

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОКРАСКИ
И КОМПЛЕКСНАЯ ОТДЕЛКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ
И ГИДРОФИЛЬНЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ***

**FORMATION OF STRUCTURAL PAINT
AND COMPLEX TEXTILE FINISHING MATERIALS
USING NANOSIZED INTERFERENCE PIGMENTS
AND HYDROPHILIC NANOEMULSION**

*В.В. ЖИДКОВА, Н.В. ДАЩЕНКО, А.В. ДЕМИДОВ, А.М. КИСЕЛЕВ
V.V. ZHIDKOVA, N.V. DASCHENKO, A.V. DEMIDOV, A.M. KISELEV*

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)
(Saint-Petersburg State University Industrial Technology and Design)
E-mail: color_textiles@mail.ru

Представлены результаты исследований по созданию технологий колорирования текстильных материалов с использованием наноразмерных интерференционных пигментов и комплексной отделки полиэфирных мебельных тканей с применением гидрофильных наноэмульсий.

The results of researches on the development of technologies of coloring textile materials using nanoscale interference pigments and complex finishing polyester upholstery fabrics using hydrophilic nanoemulsions are presented.

Ключевые слова: текстильный материал, интерференционный наноразмерный пигмент, гидрофильная наноэмульсия, печать, реология, рисунок, структурная окраска, комплексная отделка, технология, качество.

Keywords: textile, nanoscale interference pigment, hydrophilic nanoemulsion, printing, rheology, pattern, structural coloration, complex finishing, technology, quality.

В настоящее время в решении актуальной проблемы развития отечественной текстильной промышленности и реализации программы импортозамещения ключевая роль отводится наноматериалам и нанотехнологиям, открывающим путь к созданию изделий с улучшенными и, в ряде случаев, уникальными, свойствами и расширяющим границы применения текстиля бытового и специального назначения [1]. При этом одним из главных направлений является совершенствование процессов художественно-колористического оформления и

заключительной отделки текстиля с использованием наноразмерных красителей и отделочных препаратов.

В статье представлены результаты исследования строения, свойств и особенностей применения наноразмерных интерференционных пигментов, способных к формированию структурных окрасок на текстильных материалах, а также изучения гидрофильных наноэмульсий, используемых для придания комплекса улучшенных потребительских свойств мебельным тканям.

* По материалам пленарного доклада на XIX Международном научно-практическом форуме "SMARTEX-2016" (Иваново, ИВГПУ, май 2016 г.).

На первом этапе изучен процесс вытравной печати с разрушением фоновой окраски текстильного материала, окрашенного различными классами красителей. Необходимость этого обусловлена возможностью повышения колористических показателей структурной окраски, сформированной в местах печатного рисунка с белой

вытравкой. Сравнительная эффективность действия вытравляющих агентов (перекись водорода, дитионит натрия, мочевины, диоксид тиомочевины, ронгалит) оценивалась по значениям малых цветовых различий (разнооттеночности) (ΔE), измеренным на спектроколориметре фирмы Gretag Macbeth (Швейцария) (рис. 1)

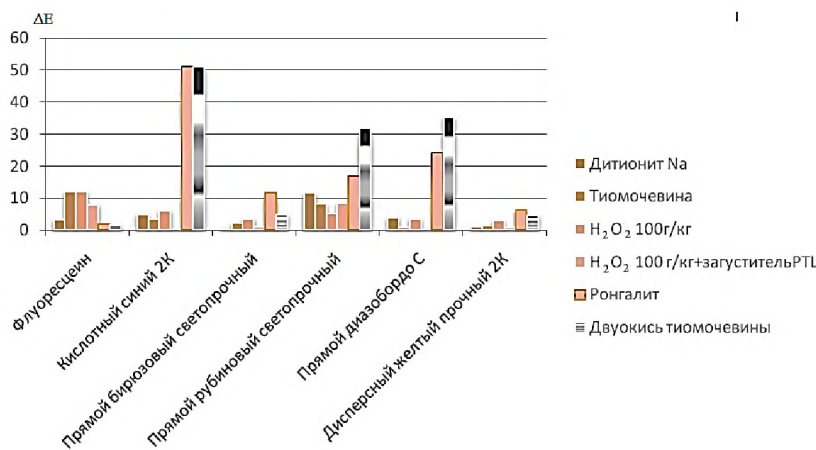
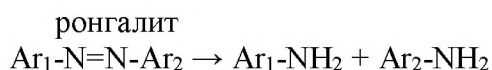


Рис. 1

Установлено, что дигидроксантеновый краситель (флуоресцеин) практически не подвергается вытравке с небольшим повышением цвета. Низкой степенью вытравляемости и обесцвечивания обладает краситель дисперсный желтый прочный 2К, не содержащий в хромофорной структуре двойных связей между атомами азота. Достаточно трудно вытравляется краситель прямой бирюзовый светопрочный, представляющий собой продукт сульфирования фталоцианина меди и обладающий высокой прочностью конденсированной хромофорной системы [2]. Наибольшей чувствительностью к действию восстановителей обладают моно- и дисазокрасители (кислотный синий 2К, прямой рубиновый светопрочный МУ, диазобордо С), которые подвергаются деструкции по азогруппам с образованием бесцветных ароматических аминов



Во всех случаях максимальной эффективностью обладает сульфоксилат натрия

(ронгалит) при содержании в печатной краске в количестве 100 г/кг.

При исследовании строения и свойств наноразмерных интерференционных пигментов (рис. 2 – схема строения неорганических интерференционных пигментов) установлено, что цвет пигмента зависит от толщины его слоя: при толщине слоя диоксида титана 70...80 нм преобладают желтые; 90...100 нм – красные; 100...1390 нм – синие, а при дальнейшем увеличении толщины – зеленые оттенки.

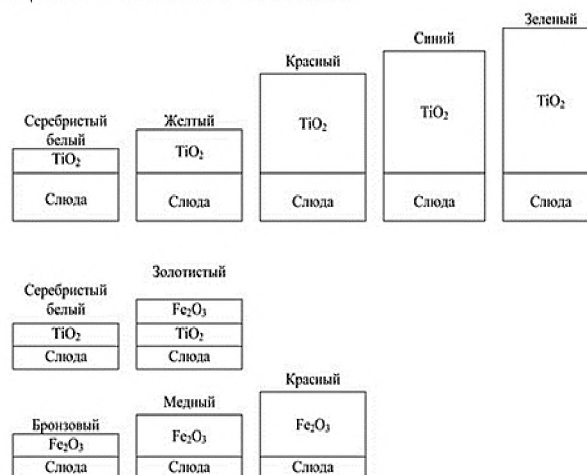


Рис. 2

В настоящее время выпускаются серии цветных интерференционных (перламутровых) пигментов на основе слюды и комбинированных слоев TiO_2 и других оксидов

металлов с различными размерами частиц.

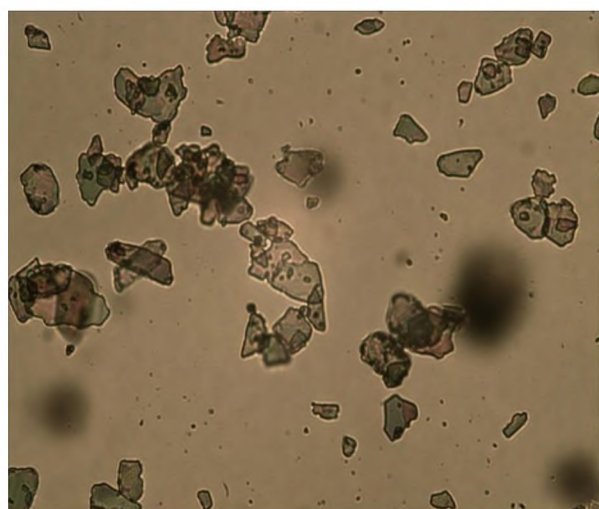
В табл. 1 представлена характеристика использованных в работе серий интерференционных пигментов.

Т а б л и ц а 1

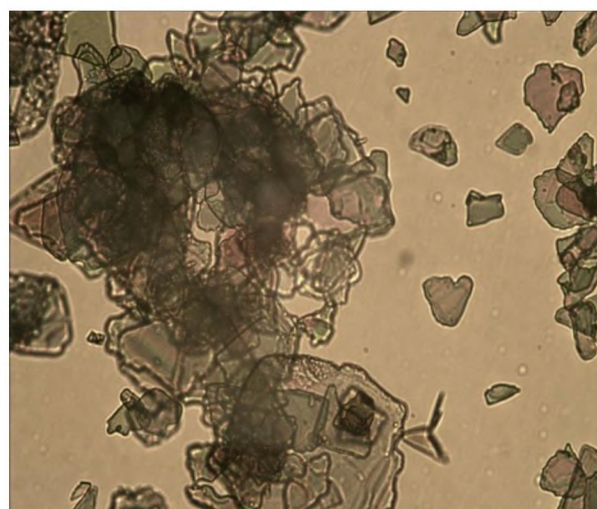
Тип	Цвет	Плотность, г/см ³	Размер частиц, мкм	Толщина слоя на подложке, нм	Форма TiO_2	Содержание	
						TiO_2 , %	Fe_2O_3 , %
КС 100	Серебристый перламутр	2,8...3,0	10...60	80...100	анатаз	29	-
КС 123	Блестящий атлас	3...3,1	5...25	80...120	рутил	39	-
КС 153	Сверкающий перламутр	2,7...2,9	20...100	60...80	рутил	16	-
КС 235	Зеленый перламутр	3,2...3,4	10...60	130...150	рутил	57	-
КС 249	Мерцающий золотой	2,8...3,1	10...100	70...80	рутил	26	-
КС 259	Мерцающий красный	2,9...3,1	10...100	90...100	рутил	29	-
КС 289	Мерцающий синий	2,9...3,2	10...100	100...130	рутил	34	-
КС 300	Золотистый перламутр	-	10...60	80...100	-	38	3
КС 306	Олимпийское золото	-	10...60	100...120	-	16	24

Методами микрофотографирования и фракционного дисперсионного анализа определены форма, строение и размеры частиц интерференционных пигментов различных серий (фракции 5...25; 10...60 и 20...100 · 10⁻⁶ м) (рис. 3 – микрофотографии (200×) частиц неорганических интерференционных пигментов серий КС-100 (а) и КС-123 (б)). Установлен характер влияния размера частиц пигментов и толщины нанораз-

мерного слоя оксидов металлов (80...120 нм) на колористические и прочностные показатели структурных окрасок [3]. Экспериментально доказано, что величина разнооттеночности при введении ронгалита в печатные составы с интерференционными пигментами достигает 20 порогов цветоразличия, что способствует повышению колористического эффекта структурных окрасок на текстильном материале.



а)



б)

Рис. 3

Изучение реологических свойств загустителей и печатных красок для совмещенного способа вытравной и пигментной печати (ротационный вискозиметр Реотест-2, диапазон градиентов скорости сдвига – $1,5 \dots 1312 \text{ с}^{-1}$) показало преимущество использования загустителя G-8 на основе полисахарида – галактоманнана, который в

виде 8 %-ного водного раствора характеризуется псевдопластическим вязким течением, высокой степенью структурированности (P_c до 40), кинетической устойчивости (КУС) и тиксотропного восстановления структуры ($A_{cp}=70 \dots 90\%$) (табл. 2 – реологические характеристики загусток и печатных красок).

Т а б л и ц а 2

Тип загустителя	Концентрация, %	P_c	A_{cp} , %	КУС, %
Загуститель G-8 на основе галактоманнана	4	26,4	68,23	7,59
	6	29,5	88,19	18,62
	8	38,4	91,29	12,71
	10	36,6	85,85	-
Загуститель РТЛ на основе акриловых полимеров	1	16,8	102,25	2,97
	1,4	18,6	103,76	5,86
	1,8	21,4	118,51	6,2
	2,2	23,8	114,6	6,06
	2,6	28,1	107,04	7,09
Загуститель G-8 8% + связующее – 120г/кг	-	31,6	87,25	-
то же с введением сшивающего агента – 20 г/кг	-	42,4	83,92	11,9
с добавлением пигмента КС 123 – 70 г/кг	-	28,7	75,56	4,61
Оптимизированный комплексный печатный состав	-	37,9	83,94	13,1

Такие реологические свойства обеспечивают формирование рисунков более высокого качества по сравнению с применением загустителей на основе акриловых сополимеров (традиционных для пигментной печати), которые чувствительны к электролитам и проявляют реопектические и дилатантные свойства [4].

Установлено, что качественные показатели печатных изображений при применении интерференционных пигментов зависят не только от реологических характеристик красок и степени вытравляемости окрашенного фона, но и от размера частиц пигмента. В частности, кроющая способность и резкость контура рисунка на текстильном материале улучшаются при переходе к монодисперсным пигментным композициям с минимальным ($5 \dots 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) размером частиц, что особенно выражено при формировании рисунков на гидрофильных волокнистых материалах.

Анализ физико-механических показателей напечатанных образцов текстильного материала показал отсутствие снижения их прочности и увеличения жесткости грифа. Возможное падение разрывной нагрузки

под воздействием ронгалита компенсируется образованием полимерной пленки связующего вещества, адгезионно закрепляющей частицы интерференционного пигмента на волокне.

Применение печатного состава, включающего, г/кг: интерференционный пигмент – 70; связующее вещество – 120; сшивающий агент – 20; ронгалит – 100; мягчитель – 5; 8%-ный водный раствор загустителя G-8 – до 1000, позволяет получить на текстильном материале качественные печатные рисунки со структурной окраской, имеющей показатели устойчивости к трению, мокрым обработкам и химчистке на уровне 4...5 баллов, что соответствует повышенным требованиям к потребительским свойствам текстильных изделий.

На следующем этапе работы проведено сравнительное исследование свойств микро- и наноразмерных отделочных эмульсий на основе фторсодержащих и аминокремнийорганических полимеров, рекомендуемых для предварительного аппретирования полиэфирных мебельных тканей перед процессом термопереводной печати.

Методом светорассеяния определены средние размеры частиц (глобул) в микро- и наноэмульсиях, которые отличаются в 10...15 раз и для нанообъектов составляют 80...110 нм. Выявлена обратная зависимость между размером частиц дисперсной фазы и стабильностью отделочных эмульсий (рис. 4 – степень разрушения отделочных эмульсий с различным размером частиц дисперсной фазы, нм: 1 – рукогард AFC (800...1000); 2 – скотчгард FC-251 (1350...1400); 3 – тубикоут HP-27 (1200...1300); 4 – танастат 6040 (900...1000); 5 – нува ТТС (750...790); 6 – microcill IDRO (100...110); 7 – rucostar E³ (80...100)).

Отмечена повышенная агрегативная устойчивость гидрофильных наноэмульсий, что обеспечивает их технологическое применение [5].

Подтвержден эффект гидрофилизации поверхности полиэфирной ткани при ее импрегнировании наноэмульсиями (25...30 г/л) с сохранением необходимого уровня водоотталкивающих свойств (табл. 3 – эффект гидрофилизации полиэфирной ткани при обработке наноэмульсиями).

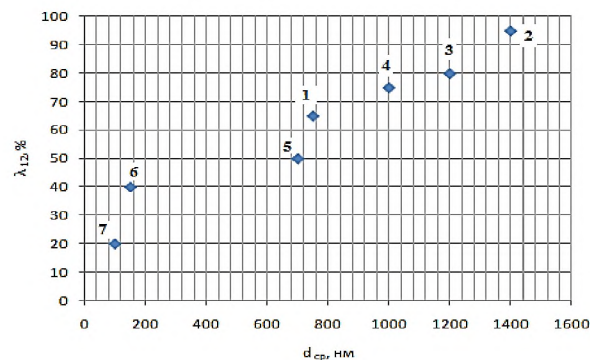


Рис. 4

Таблица 3

Отделочная эмульсия	Концентрация, г/л	Тип эмульсии	Краевой угол смачивания, град	Водопоглощение, %
Исходная ткань	-	-	76	165
Рукогард AFC	40	микроэмульсия	110	160
Скотчгард FC-251	40	то же	120	150
Тубикоут HP-27	40	то же	115	160
Танастат 6040	40	то же	69	175
Нува ТТС	40	то же	125	165
Microcill IDRO	20	наноэмульсия	140	208
Rucostar E ³	20	то же	150	268

Данный эффект обусловлен спецификой процесса "самосборки" гиперразветвленных структур с образованием на поверхности субстрата тонких плотных пленок, а также наличием в базовых сополимерах атомов фтора и гидрофильных групп (-COOH; -OH; -NH₂; -NHR; -EO; -PO и др.), имеющих определенную ориентацию на границе раздела фаз [6].

В результате предварительного аппретирования полиэфирных мебельных тканей

гидрофильными наноэмульсиями увеличиваются значения коэффициентов диффузии молекул дисперсных красителей в волокно в процессе термопереноса в газовой фазе (табл. 4 – влияние обработки мебельной ткани гидрофильными наноэмульсиями на диффузию дисперсных красителей в полиэфирное волокно).

Улучшаются колористические и прочностные показатели окрасок и, как следствие, качество сублимационной печати.

Таблица 4

Режим обработки	Коэффициент диффузии D · 10 ¹⁰ , см ² /с	
	дисперсный желтый З	дисперсный красный 2С
Без предварительной обработки	5,33	6,18
С предварительной обработкой наноэмульсиями:		
Microcill IDRO	7,23	8,31
Rucostar E ³	8,42	9,80

Сравнительная оценка потребительских и специальных свойств мебельных тканей, прошедших обработку по традиционной и разработанной технологиям, показала преимущество применения гидрофильных нано-

эмульсий с улучшением показателей несминаемости, водомаслогрязеотталкивания при снижении жесткости грифа напечатанной ткани (табл. 5 – сравнительная оценка свойств обивочных мебельных тканей).

Т а б л и ц а 5

Свойство	Метод определения	Показатель	Значение показателей для традиционной технологии			Значение показателей для предлагаемой технологии	
			Microsilk	Рукогард AFC	Тубикоут HP-27	Microcill IDRO	Rucostar E ³
Водоотталкивание	Метод Шоппера	Высота водяного столба, мм	290	285	270	313	320
	Измерение краевого угла	Краевой угол, °	114	105	102	126	134
Маслоотталкивание	Метод 3M-Companу	Впитывание гептаномасляной смеси, усл.ед.	100	90	90	110	120
Грязеотталкивание	Фотометрический метод (ГКМ)	Степень загрязнения сажей, %	34	38	27	23	24
Малосминаемость	Измерение угла восстановления складки	СУРС, град	170	165	160	175	180
Жесткость ткани	Консольный метод	мН·см ²	7800	8100	8300	5600	5150
Антистатический эффект	ГОСТ 19616–74	Удельное электрическое сопротивление, Ом	Танастат 2,6·10 ⁻¹¹ 6040			4,0·10 ⁻¹⁴	3,6·10 ⁻¹⁴
Огнестойкость ткани	ГОСТ 15898–70	(t – время горения, с; ℓ – длина обугленного участка ткани, мм)	Пирофикс (200 г/л) t = 26,7 ℓ = 0,8			t=7,1 ℓ=4,4	t=7,0 ℓ=4,1

Установлено, что введение в аппрет для предварительной пропитки наноэмульсиями препарата "Тетрамона С" (3...4 г/л) позволяет снизить величину удельного электрического сопротивления с 10¹³...10¹⁴ до 10⁸...10¹⁰ Ом вследствие гидрофилизации поверхности полиэфирной ткани и образования на ней тонкой гладкой пленки, снижающей коэффициент трения и способствующей уменьшению трибоэлектрического эффекта [7].

В соответствии с целевым назначением мебельных тканей рекомендовано включение в состав наноэмульсионного аппрета антипиренов в виде смеси ортофосфорной кислоты и мочевины (200 г/л) в совокупности с препаратом "Пирофикс" (100 г/л), обладающей синергетическим действием и

сообщающей материалу устойчивую огнестойкость вследствие проявления Р-N-эффекта и выделения газов, не поддерживающих горения.

С целью расширения и обновления спектра потребительских свойств мебельных тканей изучена возможность нанокапсулирования молекул одоранта в структуру полиэфирного материала за счет введения в аппрет препарата "Odor-Tex SL" (30...40 г/л). Установлено, что полученный эффект ароматизации характеризуется высокой устойчивостью и сохраняется в течение 2...3 месяцев [8].

Разработанные нанотехнологические процессы рекомендованы к практическому применению на текстильных фирмах и предприятиях.

ВЫВОДЫ

1. Разработан совмещенный способ вытравной и пигментной печати с использованием неорганических наноразмерных интерференционных пигментов, формирующих структурные окраски по оптическому механизму с высокими колористическими и прочностными показателями.

2. На основании исследования свойств гидрофильных наноэмульсий и особенностей формирования покрытий на их основе создана технология комплексной отделки полиэфирных тканей по схеме: "аппретирование наноэмульсией – термопереводная печать", реализация которой позволяет улучшить и расширить спектр потребительских и специальных свойств обивочных мебельных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е. Нанобиохимические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. – М., 2011.

2. Андросов В.Ф. Синтетические красители в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1968.

3. Дащенко Н.В., Жидкова В.В., Киселев А.М., Демидов А.В. Оценка размера частиц интерференционных пигментов и его влияния на качество печати текстильных материалов // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2013, т. 22, № 4. С.61...65.

4. Жидкова В.В., Дащенко Н.В., Киселев А.М. Реологические свойства печатных составов на основе интерференционных пигментов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, № 5. С. 64...70.

5. Блинов А.Н., Максимов О.Г., Ковалева Т.В., Киселев А.М. Современные технологии колорирования и облагораживания мебельных тканей // Дизайн и производство мебели. – 2007, № 2. С. 36...41.

6. Блинов А.Н., Киселев А.М., Ковалева Т.В. Комплексная отделка мебельных тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2008, № 3. С. 60...61.

7. Блинов А.Н., Дащенко Н.В., Ковалева Т.В., Киселев А.М. Комплексная отделка мебельных тканей с использованием наноразмерных препаратов // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2009, т. 3, № 1. С. 66...67.

8. Блинов А.Н., Дащенко Н.В., Ковалева Т.В., Киселев А.М. Совершенствование технологии комплексной отделки мебельных тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009, № 4. С. 63...66.

REFERENCES

1. Krichevskij G.E. Nanobiohimicheskie tehnologii v proizvodstve novogo pokolenija volokon, tekstilja i odezhdy. – M., 2011.

2. Androsov V.F. Sinteticheskie krasiteli v tekstil'noj promyshlennosti. – M.: Legkaja industrija, 1968.

3. Dashhenko N.V., Zhidkova V.V., Kiselev A.M., Demidov A.V. Ocenka razmera chastic interferencionnyh pigmentov i ego vlijanija na kachestvo pechati tekstil'nyh materialov // Izv. vuzov. Tehnologija legkoj promyshlennosti. – 2013, t. 22, № 4. S.61...65.

4. Zhidkova V.V., Dashhenko N.V., Kiselev A.M. Reologicheskie svojstva pechatnyh sostavov na osnove interferencionnyh pigmentov // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013, № 5. S. 64...70.

5. Blinov A.N., Maksimov O.G., Kovaleva T.V., Kiselev A.M. Sovremennye tehnologii kolorirovaniya i oblagorazhivaniya mebel'nyh tkanej // Dizajn i proizvodstvo mebeli. – 2007, № 2. S. 36...41.

6. Blinov A.N., Kiselev A.M., Kovaleva T.V. Kompleksnaja otdelka mebel'nyh tkanej // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2008, № 3. S.60...61.

7. Blinov A.N., Dashhenko N.V., Kovaleva T.V., Kiselev A.M. Kompleksnaja otdelka mebel'nyh tkanej s ispol'zovaniem nanorazmernyh preparatov // Izv. vuzov. Tehnologija legkoj promyshlennosti. – 2009, t. 3, № 1. S. 66...67.

8. Blinov A.N., Dashhenko N.V., Kovaleva T.V., Kiselev A.M. Sovershenstvovanie tehnologii kompleksnoj otdelki mebel'nyh tkanej // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2009, № 4. S.63...66.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 24.03.16.