочность ткани. Снижение прочности самого волокна, вследствие повышения температуры термообработки, объясняется дегидратацией волокна. Однако надо учитывать, что при повышении температуры структура кремнеземного слоя на волокне уплотняется с одновременным уменьшением пор и повышением прочности самого покрытия, а также одновременным повышением его жесткости. Это позволяет уменьшить выход функционального напол-

нителя (в данном случае красителя) за пределы матрицы оксида кремния. Этот факт подтверждается результатами предыдущего исследования [4]. Из табл. 1 можно сделать вывод, что увеличение концентрации жидкого стекла и концентрации кислоты во второй ванне позволяет увеличить количество закрепленного красителя в структуре кремнезема, то есть получить более интенсивные тона, следовательно, способствует улучшению барьерных функций покрытия. Это приведет к повышению устойчивости окраски к мокрым обработкам, а также к стирке. Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению составила 5 баллов вне зависимости от режимов обработки.

Для исследования на наличие кремнеземного покрытия на волокне применен метод СЭМ. Результаты представлены на рис. 2. Для сравнения приведен снимок поверхности необработанного волокна на рис. 2-а. Из рис. 2-б и 2-в видно, что на поверхности волокна находится кремнеземное покрытие, что подтверждается наличием пиков по Si по результатам ЭДС анализа на рис. 2-г.



г)
Рис. 2

Замеры показали, что содержание кремния колеблется от 2,5 до 4,0%. Также диаграмма указывает на наличие небольшого количества Al, S и Na, так как применялись алюмокалиевые квасцы и силикат натрия. Показано высокое содержание углерода и кислорода, что само собой разумеется при исследовании целлюлозных волокон. Наличие Си не подтверждается, возможно, из-за его низкого содержания (детектор не позволяет обнаруживать элементы с содержанием менее 0,1%).

Для более детального изучения химического состава и наличия химических

связей проведен анализ на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье. Результаты представлены на рис. 3. Пики в точке 3413 см^{-1} говорят о наличии гидроксильных групп, а пик в точке 1280 см^{-1} подтверждает наличие целлюлозы, в точке 1057 см^{-1} свидетельствует о наличии оксида кремния. Отсутствие пиков в области $1870...1770\text{ см}^{-1}$ говорит об отсутствии солей лимонной кислоты, пики в точках 559 и 667 см^{-1} указывают на наличие тетрапироллов, что подтверждает присутствие соединения хлорофилла.

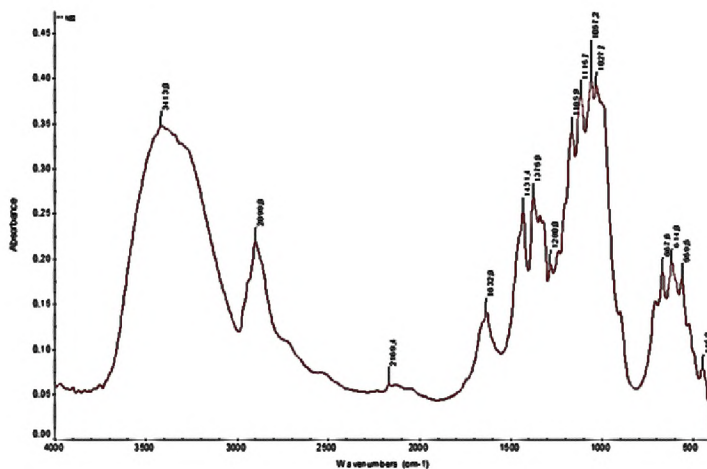


Рис. 3

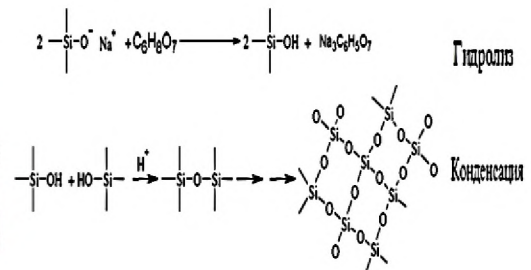


Рис. 4

Полученные результаты подтверждают, что с помощью данной методики, как и в рассмотренных выше методах, можно формировать покрытие с применением золь-гель перехода, происходящего по реакции, изображенной на рис. 4.

ВЫВОДЫ

1. Разработан экологичный метод крашения хлопчатобумажных тканей с применением медного комплекса хлорофилла, где в качестве связующего выступает покрытие оксида кремния, полученное по золь-гель методу.

2. Особенность данного метода состоит в реакции поликонденсации на границе раздела волокно-раствор, что исключает образования геля на рабочей поверхности валов и ванн в применяемом оборудовании. В отличие от используемых на данный момент золь-гель технологий получения покрытий в данном случае имеется большой срок жизни растворов, что дает возможность применения способа на производстве.

3. Анализ результатов ИК-спектроскопии, а также снимки электронной микроскопии подтверждают, что происходит фиксация красителя на волокне при помощи полученного покрытия. Помимо красителя в данное покрытие могут быть включены другие функциональные агенты, например биоцидный агент или гидрофобизатор, путем их добавления в ванну на стадии пропитки кислотой. Также возможно добавление стадии сушки после этапа обработки красильным раствором, что позволяет снизить выход силиката натрия и красителя в ванну с кислотой, следовательно, и увеличить длительность применения данного раствора.

4. В процессе не применяются вредные компоненты. Медный комплекс хлорофилла благоприятно воздействует на кровеостанавливающую и обеззараживающую функцию. Если необходим постепенный выход красителя с поверхности ткани на кожу человека (для применения материала

в лечебных целях), то этап пропитки ткани $AlKSO_4$ может быть исключен.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кричевский Г.Е.* Возрождение природных красителей. – М.: Publitrprint, 2017.
2. *Kant R.* Textile dyeing industry an environmental hazard// *Natural Science Journal.* – Vol 4 (1), 2012. P. 22...26.
3. *Böttcher H.* Heat and Mass Transport Computation at the Sublimation Growth of SiC// *Textilveredlung.* – 36, 2001. P. 16.
4. *Таимухамедов Ф.Р., Кутжанова А.Ж.* Применение золь-гель методов в крашении текстильных материалов // *Вестник Алматинского технолог. ун-та.* – 2016, № 4 (113). С. 5...11.
5. *Дюсенбиева К.Ж., Кутжанова А.Ж., Таимухамедов Ф.Р., Маметай А.Т.* Разработка технологии крашения целлюлозных текстильных материалов с применением золь-гель метода // *Мат. Республиканской научн.-практич. конф. молодых ученых: Наука. Образование. Молодежь.* – Алматы: АТУ, 2017. С.89...91.
6. *Mahltig B., Böttcher H.* Textilveredlung-Veredlung von Textilien durch Nanosol-Beschichtungen // *Melliand Textilberichte.* – 2002, 83. P.251...253.
7. *Schramm C., Rinderer B., Binder W., Tessadri R., and Duelli H.* Surface Modification of Textile Fabrics: Application of Metal Alkoxide Solutions // *Recent Research Development in Applied Polymer Science (Pandalai, S. G. Ed.), Research Signpost.* – 2006. P.37...56.
8. *Textor T., Bahners T., Schollmeyer E.* Organically modified ceramics for coating textile materials // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 117, 76, 2001. P.847...848.
9. *Mahltig B., Haufe H., Böttcher H.* Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings // *J. Mater. Chem.* – 15, 2005. P.4385...4398.
10. *Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р., Кричевский Г.Е., Кутжанова А.Ж.* Применение золь-гель метода для придания антимикробных свойств текстильным целлюлозным материалам // *VI Всероссийск. научн. конф. с междунар. участием, III Всероссийская школа молодых ученых: Физикохимия процессов переработки полимеров.* – Иваново, 3-7 октября 2016. С. 138.
11. *Mahltig B., Textor T.* Combination of silica sol and dyes on textiles// *Sol-gel science technology journal.* – Vol 39, 2006. P. 111...118.

REFERENCES

1. *Krichevskij G.E.* Vozrozhdenie prirodnyh krasitelej. – М.: Publitrprint, 2017.
2. *Kant R.* Textile dyeing industry an environmental hazard// *Natural Science Journal.* – Vol 4 (1), 2012. P. 22...26.

3. Böttcher H. Heat and Mass Transport Computation at the Sublimation Growth of SiC// *Textilveredlung*. – 36, 2001. P. 16.
4. Tashmuhamedov F.R., Kutzhanova A.Zh. Primenenie zol'-gel' metodov v krashenii tekstil'nyh materialov // *Vestnik Almatinskogo tehnolog. un-ta*. – 2016, № 4 (113). S. 5...11.
5. Djusenbieva K.Zh., Kutzhanova A.Zh., Tashmuhamedov F.R., Mametaj A.T. Razrabotka tehnologii krashenija celljuloznych tekstil'nyh materialov s primeneniem zol'-gel' metoda // *Mat. Respublikanskoy nauchn.-praktich. konf. molodyh uchenyh: Nauka. Obrazovanie. Molodezh'*. – Almaty: ATU, 2017. S.89...91.
6. Mahltig B., Böttcher H. *Textilveredlung-Veredlung von Textilien durch Nanosol-Beschichtungen* // *Melliand Textilberichte*. – 2002, 83. P.251...253.
7. Schramm C., Rinderer B., Binder W., Tessadri R., and Duelli H. Surface Modification of Textile Fabrics: Application of Metal Alkoxide Solutions // *Recent Research Development in Applied Polymer Science* (Pandalai, S. G. Ed.), Research Signpost. – 2006. P.37...56.
8. Textor T., Bahners T., Schollmeyer E. Organically modified ceramics for coating textile materials // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 117, 76, 2001. P.847...848.
9. Mahltig B., Haufe H., Böttcher H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings // *J. Mater. Chem.* – 15, 2005. P.4385...4398.
10. Djusenbieva K.Zh., Tausarova B.R., Krichevskij G.E., Kutzhanova A.Zh. Primenenie zol'-gel' metoda dlja pridaniya antimikrobnih svojstv tekstil'nyh celljuloznym materialam // *VI Vserossijsk. nauchn. konf. s mezhdunar. uchastiem, III Vserossijskaja shkola molodyh uchenyh: Fizikohimija processov pererabotki polimerov*. – Ivanovo, 3-7 oktjabrja 2016. S. 138.
11. Mahltig B., Textor T. Combination of silica sol and dyes on textiles// *Sol-gel science technology journal*. – Vol 39, 2006. P. 111...118.

Рекомендована кафедрой технологии текстильного производства. Поступила 20.08.17.
