

УДК 661.97:667

DOI 10.47367/0021-3497_2024_4_5

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА –
«ЗЕЛЕНый» РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ ХИМИИ**

**SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE –
“GREEN” SOLVENT FOR TEXTILE CHEMISTRY**

Т.Ю. КУМЕЕВА, Н.П. ПРОРОКОВА

T.Yu. KUMEEVA, N.P. PROROKOVA

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук)
(G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences)

E-mail: tyk@isc-ras.ru

Сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂) в большой мере привлекает внимание исследователей, разработчиков технологий и практиков благодаря своим уникальным свойствам: высокой диффузионной подвижности, низкому поверхностному натяжению и легкости растворения многих практически нерастворимых в воде веществ, эффективному их удалению. Использование СК CO₂ позволяет сохранять водные ресурсы, т. к. дает возможность исключить применение воды во многих технологических процессах. В статье обобщены некоторые исследования, опубликованные к настоящему времени, где СК CO₂ используется в качестве среды для крашения и функционализации волокнистых материалов.

Supercritical carbon dioxide (SC CO₂) attracts a lot of attention from researchers, technology developers and practitioners due to its unique properties: high diffusion mobility, low surface tension and the ease of dissolution of many practically insoluble substances in the water, and efficient removal at the end of the process. The use of SC CO₂ allows you to save water resources, since it makes it possible to eliminate the use of water in many technological processes. The article summarizes some studies published to date, where SC CO₂ is used as a medium for dyeing and functionalization of fibrous materials.

Ключевые слова: сверхкритический CO₂, «зеленая» химия, текстильные материалы, крашение, модифицирование, функционализация.

Keywords: supercritical CO₂, green chemistry, textile materials, dyeing, modification, functionalization.

Проблема сбережения природных ресурсов и сокращения негативного влияния деятельности человека на чистоту окружающей среды на планете стоит необычайно остро. В связи с этим создание и развитие технологических процессов, проходящих по замкнутому циклу и предусматривающих использование неагрессивных веществ, является, несомненно, весьма актуальным. Чтобы сохранять чистыми водные ресурсы планеты, необходимо исключить или сократить до минимума технологическое использование воды.

Текстильная промышленность является одним из производственных сегментов, который потребляет огромное количество воды и энергии. На предварительную обработку, крашение и различные операции заключительной отделки 1 кг волокна расходуется от 100 до 150 л воды [1]. Как следствие высокого потребления воды в текстильных процессах, от 17 до 20% промышленных сточных вод в мире являются отходами текстильной промышленности, в частности, процессов крашения и отделки (данные 2020 года) [1]. Традиционные процессы дают стоки, содержащие большое количество химических соединений, таких как различные поверхностно-активные вещества, соли, смачиватели, щелочи, пигменты, красители, смолы, микроволокна, фенольные и галогенсодержащие соединения, формальдегид, тяжелые металлы. При таком обилии загрязнителей и проблем с очисткой воды целесообразным становится вопрос замены существующей технологии на более рациональную для природопользования. Кроме того, надо отметить, что, при проведении технологического процесса в водной среде необходимо проводить удаление воды из текстильного материала (сушку). Переход к процессам, не использующим воду, позволит одновременно исключить энергозатратный, дорогостоящий процесс сушки. Поэтому особенно актуальной, в условиях возрастающего дефицита воды на Земле и ужесточения природоохранного законодательства, становится проблема осуществления отделки и крашения волокнистых материа-

лов по экологически чистым, так называемым «зеленым» технологиям [2].

Начиная с 80-х годов прошлого века во всем мире, особенно в США, Европе и Восточной Азии, проявляется значительный интерес ученых и технологов к использованию в качестве среды для осуществления технологических процессов диоксида углерода, находящегося в сверхкритическом состоянии, или, иначе говоря, сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2). На 90-е годы прошлого века приходится активизация исследований с использованием СК CO_2 для процессов в текстильной сфере [3].

Сверхкритического состояния вещество может достигать в замкнутой системе при температуре и давлении выше критических. Диоксид углерода достигает сверхкритического состояния при достаточно низких давлении (7,38 МПа) и температуре (31,1 °С), поэтому после проведения процесса с участием этого растворителя нет необходимости в его дополнительной очистке с целью повторного использования, а также в очистке целевого продукта от CO_2 (диоксид углерода переходит в газообразное состояние при снижении давления и (или) температуры). Особенностью сверхкритической среды является способность плавно изменять свои свойства (плотность, вязкость, диэлектрические параметры, растворяющую способность и др.) при изменении давления и (или) температуры. Это дает дополнительный способ воздействия на ход проведения химического или физического процесса. Кроме того, физические свойства CO_2 в сверхкритическом состоянии позволяют проводить технологические процессы по замкнутому циклу [4, 5], а свойства негорючести, нетоксичности, относительной инертности CO_2 известны даже на бытовом уровне.

СК CO_2 позволяет осуществлять:

- 1) крашение волокон/тканей;
- 2) обработку загрязненных исходных текстильных материалов;
- 3) извлечение примесей из волокон и материалов сверхкритическими флюидами;

4) поверхностное модифицирование текстильных материалов.

Наиболее привлекательно использование сверхкритического диоксида углерода, обладающего низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью, в процессах крашения синтетических материалов дисперсными красителями, так как проведение процесса в СК растворителе не требует дополнительного введения диспергирующих агентов, поверхностно-активных веществ, крашение осуществляется в одну стадию и не требует сушки. Процесс крашения полиэфирных волокнистых материалов подробно проанализирован в работах немецких авторов [6...8]. Крашение производилось на сконструированной ими лабораторной установке высокого давления, состоящей из нагреваемого автоклава емкостью 300 см³ с мешалкой. Параметры максимальной нагрузки: давление 50 МПа и температура 350 °С. Давление создается из газового цилиндра, который нагнетает газ под давлением 4,5 МПа через мембранный компрессор. Использовалась вторичная система для создания давления ручным шпиндельным прессом для дозированной подачи жидкости в систему и для регулирования рабочего давления, при необходимости, и в контролируемом автоклаве. Автоклав был снабжен сапфировыми окнами для проведения спектроскопических измерений. В работе показано, что уровень выбираемости красителя достигает 98 %, выход красителя в волокно около 20 мкмоль/г материала при проведении крашения в течение 10 мин при 130 °С и 40 мин при 100 °С и давлении 30 МПа. Крашение проходило эффективно при давлениях свыше 18 МПа, с возрастанием давления быстро увеличивался уровень окрашиваемости.

Проведенное сопоставление результатов крашения с применением СК СО₂ и в водной среде продемонстрировало одинаковый выход красителя в волокно. В случае СК СО₂ процесс проводился при давлении 24,13 МПа, температуре 80 °С в течение 30 мин. В случае водного крашения с диспергаторами температура составляла 120 °С, время крашения 60 мин [9]. Эти параметры свидетельствуют о том, что процесс, реали-

зуемый в среде СК СО₂, является энергетически менее затратным. Исследования проводились с тремя дисперсными азокрасителями, для которых получены одинаковые прочностные характеристики окрасок. Отмечается, что при давлениях выше 24,13 МПа (для температуры 80 и 100 °С) сорбция красителей волокном имеет область насыщения.

Авторами [10] изучено влияние температуры и плотности СК СО₂ на процесс крашения во флюиде в диапазоне температур 85...125 °С и плотности флюида 400...500 кг/м³. Установлено, что концентрация насыщения красителя в полиэфире увеличивалась, а коэффициент распределения уменьшался с ростом температуры, причем последний имел логарифмическую зависимость от обратной температуры. Увеличение плотности жидкости приводило к увеличению концентрации насыщения и уменьшению коэффициента распределения. Оптимальная температура и плотность растворителя для сверхкритического процесса позволили достичь той же концентрации красителя на волокне, что и при окрашивании в воде. Так же как и в случае водного крашения, адсорбция красителя на полиэфире протекала в соответствии с адсорбцией Нернста. Эксперименты показали, что крашение являлось экзотермическим с отрицательным изменением энтропии. Авторы [10] сделали вывод, что термодинамические характеристики сверхкритического и водного крашения примерно одинаковы, с одинаковыми концентрациями насыщения, термодинамическим средством, теплотой и энтропией крашения.

В начальных опытах по крашению было осуществлено окрашивание полиэфирных нитей в паковках, а технологические особенности процесса в среде СК позволили подобрать оттенок цвета [6]. Позднее правительством Италии был поддержан проект, целью которого стало создание пилотной установки, на которой можно было бы осуществлять СК крашение бобин с пряжей [11]. Максимальная производительность опытной установки составила около 5 кг/ч, а общая продолжительность процесса крашения (около 1,5 ч) значительно короче, чем при традиционном способе (3-4 ч).

В том же аспекте получения окрасок определенного типа развивался и ряд других исследований [11, 12]. С помощью СК СО₂ проводилось графическое крашение полиэфирной ткани. Графический эффект крашения полиэфирных тканей в СК СО₂ достигался за счет различных диффузионных свойств красителей. Особенностью проведения процесса в данном случае было то, что сложенную веером вдоль ткань равномерно обернули тремя слоями хлопчатобумажной ткани. Массовое соотношение красителей и ткани составляло 4%. Крашение проводили в течение 30 минут при температуре 80...140 °С и давлении 18...27 МПа. Авторы показали, что из-за разницы в химической структуре группы красителей и высокой диффузионной подвижности растворителя становится возможным управляемое растворение красителей. Из-за блокирующего эффекта тканей, препятствующего окрашиванию, небольшое количество молекул красителя может попасть в динамический пограничный слой места связки, что приведет к невозможности адсорбции на поверхности волокон. Кроме того, в месте пучка и организационной структуры волокон образовывались капиллярные каналы. Соответственно, красители могли переноситься СК СО₂ и распространяться в части участков, препятствующих окрашиванию, через эти капиллярные каналы. Таким образом, эффект графического окрашивания в СК СО₂ был получен за счет различной скорости переноса и количества красителей. Наибольшее влияние на окрашивание с цветным графическим эффектом оказало соотношение смешивания красителей. Эффект от окрашивания таким способом дисперсными красителями усиливался с увеличением доли компаунда. Количество дисперсных красителей, диффундировавших к месту связки, постоянно увеличивалось с увеличением температуры и давления.

Среда СК СО₂ позволяет успешно производить окрашивание полиэфирной ткани натуральными красителями, в частности куркумином, без использования дополнительных реагентов и предварительной обработки основы [13, 14]. Согласно экспери-

ментальным результатам на качество окрашивания куркумином значительно влияют давление в системе и температура крашения. Оптимальные условия крашения: 120 °С, давление 25 МПа и продолжительность крашения 1 час [13]. Результаты показали [15], что интенсивность цвета увеличивается с увеличением концентрации красителя, а более высокая интенсивность цвета (значение K/S выше 17) может быть достигнута при использовании низкой концентрации куркумина (около 0,75 весовых процентов). Кроме того, окрашенные ткани проявляли желаемую антимикробную, антиоксидантную и УФ-защитную активность при приемлемой стойкости окраски к стирке и истиранию. Это исследование позволяет поновому взглянуть на устойчивое производство цветных и биоактивных полиэфирных тканей с использованием куркумина с помощью ресурсосберегающей и экологически чистой техники окрашивания в СК СО₂.

При применении флюидных технологий возможно изготовление фотохромного «smart» текстиля. Результаты работы [16] показали, что ткани из полиэфира, окрашенные в среде СК СО₂ с использованием коммерческих фотохромных красителей на основе спирооксазина, проявляют свойства обратимого изменения цвета при воздействии и удалении УФ-излучения. Это хорошая альтернатива традиционным процессам крашения не только из-за экономических преимуществ, но и из-за экологического выигрыша (отказа от использования воды, органических растворителей, текстильных вспомогательных веществ). Способ требует небольшого количества красителя и короткого времени окрашивания (1 час при температуре 120 °С и давлении 25 МПа). Авторы отмечают, что необходима доработка способа для повышения долговечности окраски.

Для улучшения результатов крашения в некоторых случаях целесообразно использовать добавки соразтворителей к флюиду. В качестве соразтворителей используют алифатические спирты, ацетон, толуол [17...19]. Авторы указанных исследований полагают, что введение полярных соразтворителей в

среду неполярного диоксида углерода способствует повышению растворимости красителей и обеспечивает пластификацию волокнообразующего полимера. Например, модифицирование среды СК растворителя добавками малых количеств ацетона приводит к возрастанию скорости сорбции красителя в 2...5 раз [20].

Детально влияние добавки этанола на результаты крашения пряжи из полиэтилен-тефталата исследовано в работе [21]. Экспериментально измерены в различных рабочих условиях равновесное поглощение и коэффициенты распределения трех азокрасителей между полимером и жидкой фазой. Установлено, что присутствие модификатора повышает концентрацию красителя в пряже и растворимость красителя в сверхкритической фазе, что позволяет получать хорошие результаты при крашении в условиях с низкими параметрами.

Благодаря развитию исследований процессов крашения в СК CO₂ удалось осуществить окрашивание химически инертного полипропилена (ПП). ПП имеет достаточно низкую себестоимость, легко перерабатывается, обладает популярностью во многих сферах применения. Но использование ПП очень сильно ограничено его плохой способностью к окрашиванию.

Авторы [22] провели крашение ПП ткани одностадийным методом, используя гидразонпропаннитриловые дисперсные красители как в водной, так и в СК CO₂ среде. Крашение проводили без какой-либо модификации ткани и сравнивали результаты. Изучено влияние на них параметров крашения (концентрация красителя, температура, время и давление). Для обеих красящих сред измеряли поглощение красителя, выраженное как интенсивность цвета (K/S). Показано, что интенсивность цвета окрашенных полипропиленовых волокон в СК CO₂ была значительно выше, чем в воде. Устойчивость к стирке, трению, свету и сублимации окраски образцов, окрашенных в обеих средах, показала очень хорошие результаты. Результаты ATR-FTIR анализа образцов, окрашенных в воде и СК CO₂, хорошо согласуются со структурой используемого красителя.

Для облегчения крашения ПП волокно зачастую производят с добавкой из полиэфира (ПЭ), который окрашивается дисперсным красителем и традиционным методом, и с использованием СК CO₂ технологий. В исследовании [23] обработке подвергались композитные волокна из ПЭ с оболочкой из сополимера ПП. Сначала проводилась высокотемпературная обработка при 150 °С в течение 1 часа, затем окрашивание тремя типами дисперсных красителей в среде СК CO₂ при различных температурах и давлениях. Исследование методом СЭМ поперечного сечения волокна, окрашенного в СК условиях, показало повышение упорядоченности распределения ПЭ в сердцевине волокна в результате термического воздействия при отжиге. Выход красителя в волокно определялся экстракцией. Количество его варьировалось в зависимости от химической природы волокна, температуры и давления при крашении. Выявлено, что так же, как и при крашении ПЭ, рост давления оказывает более значительное влияние на выбираемость красителя по сравнению с ростом температуры. Крашение становится эффективным при температуре 100...120 °С и давлении, превышающем 50 МПа [23].

Иной подход к модифицированию ПП для последующего крашения в среде СК CO₂ демонстрируется авторами [24]. В исследовании использовалось введение в полипропилен перед прядением сверхразветвленного полимера. Это заметно улучшило окрашиваемость полипропилена с помощью красителя С.І. Дисперсного синего 56. Краситель проявлял в этом случае большую субстантивность по отношению к модифицированному ПП, чем к его немодифицированному аналогу. Повышение выхода красителя в волокно в данном случае объяснялось приобретением полярных групп, обеспечиваемых модифицированным сверхразветвленным полимером. Поглощение красителя модифицированным волокном достигало максимума при 110 °С. Это позволило предположить, что произошло «насыщение» введенными полярными группами. Авторы отмечают, что добавка 3% сверхразветвленного ПП повышает устойчивость

окраски к стирке при 60 °С, а стойкость к свету остается неудовлетворительной. На физические свойства волокна данное модифицирование ПП влияния не оказывает.

Чтобы сделать результаты СК крашения применимыми в промышленных условиях, кроме модифицирования текстильного субстрата (ПП), необходимо синтезировать новые красители разных цветов и оттенков, которые будут эффективными при крашении в среде СК CO₂. Специально для использования в СК CO₂ синтезированы восемь производных красителя 3-(3-хлорфенил)-1-фенил-4-(дiazенилпроизводные)-1H-пиразол-5-амин [25].

В работе [25] описано крашение ПП в широком диапазоне условий (температура крашения 100...120 °С, время крашения 1-2 ч, концентрация красителя 2...4% массы ткани, давление 15...25 МПа). Отмечено значительное улучшение устойчивости окраски к стирке и трению. Рамановская спектроскопия убедительно показала, что краситель абсорбировался всеми слоями полипропилена.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), так же как и полипропилен, относится к полиолефиновым волокнам и сложно поддается крашению. Авторы [26], чтобы осуществить этот процесс, использовали СК CO₂. Были выбраны 5 гидрозонопропаннитриловых красителей, обладающих антибактериальными свойствами, которые позволили бы одновременно функционализировать текстильный материал. Накрашиваемость ткани из СВМПЭ в этом эксперименте оценивали путем измерения цвета. Крашение проводили при давлении 20 МПа и температуре 120 °С. Увеличение времени обработки и концентрации красителя позволило повысить выход красителя в волокно. Добавление в красильную среду со-растворителя декалина способствовало повышению окрашиваемости текстильного материала. В то же время декалин, присутствующий при СК крашении, привел к снижению кристалличности волокон СВМПЭ, что повлекло за собой уменьшение прочности на разрыв.

Рядом исследователей опубликованы результаты крашения в СК среде полиамидов, трудно поддающихся крашению: нейлона 6 [27, 28], нейлона 66 [29] и арамидов [30]. Практически все работы проводились с красителями, специально синтезированными для условий крашения из СК флюида. Ряд исследований направлен на изучение влияния добавок-со-растворителей, облегчающих введение красителя в волокно, на процесс крашения. Проведение работ по синтезу оправдано возможностью реализации ресурсосберегающего крашения, проходящего по замкнутому циклу без потребления воды.

В работе [27] описан синтез нового дисперсного азокрасителя из 3-цианоацетилиндола для тканей из полиэфира и нейлона 6. Показано влияние условий процесса крашения, таких как концентрация красителя, давление, температура и время крашения, на интенсивность окраски ткани. Определены интенсивность и положение цвета в координатах CIELAB [27]. Авторы отмечают, что окраска имеет прекрасные характеристики по устойчивости.

В исследовании [28] специально синтезирована серия новых красителей 3-(3-хлорфенил)-1-фенил-4-(дiazенилпроизводные)-1H-пиразол-5-амин для использования со сверхкритическим диоксидом углерода. С их помощью провели крашение тканей из полиэстера и нейлона 6 в СК CO₂ и водных средах. Оценка поглощения цвета, выраженная через интенсивность цвета (K/S), показала, что результаты крашения тканей из полиэстера и нейлона 6 в СК CO₂ значительно лучше, чем при использовании водного способа. Оценка прочности окрасок тканей показала отличные результаты. Рамановской спектроскопией убедительно показано, что краситель поглощается всеми слоями ткани. Применение предлагаемых красителей позволит избежать использования воды и всех дорогостоящих обработок, осуществляемых по водным технологиям.

Авторами работы [29] из коммерчески недорогих исходных материалов синтезированы азокрасители на основе тиазола (6А и 6В) и производных антрахиноновых кра-

сителей (6C, 6D и 6E). Чтобы изучить возможность расширения масштабов крашения сверхкритическим диоксидом углерода до производственного уровня, были проведены эксперименты по крашению тканей из нейлона 66. Все пять красителей (6А-6Е) обеспечивали получение хорошей интенсивности цвета. Два красителя (6А и 6С) продемонстрировали особенно высокую фиксацию на волокне. Для всех красителей (6А-6Е) получены отличные результаты стойкости к стирке и поту (степень выцветания и окрашивания 4–5). Эти результаты позволяют надеяться, что незначительные вложения в процесс синтеза нужных красителей сделают возможным осуществление процесса крашения тканей из нейлона 6,6 в экологически чистой и энергоэффективной сверхкритической среде углекислого газа.

Оригинальный подход к крашению метаарамидной ткани предложен авторами работы [30], в которой в качестве модификаторов СК среды для обеспечения внедрения красителя в волокно использованы диметилтерефталат, этиловый спирт и CINDYE DNK. В исследовании применялись красители Disperse Blue Black 79, Disperse Rubine H-2GL и Disperse Yellow EC-3G. Роль носителей в сверхкритическом диоксиде углерода аналогична роли полярных соразтворителей как агентов, влияющих на полярность растворителя. Влияние различных носителей на окрашиваемость метаарамидной ткани оценивали путем измерения интенсивности цвета образцов. Крашение проводили при различных температурах, давлении, времени, концентрации красителей, концентрации носителей и потоках углекислого газа. Результаты показали, что носители, добавленные в сверхкритический диоксид углерода, благотворно влияют на диффузию молекул дисперсных красителей в аморфную область метаарамидного волокна, тем самым улучшая его окрашиваемость. Сравнение эффективности трех носителей показало, что значения K/S образцов метаарамида, окрашенных в присутствии этилового спирта, выше, чем образцов, окрашенных с диметилтерефталатом, а максимальные значения K/S наблюдались при добавлении CINDYE DNK.

CINDYE DNK представляет собой ароматическое амидное соединение, имеющее структуру, аналогичную метаарамиду. CINDYE DNK демонстрирует лучшее сродство к сегменту макромолекулярной цепи метаарамида по сравнению с двумя другими носителями. Как показано в [31], в СК CO₂ молекулы-носители диффундируют в метаарамидное волокно и взаимодействуют с макромолекулами волокна, благодаря силам Ван-дер-Ваальса и водородным связям превращая связи «волокно-волокно» в связи «волокно-носитель». Таким образом, интенсивность взаимодействия между макромолекулами волокна уменьшается, а подвижность сегментов цепи макромолекулы волокна увеличивается. Соответственно, увеличивается скорость диффузии и количество поглощенных дисперсных красителей. В процессе крашения молекулы красителя постепенно проходят через диффузионный пограничный слой, диффундируют и поглощаются поверхностью метаарамидного волокна под действием сил притяжения между молекулами. Затем происходит диффузия красителя в волокно. Окрашенные таким способом метаарамидные ткани обладают хорошей стойкостью окраски к стирке, истиранию и свету (оценка 4–5).

Использование СК CO₂ позволило улучшить качество печатных рисунков на метаарамидной ткани. Получены фиолетовый и желтый оттенок при использовании печатной пасты на основе 40% натрийкарбоната и 60% гуаровой камеди. У образцов, напечатанных по СК технологии, устойчивость цвета к стирке и истиранию выше по сравнению с образцами, напечатанными по водной технологии [32]. Кроме того, образцы продемонстрировали двухфотонную флуоресценцию: излучение равномерно распределялось по всей поверхности ткани, что позволит использовать печатный метаарамид с печатным рисунком в качестве сигнальной ткани.

При разработке безводных способов крашения изучены возможности крашения в среде СК CO₂ гидрофильного хлопкового волокна. Для хлопка применены модификаторы, придающие ему гидрофобные свойства. На основе использования бензоилхло-

рида проведена реакция ковалентного связывания реакционноспособных групп волокна с арильными остатками [33]. Более простым в использовании является бензоилтиогликолат натрия (БТГ), воднорастворимый агент бензолации [34]. При его применении достигались удовлетворительные показатели крашения. Введение красителя в хлопковое волокно в среде гидрофобного растворителя помогает обеспечить предварительная обработка субстрата полиэтиленгликолем (ПЭГ) [35], т. к. ПЭГ является пластификатором целлюлозы. Показатели стирки и светостойкости при обработке с ПЭГ достигали нужного уровня.

Исследования по крашению хлопковых волокон начаты в 90-е годы XX века. На их основании стало понятно, что достичь устойчивых окрасок, используя путь модифицирования хлопкового волокна, весьма проблематично. Решить эту проблему можно путем синтеза новых красителей для СК CO₂ среды.

Установлено, что лучшими красителями для хлопка являются фтортриазины. Их взаимодействие с хлопком улучшается при добавлении в реакционную среду небольших количеств кислот. Авторы [36] синтезировали несколько неполярных реактивных красителей с фтортриазином в качестве реакционной группы. Проведено крашение хлопка этими красителями при различных концентрациях в небольшом реакторе периодического действия. Во всех условиях крашения получена равномерная окраска образцов без повреждения волокна. Достигнута 100% фиксация красителя и значения интенсивности окраски (K/S) до 30 единиц.

Термодинамические параметры крашения, такие как энтальпия и энтропия активации, чрезвычайно важны для понимания и проведения процесса крашения. Поэтому были определены кинетические и термодинамические параметры крашения хлопка в среде СК CO₂ красителем реактивным золотисто-желтым К-2РА [37]. Отмечено, что коэффициент диффузии красителя растет с увеличением температуры, а энергия активации диффузии уменьшается в новой среде. Это достаточно эффективно снижает

энергию процесса крашения. Полученные данные свидетельствуют, что адсорбция золотисто-желтого К-2РА является экзотермическим процессом. Поэтому подвижность и свобода молекул красителя после снятия рабочих параметров процесса заметно снижаются.

Для этого же красителя исследовано влияние температуры, давления, времени крашения, концентрации красителя и влажности газа на процесс окрашивания целлюлозы [38]. Результаты показывают хороший эффект крашения, который обеспечивается протеканием реакции нуклеофильного замещения реакционноспособной монохлортриазиновой группы в реактивном золотисто-желтом К-2РА и гидроксильных функциональных группах в молекулах хлопка. Подобраны условия процесса, при которых достигается максимальная интенсивность цвета окрашенных образцов: температура 90 °С, давление 20 МПа, концентрация красителя 5% и влажность газа 5% в течение 60 мин в СК CO₂. Устойчивость к стирке, истиранию и светостойкость окраски образцов оценивалась выше 4.

Значительного улучшения стойкости окраски к стирке и трению удалось достичь при использовании специально синтезированных реактивных дисперсных красителей с моно- и биацилфторидными реакционноспособными группами [39]. Это стало возможным за счет образования ковалентной связи между реакционноспособной группой красителей и функциональной группой хлопкового волокна. Крашение хлопка проводилось в СК CO₂ при температуре от 60 до 120 °С, времени от 1 до 3 ч и концентрации 0,5% (по массе ткани). Окраска ткани характеризовалась высокой стойкостью. Кроме того, конечная продукция соответствовала стандартам окраски одежды.

Благодаря образованию прочных химических связей между тканью и реактивным дисперсным красителем удалось получить качественную окраску нейлоновых и хлопчатобумажных тканей [40]. Разработанный и успешно синтезированный реактивный дисперсный краситель с трицианопирролидоном в сочетании с реактивной триазиновой группой (CNU-CY) использовали при

крашении в среде СК CO₂. Цветовые характеристики образцов определяли методом УФ-видимой абсорбционной спектроскопии. Результаты экспериментов по окрашиванию показали превосходную стойкость цвета и фиксацию красителя как на нейлоновых, так и на хлопчатобумажных тканях.

Попытка использовать натуральные красители при «зеленом» крашении тканей из натуральных волокон сделана в работе [41]. Обычно при использовании натурального красителя в СК крашении глубина цвета и стойкость окраски натуральной ткани оказывались низкого качества. В исследовании [41] крашение осуществлялось с помощью ализарина, являющегося натуральным красителем, к которому были привиты алкильные и гидроксилалкильные группы. Результаты показали, что глубина цвета натуральных тканей, окрашенных алкилализарином и гидроксилалкилализарином, увеличилась. Это связано с повышением растворимости алкилализарина и гидроксилалкилализарина в СК CO₂. Шерсть, окрашенная гидроксibuтилаллизарином, продемонстрировала наилучшую глубину цвета (значение K/S 6,44), а хлопковая ткань, окрашенная гидроксилалкилализарином, показала хорошую стойкость к стирке и истиранию (около 4–5 уровня), поскольку этот гидроксилалкилализарин мог быть связан ковалентной связью с натуральной тканью.

Химическая природа шерстяных и хлопковых волокон позволяет проводить их крашение в среде СК CO₂ только красителями, растворимыми в СК растворителе и имеющими сродство к гидрофильному волокну. Авторы [42] использовали специально синтезированный азокраситель, содержащий винилсульфоновую реакционноспособную группу, для шерстяных и хлопковых волокон. В работе [43] описан синтез красителя, включающего три фрагмента антрахиноновой матрицы, мостиковую группу и ди-хлортриазин-реактивную группу для экологичного крашения в среде СК CO₂ шелка и шерсти. В этих экспериментах получена равномерная окраска натуральных материалов с высокими показателями стойкости. Важно понимать, что несмотря на необходимость разработки и синтеза новых типов

красителей СК способ крашения имеет неоспоримое преимущество – это отсутствие отходов процесса.

Вышеописанные примеры крашения, в которых получена окраска хорошего качества, предполагают разработку широкого спектра красителей для различных тканей. С помощью простых методов синтеза можно получить эффективные красители, имеющие различные виды функциональных групп, которые будут применимы для экологически чистого СК CO₂ крашения синтетических и натуральных материалов.

Проведение процессов обработки волокон при высоких давлении и температуре и в новой среде требует изучения влияния на волокно всех вышеперечисленных факторов. Исследование микрофибриллярной полиэфирной нити, обработанной в СК CO₂ [44], свидетельствует о повышении степени кристалличности полиэфира. По сравнению с давлением и средой проведения процесса наибольшее влияние на возрастание степени кристалличности оказывает температура. Увеличение размера кристаллических областей происходит за счет образования новых областей, более мелких и менее совершенных. Сканирующая электронная микроскопия позволяет сделать вывод, что олигомеры из внутреннего объема волокна выталкиваются при таких давлениях на поверхность, в результате на их месте образуются новые микропустоты. Всем этим изменениям в большой степени способствует высокая микрофибриллярность исследованных полиэфирных образцов. Увеличение общей кристалличности волокна зафиксировано при стандартных режимах обработки полиэфирной ткани (температура до 150 °С, максимальное давление 40 МПа, время 10...60 мин) [45, 46].

Наиболее подробно морфология полиэфирного волокна после нового типа обработки изучена в работах [47, 48]. Авторами использованы методы оптического двойного лучепреломления, термического анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и определения прочностных свойств полиэфирных волокон различных структур.

Как указывается в работе [49], характеристики при растяжении полиэфирного во-

локна после крашения в среде СК меняются незначительно. Поверхность хлопчатобумажного волокна после обработки СК CO_2 становится более шероховатой, на ней появляются складки и полосы, параллельные оси волокна [50].

Обработка в среде СК CO_2 полиэфирного (полиэтилентерефталатного) материала ведет к выделению из объема волокна и отложению на поверхности олигомеров этилентерефталата, что может отрицательно повлиять на качество окрашенного и отделанного волокнистого материала [51]. В работе [52] проанализировано влияние условий обработки ПЭ волокнистого материала в среде СК CO_2 на количественный выход и локализацию на поверхности циклических олигомеров этилентерефталата. Полученные экспериментальные данные показывают, что, варьируя параметры проведения обработки в СК среде, можно регулировать содержание олигомеров на поверхности полиэфирного волокнистого материала.

Современные требования к текстильным материалам ставят перед исследователями задачу получения новых функциональных материалов с определенными свойствами [53...56]. Потребителю во многих случаях нужен не обычный текстиль, а материал, обладающий гидрофобными, дезодорирующими, фунгицидными, негорючими и т. п. свойствами. Для многих случаев функционализации текстильного материала очень удобной средой является СК CO_2 . В частности, СК CO_2 обладает растворяющей способностью по отношению к низкомолекулярной фракции фторсодержащего препарата «Форум» [57], который представляет собой ультрадисперсный политетрафторэтилен, полученный методом термогазодинамической деструкции. «Форум» нерастворим ни в одном известном органическом растворителе. Благодаря возможности растворения его в СК CO_2 получены ультратонкие водоотталкивающие пленки на поверхности полиэфирных волокон [58...63]. Высокий угол смачивания водой текстильного полиэфирного материала с таким покрытием свидетельствует о его сверхгидрофобности [64].

Водо/маслоотталкивающие свойства удалось придать полиэфирным тканям в среде

СК CO_2 в растворе с органическим фторсодержащим соединением [65]. Показано, что покрытие наносилось равномерно, не ухудшая воздухопроницаемости текстильного материала, но способствуя повышению его механической прочности. Средние углы смачивания для воды и гексадекана в этом случае составили $147,58^\circ$ и $143,78^\circ$ соответственно.

Авторами работы [66] синтезированы новые гидрофобизаторы с трехмодульным типом строения молекулы. Синтез проведен исходя из коммерческой доступности сырья – полифторированных спиртов, пропансульфона и 3-триэтоксисиллил-пропил-амин. Получены водоотталкивающие ультратонкие покрытия на полиэфирных тканях.

Химические соединения, способные обеспечить огнезащитную отделку тканей, в основном плохо растворимы в воде. Поэтому использование СК CO_2 для таких веществ открывает новые перспективы. В работе [67] представлены результаты синтеза новых фосфорно-азотсодержащих производных пиперазина. Они были нанесены в СК среде на хлопчатобумажные ткани и испытаны как замедлители горения. В результате был получен материал с хорошими показателями огнезащитности.

Использование СК CO_2 позволяет наносить наночастицы металлов на природные волокна, обеспечивая достаточную адгезию и равномерность. В работе [68], посвященной нанесению наночастиц золота на шелк, показано, что для недопущения ухудшения свойств волокна нужен предварительный подбор условий нанесения. Установлено, что наночастицы располагаются в основном в реорганизованных доменах аморфного шелка. Диаметр эффективных наночастиц составляет 5...150 нм.

Наночастицы серебра, синтезированные на поверхности шерстяной ткани [69] в среде СК CO_2 , проявляют превосходную каталитическую активность, антистатические и антибактериальные свойства. При нанесении наночастиц из среды СК достигается более высокая их адгезия, нежели при использовании традиционных способов. Авторы [70] указывают на эффективность обработки в среде СК CO_2 натуральных

хлопковых волокон серебром с целью достижения противогрибковых свойств.

Высокие растворяющие свойства СК CO₂ позволили выполнить нанесение на полиэфирную ткань натуральных функциональных агентов (серицин, коллаген или хитозан) [71]. Растворение удалось осуществить в присутствии соразтворителя – хлороформа. Модифицированная ткань продемонстрировала улучшение смачиваемости поверхности и хорошие антибактериальные характеристики против золотистого стафилококка. Такой вид модификации целесообразно использовать для иммобилизации натуральных функциональных агентов на поверхности полиэфирной ткани.

Авторами [72] описаны принципы импрегнации текстильных материалов из среды СК CO₂, разнообразные возможности функционализации. Отмечается, что для выбора подходящих функциональных агентов, которые будут наилучшим образом работать в СК растворителе, необходимы дальнейшие исследования их растворимости, совместимости и последующей оптимизации процессов.

Взросший интерес исследователей к использованию СК CO₂ в процессах текстильной химии во многом обусловлен требованиями к сохранению водных природных ресурсов, которые в значительном количестве потребляются при обработке волокнистых материалов. Растворяющие возможности СК CO₂ по отношению к соединениям гидрофобной природы делают этот растворитель востребованным для процессов в текстильной химии и технологии, так как большинство волокон и функционализирующих препаратов (включая красители) имеют такую природу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *De Oliveira C.R.S., de Oliveira P.V., Pellenz L., de Aguiar C.R.L., da Silva Júnior A.H.* Supercritical fluid technology as a sustainable alternative method for textile dyeing: An approach on waste, energy, and CO₂ emission reduction // *Journal of Environmental Sciences*. 2024. V. 140. P. 123...145.

2. *Hussain T., Wahab A.* A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing // *J. Clean. Prod.* 2018, V. 198. P. 806...819.

3. *Киселев М.Г., Кумеева Т.Ю., Пуховский Ю.П.* Применение сверхкритического диоксида углерода

в текстильной промышленности // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46, № 1. С. 116...120.

4. *Banchero M.* Recent advances in supercritical fluid dyeing // *Color. Technol.* 2020. V. 136. P. 317...335.

5. *Goñi M.L., Gañán N.A., Martini R.E.* Supercritical CO₂-assisted dyeing and functionalization of polymeric materials: A review of recent advances (2015–2020) // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 54. 101760.

6. *Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.* Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Processes // *J. Text. Inst.* 1993, V. 84. P. 534...552.

7. *Saus W., Knittel D., Schollmeyer E.* Dyeing in CO₂ - The effect of changing parameters // *Text. Praxis*. 1992. V. 47. P. 1052...1054.

8. *Saus W., Knittel D., Schollmeyer E.* Dyeing of textiles in supercritical carbon dioxide // *Textile Research Journal*. 1993. V. 63, N3. P. 135...142.

9. *Giorgi M., Cadoni E., Maricca D., Piras A.* Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ // *Dyes and Pigments*. 2000. V. 45. P. 75...79.

10. *Van Der Kraan M., Fernandez Cid MV., Witkamp G.-J.* Equilibrium Study on the Disperse Dyeing of Polyester Textile in Supercritical Carbon Dioxide // *Textile Research Journal*. 2007, V. 77, № 8. P. 550...558.

11. *Banchero M., Sicardi S., Ferri A., Manna L.* Supercritical dyeing of textiles – from the laboratory apparatus to the pilot plant // *Textile Research Journal*. 2008, V. 78, № 3. P. 217...223.

12. *Zheng L.J., Zhang J., Du B., Zhao Y.P., Ye F.* Supercritical CO₂ for color graphic dyeing: theoretical insight and experimental verification. *Therm. Sci.* 2015. V. 19. P. 1287...1291.

13. *Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V.* Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: part I - investigating colouration properties // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 152. 104548.

14. *Kabir S.M., Hasan M., Uddin Z.* Novel Approach to Dye Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric in Supercritical Carbon Dioxide with Natural Curcuminoid Dyes // *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2019. V. 27, № 3(135). P. 65...70.

15. *Abate M.T., Zhou Y., Guan J., Chen G., Ferri A., Niers V.* Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: part II - Effect of dye concentration on the colour and functional properties // *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 157. 104703.

16. *Abate M.T., Seipel S., Junchun Yu, Vikova M., Vik M., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V.* Supercritical CO₂ dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles // *Dyes and Pigments*. 2020. V. 183. 108671.

17. *Chang K.H., Bae H.K., Shim J.J.* Dyeing of PET textile fibers and films in supercritical carbon dioxide // *Korean J. Chem. Eng.* 1996. V. 13, N 3. P. 310...316.

18. *Sicardi S., Manna L., Banchero M.* Diffusion of disperse dyes in PET films during impregnation with a supercritical fluid // *J. Supercrit. Fluids*. 2000. V. 17, N 2. P. 187...194.

19. *Sicardi S., Manna L., Banchero M.* Comparison of dye diffusion in poly(ethylene terephthalate) films in the

presence of a supercritical or aqueous solvent // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39, N 12. P. 4707...4713.

20. *Chang K.H., Bae H.K., Shim J.J.* Dyeing of PET textile fibers and films in supercritical carbon dioxide // *Korean J. Chem. Eng.* 1996. V. 13, N3. P. 310...316.

21. *Banchero M., Manna L., Ferri A.* Effect the addition of a modifier in the supercritical dyeing of polyester // *Coloration Technology.* 2010. V. 126, № 3. P. 171...175.

22. *Elmaary T.A., Elsisi H., El-Taweel F., Okubayashi S.* Water free dyeing of polypropylene fabric under supercritical carbon dioxide and comparison with its aqueous analogue // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. V. 139. P. 114...121.

23. *Hori T., Kongdee A.* Show more Dyeing of PET/co-PP composite fibers using supercritical carbon dioxide // *Dyes and Pigments.* 2014. V. 105. P. 163...166.

24. *Burkinshaw S.M., Froehling P.E., Mignanelli M.* The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres // *Dyes and Pigments.* 2002. V. 53 (3). P. 229...235.

25. *Elmaaty T.A., Elsisi H., Negm I.* Dyeing characteristics of polypropylene fabric dyed with special disperse dyes using supercritical carbon dioxide // *Fibers and Polymers.* 2021. V. 22. P. 1314...1319.

26. *Ma J., Elmaaty T.A., Okubayashi S.* Effect of supercritical carbon dioxide on dyeability and physical properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber // *Autex Res. J.* 2019. V. 19. P. 228...233.

27. *Elmaaty T.M.A., El-Taweel F.M., Elsisi H.G.* Water-free dyeing of polyester and nylon 6 fabrics with novel 2-oxoacetohydrazonoyl cyanide derivatives under a supercritical carbon dioxide medium // *Fibers Polym.* 2018. V. 19. P. 887...893.

28. *Elmaaty T. M.A., Sofan M., Kosbar T., Elsisi H., Negm I.* Green approach to dye PET and nylon 6 fabrics with novel pyrazole disperse dyes under supercritical carbon dioxide and its aqueous analogue // *Fibers Polym.* 2019. V. 20. P. 2510...2521.

29. *Penthala R., Heo G., Kim H., Lee I.Y., Ko E.H., Son Y.A.* Synthesis of azo and anthraquinone dyes and dyeing of nylon-6,6 in supercritical carbon dioxide // *J. CO2 Util.* 2020. V. 38. P. 49...58.

30. *Da Zheng H., Zhang J., Yan J., Zheng L.J.* Investigations on the effect of carriers on meta-aramid fabric dyeing properties in supercritical carbon dioxide // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 3470...3479.

31. *Liang P., Wang L.* Effects of disperse dyes treated by carrier Cindye Dnk // *Dyest. Color.* 2010. V. 47. P. 24...27.

32. *Cheng S., Li S., Zheng H., Du B., Zheng L.* Facile preparation of high-performance fluorescent aramid using supercritical CO₂ // *The Journal of Supercritical Fluids.* 2023. V. 199. 105975

33. *Ozcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Lewis D.M.* Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide // *Dyes and Pigments.* 1998. V. 36. P. 103...110.

34. *Ozcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Broadbent P.J., Lewis D.M. J.S.* Dyeing of modified

cotton fibers with disperse dyes from supercritical carbon dioxide // *J Soc Dyers Colour.* 1998. V. 114. P. 169...173.

35. *Beltrame P.L., Castelli A., Selli E., Mossa A., Testa G., Bonfatti A.M., Sevesc A.* Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide // *Dyes and Pigments.* 1998. Vol. 39, № 4. H. 335...340.

36. *Cid M.V.F., Spronsen J., Kraan M., Veuglers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G.J.* Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes // *Green Chem.* 2005. V. 7. P. 609...616.

37. *Zhang J., Zheng L.J., Zhao Y.P., Yan J., Xiong X.Q., Du B.* Green dyeing of cotton fabrics by supercritical carbon dioxide // *Therm. Sci.* 2015. V. 19. P. 1283...1286.

38. *Zhang J., Zheng H., Zheng L.* Optimization of eco-friendly reactive dyeing of cellulose fabrics using supercritical carbon dioxide fluid with different humidity // *J. Nat. Fibers.* 2018. V. 15. P. 1...10.

39. *Yang D.F., Kong X.J., Gao D., Cui H.S., Huang T.T., Lin J.X.* Dyeing of cotton fabric with reactive disperse dye contain acyl fluoride group in supercritical carbon dioxide // *Dyes Pigm.* 2017. V. 139. P. 566...574.

40. *Penthala R., Park S.H., Oh H., Lee I.Y., Ko E.H., Young-A. Son Y.-A.* An ecofriendly dyeing of nylon and cotton fabrics in supercritical CO₂ with novel tricyanopyrrolidone reactive disperse dye // *Journal of CO₂ Utilization.* 2022. V. 60. 102004

41. *Wu J., Zhao H., Wang M., Zhi W., Xiong X., Zheng L.* A novel natural dye derivative for natural fabric supercritical carbon dioxide dyeing technology // *Fibers Polym.* 2019. V. 20. P. 2376...2382.

42. *Luo X., White J., Thompson R., Rayner C., Kulik B., Kazlauciusas A., He W., Lin L.* Novel sustainable synthesis of dyes for clean dyeing of wool and cotton fibres in supercritical carbon dioxide // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 199. P. 1...10.

43. *Yan K., Zhang Y., Xiao H., Shi M., Long J.* Development of a special SCFX-AnB3L dye and its application in ecological dyeing of silk with supercritical carbon dioxide // *J. CO2 Util.* 2020. V. 35. P. 67...78.

44. *Sfiligoj M., Zipper P.* WAXS analysis of structural changes of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by supercritical-fluid dyeing // *Colloid Polim. Sci.* 1998. V. 276. P. 144...151.

45. *Giorgi M., Cadoni E., Maricca D., Piras A.* Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ // *Dyes and Pigments.* 2000. V 45. P. 75...79.

46. *Sfiligoj M., Zipper P.* The influence of different treatment media on the structure of PET fibres // *Materials Research Innovations.* 2002. V.6. P. 55...64.

47. *Drews M., Jordan C.* The effect of supercritical CO₂ dyeing conditions on the morphology of polyester fibers // *Textile chemist. colorist.* 1998. V. 30. P. 13...20.

48. *Hirogaki K., Tabata I., Hisada K., Hori T.* An investigation of the morphological changes in poly(ethylene terephthalate) fiber treated with supercritical carbon dioxide under various conditions // *J. Supercritical Fluids.* 2006. V. 38. P. 399...405.

49. Knittel D., Dugar S., Schollmeyer E. Influence of stabilizers against weathering degradation of synthetic fibers // Chem. Fibre International. 1997. V. 47. P. 46...48.
50. Gao D., Yang D.F., Cui H.S., Huang T.T., Lin J.X. Supercritical carbon dioxide dyeing for PET and cotton fabric with synthesized dyes by a modified apparatus // ACS Sustain. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 668...674.
51. Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П., Калинин Ю.А. Проблема циклических олигомеров в процессе колорирования и переработки полиэфира и пути ее решения // Хим. волокна. 2003. № 2. С. 35...37.
52. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н. Олигомеры этилентерефталата в процессах модифицирования полиэфирных тканей в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7, № 1. С. 36...45.
53. Киселев А.М., Румянцев Е.В., Одинцова О.И., Румянцева В.Е. Современные технологии получения текстильных материалов со специальными свойствами и области их применения // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 2 (398). С. 121...133.
54. Константинова З.А., Галлямова П.Ф., Владимирцева Е.Л., Одинцова О.И. Перспективные способы применения циклодекстринов в отделке текстильных материалов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 4 (406). С. 24...40.
55. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю. Применение теломеров тетрафторэтилена для придания высоких водоотталкивающих свойств полиэфирным тканям // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 6 (408). С. 154...163.
56. Ерзунов К.А., Одинцова О.И., Трезубов А.В., Ильичева М.Д. Самоочищающиеся наноразмерные покрытия на текстильных материалах // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 5 (401). С. 5...18.
57. Вопилов Ю.Е., Хохлов А.Р., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. №2. С. 4...15.
58. Пророкова Н.П., Кумеева С.Ю., Завадский А.Е., Никитин Л.Н. Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода // Хим. волокна. 2009. № 1. С. 26...30.
59. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Никитин Л.Н., Завадский А.Е. Придание полиэфирному волокнистому материалу сверхгидрофобных свойств на основе использования раствора низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 1. С. 134...146.
60. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Холодков И.В. и др. Исследование покрытия полиэфирных волокон политетрафторэтиленом в сверхкритическом диоксиде углерода // Журн. прикл. химии. 2012, Т. 85, Вып.1. С. 151...156.
61. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Придание сверхгидрофобных свойств полиэфирным тканям на основе использования растворов низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода // Растворы в химии и технологии модифицирования полимерных материалов: новое в теории и практике. Иваново: Изд-во «Иваново», 2014. С. 401...457.
62. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. Ультратонкие гидрофобные покрытия, полученные на полиэтилентерефталатных материалах из среды сверхкритического диоксида углерода с соразтворителями // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 2. С. 306...312.
63. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kholodkov I.V. Wear-Resistant Hydrophobic Coatings from Low Molecular Weight Polytetrafluoroethylene Formed on a Polyester Fabric // Coatings. 2022. V. 12. P. 1334.
64. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Придание полиэфирным тканям повышенной гидрофобности: формирование на поверхности волокон ультратонкого водоотталкивающего покрытия // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55, №3. С. 14...23.
65. Xu Y.-Y., Zheng L.-J., Ye F., Qian Y.-F., Yan J., Xiong X.-Q. Water/oil repellent property of polyester fabrics after supercritical carbon dioxide finishing // Therm. Sci. 2015, V. 19. P. 1273...1277.
66. Пестрикова А.А., Горбатюк Е.Д., Николаев А.Ю. и др. Изучение свойств фторсодержащих ультратонких гидрофобных покрытий полиэфирных материалов, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода // Fluorine Notes. 2019. Т. 127, № 6. С. 5...6.
67. Chang S., Condon B., Smith J., Easson M. Preparation of Flame Retardant Cotton Fabric Using Environmental Friendly Supercritical Carbon Dioxide // Int. J. Mater. Sci. Appl. 2017. V. 6. P. 269...276
68. Singh M., Dey E.S., Bhand S., Dicko C. Supercritical Carbon Dioxide Impregnation of Gold Nanoparticles Demonstrates a New Route for the Fabrication of Hybrid Silk Materials // Insects. 2022, V. 1. P. 13...18.
69. Peng L., Guo R., Lan J., Jiang S., Li C., Zhang Z. Synthesis of silver nanoparticles on wool fabric in supercritical carbon dioxide // Mater. Express. 2017. V. 7. P. 405...410.
70. Gittard S.D., Hojo D., Hyde G.K., Scarel G., Narayan R.J., Parsons G.N. Antifungal textiles formed using silver deposition in supercritical carbon dioxide // Journal of Materials Engineering and Performance. 2010. V. 19. P. 368...373.
71. Ma W.X., Zhao C., Okubayashi S., Tabata I., Hisada K., Hori T. A novel method of modifying poly(ethylene terephthalate) fabric using supercritical carbon dioxide // J. Appl. Pol. Sci. 2010. V. 117. P. 1897...1907.

72. Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Impregnation of Materials in Supercritical CO₂ to Impart Various Functionalities // *Advanced Supercritical Fluids Technologies*. 2019. – <https://www.intechopen.com/chapters/69077>.

REFERENCES

1. De Oliveira C.R.S., de Oliveira P.V., Pellenz L., de Aguiar C.R.L., da Silva Júnior A.H. Supercritical fluid technology as a sustainable alternative method for textile dyeing: An approach on waste, energy, and CO₂ emission reduction // *Journal of Environmental Sciences*. 2024. V. 140. P. 123...145.

2. Hussain T., Wahab A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing // *J. Clean. Prod.* 2018, V. 198. P. 806...819.

3. Kiselev M.G., Kumeeva T.Y., Pukhovskii Y.P. Application of supercritical carbon dioxide in textile industry // *Russ. Khim. Zh.* 2002, T. 46, № 1. C. 116...120.

4. Banchemo M. Recent advances in supercritical fluid dyeing // *Color. Technol.* 2020, V. 136. P. 317...335.

5. Goñi M.L., Gañán N.A., Martini R.E. Supercritical CO₂-assisted dyeing and functionalization of polymeric materials: A review of recent advances (2015–2020) // *J. CO₂ Util.* 2021, V. 54. 101760.

6. Knittel D., Saus W., Schollmeyer E. Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Processes // *J. Text. Inst.* 1993, V. 84. P. 534...552.

7. Saus W., Knittel D., Schollmeyer E. Dyeing in CO₂ – The effect of changing parameters // *Text. Praxis*. 1992, V. 47. P. 1052...1054.

8. Saus W., Knittel D., Schollmeyer E. Dyeing of textiles in supercritical carbon dioxide // *Text. Res. J.* 1993, V. 63, N3. P. 135...142.

9. Giorgi M., Cadoni E., Maricca D., Piras A. Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ // *Dyes and Pigments*. 2000, V. 45. P. 75...79.

10. Van Der Kraan M., Fernandez Cid M.V., Witkamp G.-J. Equilibrium Study on the Disperse Dyeing of Polyester Textile in Supercritical Carbon Dioxide // *Textile research journal*. 2007, V. 77, № 8. P. 550...558.

11. Banchemo M., Sicardi S., Ferri A., Manna L. Supercritical dyeing of textiles – from the laboratory apparatus to the pilot plant // *Textile Research Journal*. 2008, V. 78, № 3. P. 217...223.

12. Zheng L.J., Zhang J., Du B., Zhao Y.P., Ye F. Supercritical CO₂ for color graphic dyeing: theoretical insight and experimental verification. *Therm. Sci.* 2015. V. 19. P. 1287...1291.

13. Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: part I - investigating colouration properties // *J. Supercrit. Fluids*. 2019, V. 152. 104548.

14. Kabir S.M., Hasan M., Uddin Z. Novel Approach to Dye Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric in Supercritical Carbon Dioxide with Natural Curcuminoid Dyes // *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. 2019, V. 27, № 3(135). P. 65...70.

15. Abate M.T., Zhou Y., Guan J., Chen G., Ferri A., Niers V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: part II - Effect of dye concentration on the colour and functional properties // *J. Supercrit. Fluids*. 2020, V. 157. 104703.

16. Abate M.T., Seipel S., Junchun Yu, Vikova M., Vik M., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Supercritical CO₂ dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles // *Dyes and Pigments*. 2020, V. 183. 108671.

17. Chang K.H., Bae H. K., Shim J.J. Dyeing of PET textile fibers and films in supercritical carbon dioxide // *Korean J. Chem. Eng.* 1996, V. 13, N 3. P. 310...316.

18. Sicardi S., Manna L., Banchemo M. Diffusion of disperse dyes in PET films during impregnation with a supercritical fluid // *J. Supercrit. Fluids*. 2000, V. 17, N 2. P. 187...194.

19. Sicardi S., Manna L., Banchemo M. Comparison of dye diffusion in poly(ethylene terephthalate) films in the presence of a supercritical or aqueous solvent // *Ind.&Eng. Chem. Res.* 2000, V. 39, N 12. P. 4707...4713.

20. Chang K.H., Bae H.K., Shim J.J. Dyeing of PET textile fibers and films in supercritical carbon dioxide // *Korean J. Chem. Eng.* 1996, V. 13, N 3. P. 310...316.

21. Banchemo M., Manna L., Ferri A. Effect the addition of a modifier in the supercritical dyeing of polyester // *Coloration Technology*. 2010, V. 126, № 3. P. 171...175.

22. Elmaaty T.A., Elsisy H., El-Taweel F., Okubayashi S. Water free dyeing of polypropylene fabric under supercritical carbon dioxide and comparison with its aqueous analogue // *J. Supercrit. Fluids*. 2018, V. 139. P. 114...121.

23. Hori T., Kongdee A. Show more Dyeing of PET/co-PP composite fibers using supercritical carbon dioxide // *Dyes and Pigments*. 2014, V. 105. P. 163...166.

24. Burkinshaw S.M., Froehling P.E., Mignanelli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres // *Dyes and Pigments*. 2002, V. 53 (3). P. 229...235.

25. Elmaaty T.A., Elsisy H., Negm I. Dyeing characteristics of polypropylene fabric dyed with special disperse dyes using supercritical carbon dioxide // *Fibers and Polymers*. 2021, V. 22. P. 1314...1319.

26. Ma J., Elmaaty T.A., Okubayashi S. Effect of supercritical carbon dioxide on dyeability and physical properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber // *Autex Res. J.* 2019, V. 19. P. 228...233.

27. Elmaaty T.M.A., El-Taweel F.M., Elsisy H.G. Water-free dyeing of polyester and nylon 6 fabrics with novel 2-oxoacetohydrazonoyl cyanide derivatives under a supercritical carbon dioxide medium // *Fibers Polym.* 2018, V. 19. P. 887...893

28. Elmaaty T. M.A., Sofan M., Kosbar T., Elsisy H., Negm I. Green approach to dye PET and nylon 6 fabrics with novel pyrazole disperse dyes under supercritical carbon dioxide and its aqueous analogue // *Fibers Polym.* 2019, V. 20. P. 2510...2521.

29. Penthal R., Heo G., Kim H., Lee I.Y., Ko E.H., Son Y.A. Synthesis of azo and anthraquinone dyes and dyeing of nylon-6,6 in supercritical carbon dioxide // *J. CO₂ Util.* 2020, V. 38. P. 49...58.

30. Da Zheng H., Zhang J., Yan J., Zheng L.J. Investigations on the effect of carriers on meta-aramid fabric dyeing properties in supercritical carbon dioxide // RSC Adv. 2017, V. 7. P. 3470...3479.
31. Liang P., Wang L. Effects of disperse dyes treated by carrier Cindye Dnk // Dyest. Color. 2010, V. 47. P. 24...27.
32. Cheng S., Li S., Zheng H., Du B., Zheng L. Facile preparation of high-performance fluorescent aramid using supercritical CO₂ // The Journal of Supercritical Fluids. 2023, V. 199, 105975
33. Ozcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Lewis D.M. Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide // Dyes and Pigments. 1998, V. 36. P. 103...110.
34. Ozcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Broadbent P.J., Lewis D.M. J.S. Dyeing of modified cotton fibers with disperse dyes from supercritical carbon dioxide // J Soc Dyers Colour. 1998, V. 114. P. 169...173.
35. Beltrame P.L., Castelli A., Selli E., Mossa A., Testa G., Bonfatti A.M., Sevesc A. Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide // Dyes and Pigments. 1998, Vol. 39, № 4. H. 335...340.
36. Cid M. V. F., Spronsen J., Kraan M., Veugeliers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G. J. Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes // Green Chem. 2005, V. 7, P. 609...616.
37. Zhang J., Zheng L.J., Zhao Y.P., Yan J., Xiong X.Q., Du B. Green dyeing of cotton fabrics by supercritical carbon dioxide // Therm. Sci. 2015. V. 19. P. 1283...1286.
38. Zhang J., Zheng H., Zheng L. Optimization of eco-friendly reactive dyeing of cellulose fabrics using supercritical carbon dioxide fluid with different humidity // J. Nat. Fibers. 2018, V. 15. P. 1...10.
39. Yang D.F., Kong X.J., Gao D., Cui H.S., Huang T.T., Lin J.X. Dyeing of cotton fabric with reactive disperse dye contain acyl fluoride group in supercritical carbon dioxide // Dyes Pigm. 2017, V. 139. P. 566...574.
40. Penthal R., Park S.H., Oh H., Lee I.Y., Ko E.H., Young-A. Son Y.-A. An ecofriendly dyeing of nylon and cotton fabrics in supercritical CO₂ with novel tricyanopyrrolidone reactive disperse dye // Journal of CO₂ Utilization. 2022, V. 60. 102004
41. Wu J., Zhao H., Wang M., Zhi W., Xiong X., Zheng L. A novel natural dye derivative for natural fabric supercritical carbon dioxide dyeing technology // Fibers Polym. 2019, V. 20. P. 2376...2382.
42. Luo X., White J., Thompson R., Rayner C., Kulik B., Kazlauciusas A., He W., Lin L. Novel sustainable synthesis of dyes for clean dyeing of wool and cotton fibres in supercritical carbon dioxide // J. Clean. Prod. 2018, V. 199. P. 1...10.
43. Yan K., Zhang Y., Xiao H., Shi M., Long J. Development of a special SCFX-AnB3L dye and its application in ecological dyeing of silk with supercritical carbon dioxide // J. CO₂ Util. 2020, V. 35. P. 67...78.
44. Sfiligoj M., Zipper P. WAXS analysis of structural changes of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by supercritical-fluid dyeing // Colloid Polim. Sci. 1998, V. 276. P. 144...151.
45. Giorgi M., Cadoni E., Maricca D., Piras A. Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ // Dyes and Pigments. 2000, V. 45. P. 75...79.
46. Sfiligoj M., Zipper P. The influence of different treatment media on the structure of PET fibres // Materials Research Innovations. 2002, V.6. P. 55...64.
47. Drews M., Jordan C. The effect of supercritical CO₂ dyeing conditions on the morphology of polyester fibers // Textile chemist. colorist. 1998, V. 30. P. 13...20.
48. Hirogaki K., Tabata I., Hisada K., Hori T. An investigation of the morphological changes in poly(ethylene terephthalate) fiber treated with supercritical carbon dioxide under various conditions // J. Supercritical Fluids. 2006, V. 38. P. 399...405.
49. Knittel D., Dugar S., Schollmeyer E. Influence of stabilizers against weathering degradation of synthetic fibers // Chem. Fibre International. 1997, V. 47. P. 46...48.
50. Gao D., Yang D.F., Cui H.S., Huang T.T., Lin J.X. Supercritical carbon dioxide dyeing for PET and cotton fabric with synthesized dyes by a modified apparatus // ACS Sustain. Chem. Eng. 2015, V. 3. P. 668...674.
51. Vavilova S.Yu., Prorokova N.P., Kalinnikov Yu.A. The Problem of Cyclic Oligomers in Dyeing and Processing Polyester and Ways of Solving It // Fibre Chemistry. 2003, V. 35. P. 128...130.
52. Prorokova N.P., Kumeeva T.Y., Nikitin L.N. Ethylene terephthalate oligomers in the process of polyester fabrics in supercritical carbon dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012, V. 6, № 7. P. 827...833.
53. Kiselev A.M., Rumyantsev E.V., Odintsova O.I., Rumyantseva V.E. Modern technologies for obtaining textile materials with special properties and their fields of application // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022, № 2 (398). P. 121...133.
54. Konstantinova Z.A., Gallyamova P.F., Vladimirtseva E.L., Odintsova O.I. Promising methods of cyclodextrins application in finishing of textile materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023, № 4 (406). P. 24...40.
55. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu. Application of tetrafluoroethylene telomers to give high water repellent properties to polyester fabrics // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023, № 6 (408). P. 154...163.
56. Erzunov K.A., Odintsova O.I., Tregubov A.V., Ilyicheva M.D. Self-cleaning nanoscale coatings on textile materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022. № 5 (401). P. 5...18.
57. Vopilov Yu.E., Khokhlov A.R., Nikitin L.N., Bouznik V.M. Separation of low-molecular-weight fractions of ultrafine polytetrafluoroethylene with supercritical carbon dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009, V. 3, № 7. P. 1074...1081.
58. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Zavadskii A.E., Nikitin L.N. Modification of the surface of poly(ethylene terephthalate) fabrics by application of a water-repellent coating in supercritical carbon dioxide medium // Fibre Chemistry. 2009, V. 41. P. 29...33.

59. *Kumeeva T.Yu., Prorokova N.P., Nikitin L.N., Zavadskii A.E.* Giving superhydrophobic properties to polyester fibrous material based on the use of a solution of low molecular weight polytetrafluoroethylene in supercritical carbon dioxide // *Novoe v polymerach I polymerich kompozitach.* 2012. № 1. С. 134...146.
60. *Kumeeva T.Yu., Prorokova N.P., Kholodkov I.V. etc.* Analysis of a polytetrafluoroethylene coating deposited onto polyester fibers from supercritical carbon dioxide // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2012. T. 85, № 1. P. 144...149.
61. *Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Nikitin L.N., Buznik V.M.* Giving superhydrophobic properties to polyester fabrics based on the use of solutions of a low molecular weight fraction of ultrafine polytetrafluoroethylene in supercritical carbon dioxide // *Solutions in chemistry and technology for modifying polymer materials: new in theory and practice.* Ivanovo: Izd-vo «Ivanovo», 2014. P. 401...457.
62. *Kumeeva T.Yu., Prorokova N.P.* Ultrathin Hydrophobic Coatings Obtained on Polyethylene Terephthalate Materials in Supercritical Carbon Dioxide with Co-solvents // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2018, Vol. 92, № 2. P. 346...351.
63. *Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kholodkov I.V.* Wear-Resistant Hydrophobic Coatings from Low Molecular Weight Polytetrafluoroethylene Formed on a Polyester Fabric // *Coatings.* 2022, V. 12. P. 1334.
64. *Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Nikitin L.N., Buznik V.M.* Giving polyester fabrics increased hydrophobicity: forming an ultra-thin water-repellent coating on the surface of the fibers // *Russ. Khim. Zh.* 2011, V. 55, № 3, P. 14...23.
65. *Xu Y.-Y., Zheng L.-J., Ye F., Qian Y.-F., Yan J., Xiong X.-Q.* Water/oil repellent property of polyester fabrics after supercritical carbon dioxide finishing // *Therm. Sci.* 2015, V. 19. P. 1273...1277.
66. *Pestrikova A.A., Gorbatyuk E.D., Nikolaev A.Yu. etc.* Hydrophobic properties study of fluorine-containing ultra-thin coatings of polyester materials obtained in the supercritical carbon dioxide // *Fluorine Notes.* 2019, V. 127, № 6. P. 5...6.
67. *Chang S., Condon B., Smith J., Easson M.* Preparation of Flame Retardant Cotton Fabric Using Environmental Friendly Supercritical Carbon Dioxide // *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 2017, V. 6. P. 269...276.
68. *Singh M., Dey E.S., Bhand S., Dicko C.* Supercritical Carbon Dioxide Impregnation of Gold Nanoparticles Demonstrates a New Route for the Fabrication of Hybrid Silk Materials // *Insects.* 2022, V. 1. P. 13...18.
69. *Peng L., Guo R., Lan J., Jiang S., Li C., Zhang Z.* Synthesis of silver nanoparticles on wool fabric in supercritical carbon dioxide // *Mater. Express.* 2017. V. 7. P. 405...410.
70. *Gittard S.D., Hojo D., Hyde G.K., Scarel G., Narayan R.J., Parsons G.N.* Antifungal textiles formed using silver deposition in supercritical carbon dioxide // *Journal of Materials Engineering and Performance.* 2010, V. 19. P. 368...373.
71. *Ma W.X., Zhao C., Okubayashi S., Tabata I., Hisada K., Hori T.* A novel method of modifying poly(ethylene terephthalate) fabric using supercritical carbon dioxide // *J. Appl. Pol. Sci.* 2010. V. 117. P. 1897...1907.
72. *Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V.* Impregnation of Materials in Supercritical CO₂ to Impart Various Functionalities // *Advanced Supercritical Fluids Technologies.* 2019. – <https://www.intechopen.com/chapters/69077>.

Рекомендована НИО 4 «Формирование новых функциональных свойств полипропиленовых и природных целлюлозосодержащих волокнистых материалов с применением наноразмерных дисперсий и химических, плазмохимических и гидроакустических воздействий» Института химии растворов РАН. Поступила 07.05.24.