

УДК 677.027

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОВ В КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕКСТИЛЬ МАТЕРИАЛДАРДЫ БОЯУ КЕЗІНДЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ӘДІСТЕРДІ ҚОЛДАНУ

APPLICATION OF SOL-GEL METHODS IN TEXTILE DYEING

Ф.П. ТАШМУХАМЕДОВ, А.Ж. КУТЖАНОВА
F. TASHMUKHAMEDOV, A. KUTZHANOVA

(Алматынський технологический университет)
(Алматы технологиялық университеті)
(Almaty Technological University)
E-mail: tfarhod88@mail.ru

В статье рассматривается возможность применения золь-гель технологии в колорировании текстильных материалов. Предложен новый метод крашения текстильных материалов на основе золь-гель процессов с выявлением оптимальных режимов, исследовано влияние процесса обработки по данной технологии на механические свойства хлопчатобумажных тканей, а также исследована морфология поверхности обработанных текстильных материалов. Установлены оптимальные концентрации кислоты ($C_1=35$ г/л) в первой ванне и жидкого стекла ($C_2=75$ г/л) во второй ванне, а также температурный режим термообработки ($t=180^\circ\text{C}$). Использование данного способа позволяет исключить применение дорогостоящих и экологически вредных компонентов по сравнению с традиционными методами.

Мақалада тоқыма материалдарың колорлеу кезеңі барысында золь-гель технологияларды қолдану мүмкіндіктері қарастырылған. Тоқыма материалдарды золь-гель процестердің негізінде жасалған жаңа бояу әдісі және процестерінің оңтайлы режимдері келтірілген. Берілген технология бойынша мақта маталарының механикалық қасиеттеріне өңдеу процессінің әсері, сонымен қатар өңделген текстиль материалдар беттерінің морфологиясы зерттелген. Зерттеу нәтижесінде бірінші ваннадағы қышқыл ($C_1=35$ г/л) және екінші ваннадағы натрий метасиликат ($C_2=75$ г/л) концентрациялары, онымен бірге термоөңдеу температурасы ($t=180^\circ\text{C}$) анықталған. Келтірілген әдіс қымбат және экологияға зиянды компоненттерді қолданбауға мүмкіндік береді.

In this article, the possibility of application technology sol-gel in textile coloring is described. The new method of dyeing of textile materials based on sol-gel processes is offered with searching an optimal modes, influence of processing by this technology on mechanical properties of cotton fabrics is investigated, and also the morphology of a surface of the treated textile materials is researched. The optimal concentrations of acid ($C_1 = 35$ g / l) in the first bath and water glass ($C_2 = 75$ g / l) in the second bath are established, so thermal treatment temperature ($t = 180^\circ\text{C}$) was revealed too. Comparing with traditional methods can claim, that applying of this method avoids the use of expensive and environmentally hazardous components.

Негізгі сөздер: золь-гель, пигмент, поликонденсация, бояу, карбон қышқылдары, натрий метасиликаты.

Ключевые слова: золь-гель, пигмент, поликонденсация, крашение, карбоновые кислоты, метасиликат натрия.

Keywords: sol-gel, pigments, polycondensation, dyeing, carboxylic acid, sodium metasilicate.

Введение

Стоимость водных и энергетических затрат на крашение материала, а также переработку отходов красильного производства являются серьезной проблемой для производителей ткани. К примеру, для окраски 1 килограмма хлопковой ткани требуется в среднем 70-150 л воды, 0,6 кг хлорида натрия и около 40 г активного (реактивного) красителя [1].

Задача работы состоит в получении функционального нанопокрывтия на поверхности волокна за счет применения процессов золь-гель перехода. Данное покрытие может служить защитным барьером как для волокна, так и для красителя, находящемся в нем. Это позволит предотвратить постепенное удаление красителя с поверхности волокна. Последний фактор снижает риски миграции частиц красителя на кожу человека при контакте, что уменьшает возможность возникновения аллергии и раковых клеток (большинство используемых красителей являются канцерогенами).

В последнее время для нанесения функциональных покрытий на материалы все большее применение находит золь-гель процесс, который является одним из направлений в производстве наноматериалов.

Золь-гель процесс (англ. sol-gel process) — технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [2].

Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Mo}, \text{W}$ и др.) или соответствующих хлоридов, в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

Часто в качестве исходного прекурсора используют алкосиланы (TEOS, GMPTS, APTES, TESP-SA), кислоты и спирт, так как алкосиланы хорошо растворяются только в спиртовых растворах.

На первой стадии золь-гель процесса реакции гидролиза и поликонденсации при-

водят к образованию коллоидного раствора — золя — частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нм. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракции.

Исключительно важную роль в золь-гель процессе играют процессы удаления растворителя из геля (сушки). В зависимости от метода их осуществления, могут быть получены различные продукты синтеза (ксерогели, амбигели, криогели, аэрогели). В последнее время в отделочном производстве текстильных материалов наблюдается тенденция применения золь-гель процесса с получением геля диоксида кремния и с включением в него функционального наполнителя, в качестве которого может выступать как краситель, так и частицы оксидов металлов для придания гидрофобности, огнестойкости, биоцидных и других специальных свойств [2-7].

С использованием соответствующих условий синтеза и тщательным выбором красителя, большое количество молекул может быть включено внутри матрицы диоксида кремния, благодаря чему краситель «защищен» от воздействия кислорода и солнечных лучей, что помогает избежать фотодеструкцию, а также постепенного его удаления с поверхности волокна.

Одними из «пионеров» окрашивания текстильных материалов с применением золь-гель процесса можно назвать таких немецких ученых как В. Mahltig и Т. Textor. В своей работе [8] авторы рассматривают три способа крашения хлопчатобумажных тканей в зависимости от стадии введения красителя: крашение ткани перед обработкой золь-гель композицией; крашение ткани после обработки золь-гель композицией; введение красителя на стадии приготовления золя с последующей пропиткой ткани. Также в виде контрольного образца использовалась ткань, окрашенная традиционным способом. В качестве красителя были использованы трифенилметановый

малахитовый зеленый MG и трифенилметановый Гвинея зеленый GG. Авторами выбраны трифенилметановые красители из-за их слабой светостойкости и устойчивости к стирке, что позволило нагляднее определить, насколько применение золь-гель процесса способствует фиксации красителя на поверхности материала.

Авторы Дж. Ян, М. Эстевес и др. в своей работе [9] получили на поверхности шерстяных тканей окрашенные наночастицы диоксида кремния с хорошими результатами на цветостойкость. Краситель вводился на стадии получения золя.

Предварительные исследования авторов С.Сампайо, Ф.Мая и Дж.Р.Гомеса по опробованию данной технологии на шелковых и хлопчатобумажных тканях позволили получить светлую, не обладающую достаточной глубиной окраску. Далее авторы в работе [10] приводят новое направление получения окрашенных частиц оксида кремния на поверхности целлюлозных тканей с применением измененного метода - «синтеза Штобера». Сущность метода Штобера состоит в синтезе наночастиц оксида кремния с заданными размерами [11]. Данные частицы представляют собой микрокапсулы в виде полых сфер, внутри которых может помещаться атомы и молекулы красящего вещества вместе с сшивающим агентом во время синтеза. Аналогичный путь исследования был выбран авторами С.Schramm и В.Renderer в своей работе [12]. При эксперименте были использованы активные красители красного 141 и черного 5 швейцарской фирмы *Bezema AG*. Прекурсорами для образования геля были выбраны алкосиланы (тетраэтоксисилан TEOS, глицидил-оксипропил-триметокси-силан GMPTS, тритоксипропил-сукциновая кислота TESP-SA, аминопропил-триметоксисилан APTES), этиловый спирт, деионизированная вода, 1,2,3,4-бутантетракарбоксилловая кислота и моногидрат гипофосфита натрия. Однако, наряду с характеристикой окраски, также исследовали потерю разрывной нагрузки материала после обработки, угол восстановления после смятия. Результаты исследования показали, что у образцов ткани, окрашенных после обработки TESP-SA наблюдаются значительные потери яркости, тогда как TEOS, GMPTS, APTES не оказывают значительные изменения яркости. Образцы ткани, обработанные после крашения, не изменяют значительно своих колористических показателей.

Добавление силанов в красильную ванну привело к снижению цветовых свойств, когда были использованы APTES И TESP-SA, при этом никаких существенных изменений разрывной нагрузки и угла восстановления после сухого смятия не наблюдалось. Один из основных процессов, описанных в предыдущих источниках, основан на гидролизе алкоксидов металлов и поликонденсации продуктов реакции, приводящей к образованию геля, а затем твердого геля. Гидролиз протекает при кислотном (HCl) либо основном (NH₄OH) катализе. Наиболее простой системой, используемой для получения золь-гелей поликремневых кислот, является трехкомпонентная система тетраэтоксисилан (ТЭОС)—вода—этанол. Катализатор влияет не только на скорость гидролиза, но и на структуру продукта поликонденсации: в кислой среде образуются линейные полимеры, в основной—разветвленные кластеры. Взаимосвязь процессов гидролиза и поликонденсации не позволяет точно зафиксировать переход состояния из золя в гель. Кроме того, гидролизуемые металлорганические соединения достаточно дороги и сложны в получении.

Исходя из вышесказанных причин, существует тенденция замены алкосиланов на водорстворимые силикаты. Ученые Кричевский Г.Е., Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р. и Кутжанова А.Ж. в своих работах [13, 14] в качестве прекурсора золь-гель процесса используют метасиликат натрия. Авторы предлагают технологию биоцидной отделки текстильных материалов, в результате было получено устойчивое к стиркам кремнеземное покрытие, которое включало в себя наночастицы серебра, меди и цинка.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана 100% хлопчатобумажная отбеленная ткань артикула 1030 с поверхностной плотностью 120 г/м², с плотностью по основе 234 нитей на дециметр, а по утку – 174. Для обработки образцов использовались 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% в виде порошка с растворимостью в воде 133г/100мл, пигмент синий марки *Setas Pigmaset*; дистиллированная вода.

Для исследования готовились образцы размером 400×200 мм. Каждый образец взвешивался дважды: до обработки и после обработки. Перед взвешиванием образцы промывались в дистиллированной воде, сушились в сушильном шкафу 15 минут при температуре 70°C и выдерживались в эксикаторе в течении двух суток.

Обработка ткани проходила следующим образом:

- 1) приготовление раствора карбоновых кислот;
- 2) добавление в растворы кислот пигмента;

- 3) пропитка ткани в растворе в течение 15 минут при комнатной температуре;

- 4) отжим и сушка образцов до полного высыхания;

- 5) приготовление раствора метасиликата;

- 6) пропитка окрашенных образцов в растворе силиката натрия в течение 10 минут при комнатной температуре;

- 7) сильный отжим и сушка ткани при температуре 70 °С в течение 10 минут;

- 8) термообработка при температурах от 150 до 180 °С;

- 9) промывка в 5% растворе лимонной кислоты с последующей сушкой, последовательность всех операций показана на рисунке 1.

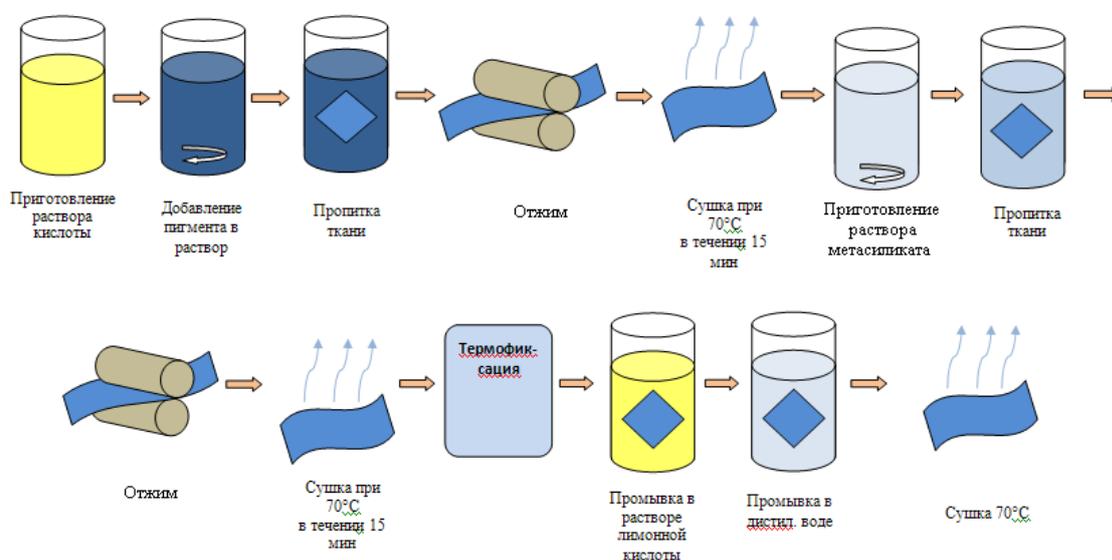


Рисунок 1 – Этапы обработки ткани

Определение прочности окраса к сухому и мокрому трению проводили согласно ГОСТ 9733.27-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению» на приборе МТ 197 фирмы «Метротекс».

Определение прочности ткани на разрыв проводили на разрывной машине МТ-150 («Метротекс», Россия) в соответствии с ГОСТ 3813-72. «Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении».

Для исследования морфологии поверхности и элементного микроанализа волокна использовали автоэмиссионный сканирующий растровый электронный микроскоп JSM-6490LA (Япония) с рентгеноспектральным микроанализатором JED-2300 Analysis Station в Казахстано-японской научно-исследовательской лаборатории при Казахском Национальном Аграрном Университете. Согласно

типовому режиму использования микроскопа, образец был помещен в вакуумную камеру растрового электронного микроскопа и облучен сфокусированным пучком электронов. Для определения элементного состава анализировались спектры рентгеновского излучения, полученного при столкновении ускоренных электронов с поверхностью образца. Проводили микроанализ поверхности волокна в точке, а также сканированием по выделенной площади участка микрошлифа поверхности волокна. Анализ распределения элементов выполняли в качественном и количественном виде.

Результаты и их обсуждение

Результатом поставленной задачи стали исследования по выбору режимов обработки и реагентов для разработки эффективной золь-гель технологии для крашения и заключительной отделки целлюлозных текстиль-

ных материалов. После обработки наблюдалось увеличение привеса ткани от 0,125% до 1,408, что свидетельствует о наличии SO₂ покрытия и задержки красителя на волокне. Для проверки на наличие пленки было прове-

дено исследование морфологической структуры поверхности волокон с помощью метода электронной микроскопии с ЭДС анализом. Результаты показаны на рисунке 2.

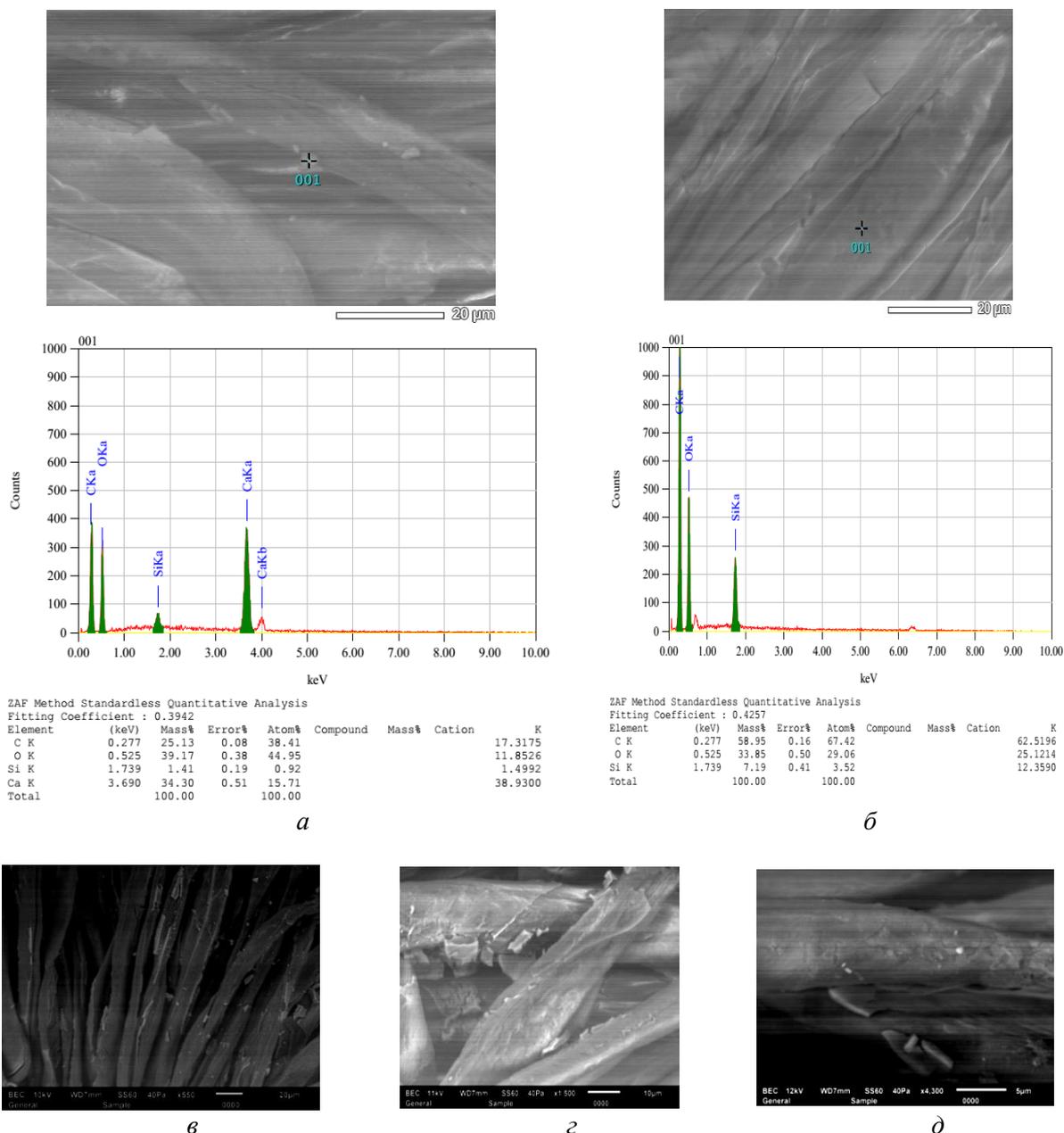


Рисунок 2 – Результаты исследования образцов с помощью электронной микроскопии
*a, б – кривая ЭДС анализа с указанием содержания химических элементов;
 в, г, д – снимки ткани с увеличением кратным 550, 1500, 4300 соответственно*

Преимущество данного метода заключается в существенно большем времени жизни применяемых растворов, а, следовательно, и большем сроке хранения, тогда как в рассматриваемых выше методах время заглаживания пропиточного раствора составляло не более 5 часов. Недостатком данного мето-

да является увеличение количества технологических операций. После крашения образцов по данной методике наблюдался существенный прирост механической прочности ткани. Также было проведено испытание устойчивости окраски на сухое и мокрое трение. Результаты испытаний показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели разрывных характеристик обработанной ткани

№	Концентрация (г/л)		Темп-ра термообр. (°С)	Прочность ткани по (Н)		Прочность окраски к трению	
	кислоты	метасиликата		основе	утку	сухому	мокрому
0*	-	-	-	16,75	12,7	-	-
0**	-	-	180	21,20	17,91	3-4	2-3
1	50	100	160	19,33	13,81	1-2	2-3
2	35			18,3	14,05	2-3	2-3
3	20			15	15,20	2-3	2-3
4	50	75		16,85	13,68	2-3	2-3
5	35			18,79	14,07	2-3	1-2
6	20			18,96	14,47	2-3	1-2
7	50	50		18,91	14,65	2-3	1-2
8	35			17,32	14,86	2-3	1-2
9	20			18,50	16,07	2-3	2-3
10	50	100	180	18,50	16,80	1-2	1
11	35			18,28	15,10	1-2	1-2
12	20			17,48	14,99	2-3	1-2
13	50	75		16,34	19,13	1-2	2
14	35			16,72	19,59	3-4	2-3
15	20			22,10	17,01	2-3	1-2
16	50	50		21,28	15,71	1-2	1-2
17	35			20,44	16,64	2-3	1-2
18	20			19,40	15,82	2-3	1-2

Примечание:
 0* - необработанный образец;
 0** - образец, окрашенный печатным составом на основе компонентов фирмы Printofix по традиционному способу

Из полученных данных видно, что наиболее существенный прирост механической прочности наблюдается по направлению утка, при этом прочность возрастает с повышением температуры до 180 °С. Это связано как с формированием наиболее прочного и плотного кремнеземного покрытия при высоких температурах, так и заполнением межволоконного пространства аэрогелем и склеиванием волокон между собой. Последний факт подтверждается приростом жесткости текстильного материала при тактильном сравнении обработанных и необработанных образцов. Однако наряду с повышением механической прочности снижается гибкость данного покрытия и уменьшается адгезия к поверхности хлопкового волокна, что ведет к уменьшению устойчивости окраски. Как видно из таблицы, то наиболее удовлетворительный результат по устойчивости окраски показали образцы при концентрации кислоты в первой ванне равной 35 г/л и жидкого стекла 75 г/л соответственно, немаловажным параметром является концентрация, тип кислоты и время обработки в промывочном растворе после этапа термообработки. Также при сравнении наибольшая интенсивность окраски наблю-

далась у образцов, обработанных при температуре 160 °С

Заключение

Разработан новый метод крашения хлопчатобумажных тканей с применением пигментов, где в качестве связующего выступает кремнеземное покрытие, полученное с использованием золь-гель технологии. В отличие от приведенных выше методов золь-гель технологии получения покрытий, в данном случае имеется большой срок жизни растворов до нескольких суток, что позволит применить этот способ на производстве. Также преимуществом является то, что реакция поликонденсации происходит на границе раздела волокно-раствор, это позволит избежать образование геля на рабочей поверхности валов и ванн в применяемом оборудовании. Исследование показало, что фиксация пигментов по данному способу с применением золь-гель перехода возможна, а пленка, образующаяся при этом, служит барьером для выхода красителя из волокна. Данное кремнеземное покрытие играет роль матрицы, в которую помимо частиц красителя можно включить функциональные агенты, применяемые для придания биоцидных, олеофоб-

ных и гидрофобных свойств. Выбор агента и этап, на котором он будет вводиться, зависит в первую очередь от его химических свойств, устойчивости к кислотам, щелочам, а также стойкости к воздействиям высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.Robinson, G.McCullan, R.Marchant, P.Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: critical review on current treatment technologies with a proposed// *Bioresource Technology*, Volume 77, Issue 3, May 2001. - PP 247–255
2. H. Böttcher, Heat and Mass Transport Computation at the Sublimation Growth of SiC// *Textilveredlung*, 36, 2001. - P 16.
3. B. Mahltig and H. Böttcher, Textilveredlung von Textilien durch Nanosol-Beschichtungen// *Melliand Textilberichte*, 83, 2002. -PP 251-253.
4. C. Schramm, B. Rinderer, W. Binder, R. Tessadri, and H. Duelli, Surface Modification of Textile Fabrics: Application of Metal Alkoxide Solutions// *Recent Research Development in Applied Polymer Science* (Pandalai, S. G. Ed.), Research Signpost, 2006. -PP.37–56.
5. T. Textor, T. Bahners, and E. Schollmeyer, Organically modified ceramics for coating textile materials// *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 117, 76, 2001. -PP. 847-848.
6. B. Mahltig, H. Haufe, and H. Böttcher, Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings// *J. Mater. Chem.*, 15, 2005. -PP. 4385-4398.
7. C. Schramm, B. Rinderer, W. Binder, R. Tessadri, and H. Duelli., Treatment of 1, 3-dimethylol-4, 5dihydroxyimidazolidine-2-one finished cellulosic

material with tetraethoxysilane or glycidylxypropyltrimethoxysilane solutions // *J. Mater. Sci.*, 40, 1, 2005. -PP. 1883–1891.

8. Mahltig B., Textor T., Combination of silica sol and dyes on textiles// *Sol-gel science technology journal.*, 2006, Vol 39. -PP. 111-118

9. J. Yan, M. Estevez, J. Smith, K. Wang, X. He, L. Wang, W. Tan., Dye-doped nanoparticles for bioanalysis// *Nano Today*, 2007, Vol 2 (3). -PP. 44-50

10. S. Sampaio, C. Martins, J.R. Gomes, "Colored Nanoparticles for Ecological Dyeing of Cellulosic Fibres", *Advanced Materials Research*, Vols. 332-334, 2011. -PP. 1136-1139

11. W. Stober, A. Fink, E. Bohn., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range// *J. Colloid Interface Sci.* 1968, Vol. 26, 62-69.

12. Schramm C., Rinderer B., Dyeing and DP treatment of sol-gel pre-treated cotton fabrics// *Fibers and polymers*, 2011, Vol.12, No.2. -PP. 226-232

13. Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Исследование процесса гелеобразования водного раствора силиката натрия при воздействии различных кислот// *Вестник Алматинского технологического университета.* – 2016. – № 3 (112). – С. 135 – 138

14. Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р., Кричевский Г.Е., Кутжанова А.Ж. Применение золь-гель метода для придания антимикробных свойств текстильным целлюлозным материалам // VI Всероссийская научная конференция с международным участием, III Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия процессов переработки полимеров», - г. Иваново, 3-7 октября 2016 г.- С. 138.

УДК 637.146.32

АНАЛИЗ ПИЩЕВОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ОСНОВЕ СТАНДАРТА ХАССП/МС ИСО 22000:2005 В ПРОИЗВОДСТВЕ КИСЛОМОЛОЧНОГО ПРОДУКТА

ҚЫШҚЫЛ СҮТТІ ӨНІМНІҢ ӨНДІРГЕНДЕ ТАМАҚ ӨНІМДЕРІНІҢ ҚАУІПСІЗДІГІН /МС ИСО 22000:2005 СТАНДАРТЫ НЕГІЗІНДЕ ТАЛДАУ

THE ANALYSIS OF FOOD SAFETY ON THE BASIS OF THE HASSP/IS ISO STANDARD 22000:2005 IN THE PRODUCTION OF A CULTURED MILK PRODUCT

Р.С. АЛИБЕКОВ, А.Р. БАХТЫБЕКОВА, Г.Э. ОРЫМБЕТОВА

Р.С. АЛИБЕКОВ, А.Р. БАХТЫБЕКОВА, Г.Э. ОРЫМБЕТОВА

R. S. ALIBEKOV, A.R. BAKHTYBEKOVA, G.E. ORYMBETOVA

(Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М.Ауезова, Шымкент, Казахстан)
(М.Әуезов атындағы Оңтүстік-Қазақстан Мемлекеттік Университеті, Шымкент, Қазақстан)
(M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan)

E-mail: asem.alibekova@bk.ru

Представлен анализ вероятных опасных факторов в производстве кисломолочного напитка. В качестве критериев оценки были использованы биологические, химические и