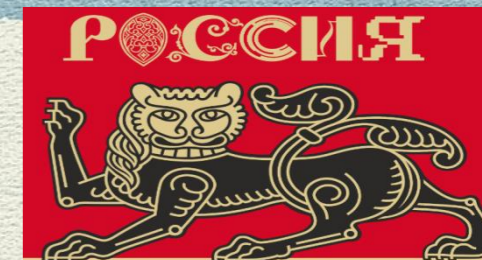




ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»



Кафедра химических технологий им. профессора А. А. Хархарова

Крашение, печатание, модификация и отделка материалов из ароматических гетероциклических ВОЛОКОН

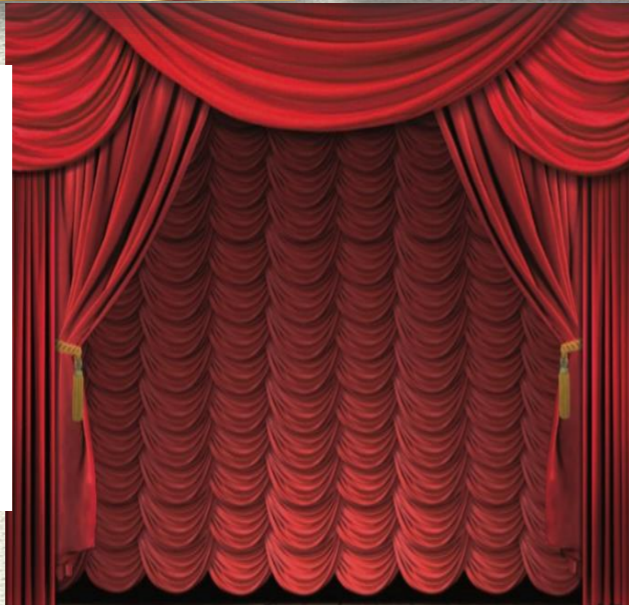


Д. т. н., профессор Дянкова Тамара Юрьевна

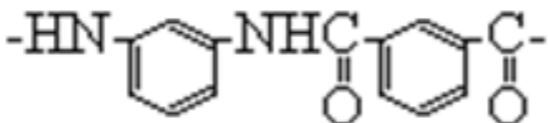
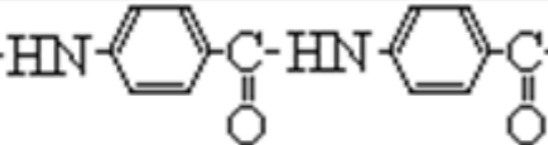
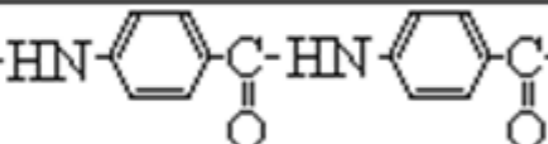
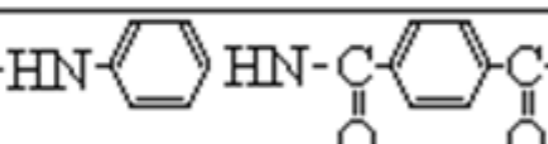
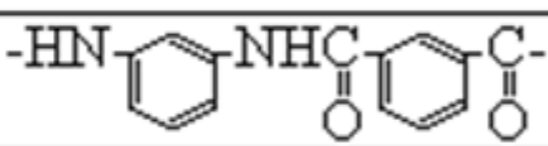
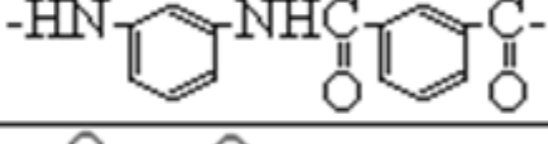
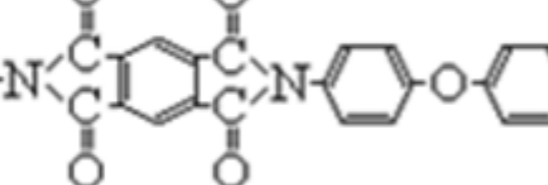
Санкт-Петербург
2025

С 1975 г. по настоящее время

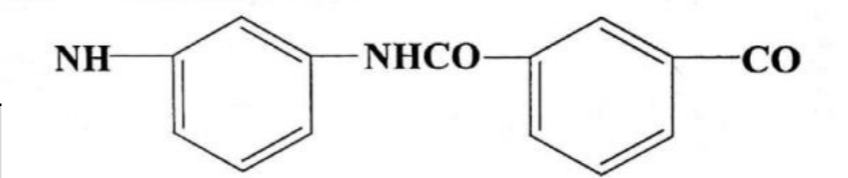
кафедра принимала участие в государственных программах, направленных на создание отечественного волокнистого сырья и материалов, обладающих высоким уровнем огнезащищенности; лёгкостью; механической прочностью, сохраняющейся при высоких и низких температурах в условиях интенсивного воздействия излучений, колющих, режущих усилий. Созданию экологически адаптированных технологий модификации, колорирования и отделки посвящено большое количество НИР, выполненных по хоздоговорной и госбюджетной тематике, 5 кандидатских и 1 докторская диссертации.



Виды термостойких высокопрочных волокон

Волокно	Общая формула	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Отн. удлинение, %	Модуль упругости, ГПа	Влаго-содержание, % -	КИ, %
Номекс		1380		15,0	20	9,0	29
Кевлар		1440	3,0-3,5	2,5-3,0	130-160	2,0-3,0	31
Тварон		1440	3,0-3,5	2,5-3,0	130-160	2,0-3,0	31
Технора		1440	2,7-3,5	3,0-4,5	80-100	2,0-3,0	27-30
Конекс		1370-1380		15	8-20		28
Фенилон		1370-1380		15-17	8-20	4,0-5,0	29
Аримид		1410-1430	7,0	6-8	10-15	1,0-1,5	35-48

Изменение свойств п-арамидных нитей в процессах обработок

Наименование волокна	Общая формула полимера				
Метаарамидное (полиметафениленизофталамидное)					
Производитель, название волокна	Страна	Плотность, г/см ³	Разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %	КИ, %
DuPont, Nomex	США	1,38	45-50	15-25	29
Teijin Aramid, Teijinconex	Китай	1,38	35-40	20-35	
Huvis Co, MetaOne	Южная Корея		35-45	34	
X-FIPER New Material Co, Ltd, X-Fiper	Китай	1,38	35-45	20-30	28-29
DuPont-Toray Co, Ltd. (Toray Industries Inc.), Arawin	Япония				
R. Stat, Aramel	Франция				
ООО «Лирсот», Арлана	РФ	1,38	30-40	12-15	34

Разработанные на кафедре способы колорирования арамидных волокон и материалов на их основе

В условиях производства волокон		Крашение на текстильных предприятиях				Крашение на предприятиях бытового обслуживания	
Введение красителя в раствор полимера	Введение добавок в прядильный раствор	Периодические способы крашения с использованием интенсификаторов			Непрерывные способы		
	Введение сополимеров, меняющих цвет в условиях переработки свежесформованного волокна						
Введение сополимеров, повышающих накрашиваемость	Крашение гель-волокна	Крашение на стадии термической вытяжки			Совмещенные способы крашения и заключительной отделки		Крашение в неводных средах
Крашение гель-волокна							
Крашение гель-волокна		Крашение в неводных средах			Крашение малых партий материала и изделий в условиях предприятий-прачечных		

Экспериментальные исследования последних лет включают следующие направления:

- исследование функциональных свойств волокон и материалов из термостойких полигетероариленов (ПГА) и их изменений в различных условиях, в том числе при низких температурах;**
- прогнозирование свойств материалов из ПГА с привлечением методов нейросетевого моделирования;**
- исследование возможных путей расширения цветовой гаммы окрасок ПГА волокнистых материалов путем;**
- совершенствование процессов колорирования модифицированных ПГА материалов с использованием новых средств интенсификации.**

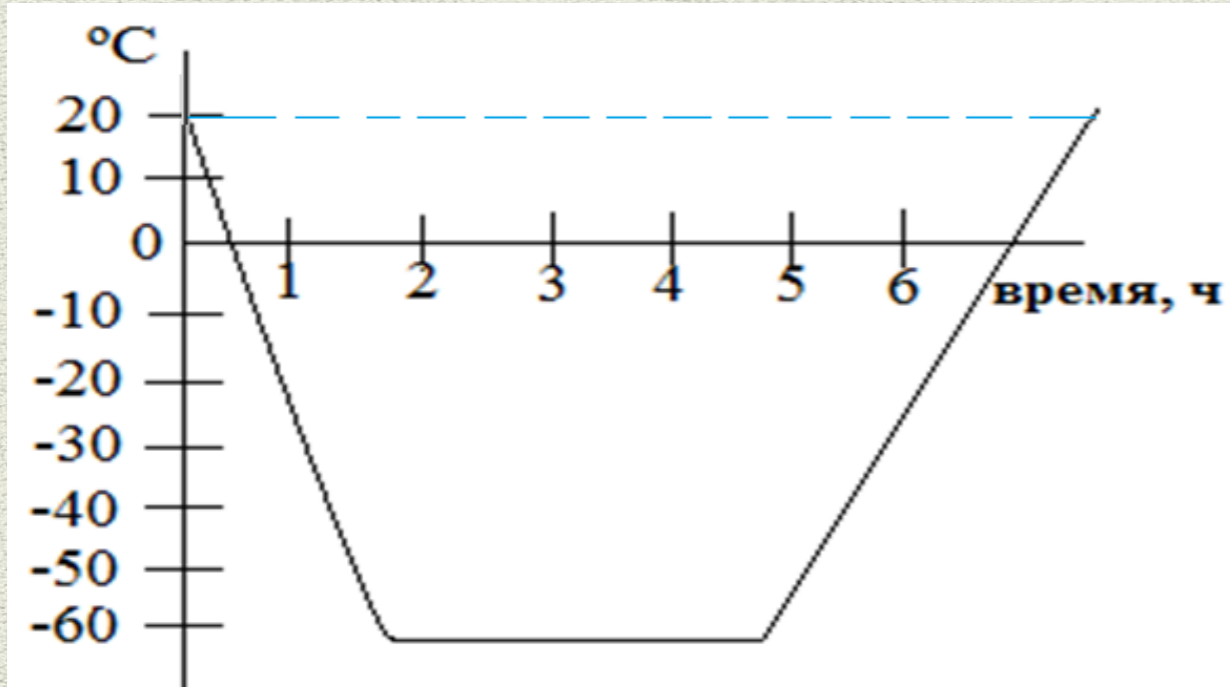
Морозостойкость гидрофобизированных фторуглеродным препаратом комплексных нитей на основе п-ПАБИ. Разрывная нагрузка, Н

№	Образцы, кондиционированные при 20 ^о С		Образцы, выдержанные 3 ч при -60 ^о С	
	Исходные	После гидро-олеофобизации	Исходные	После гидро-олеофобизации
1	176	169	183	154
2	170	161	179	-
3	186	156	181	-
4	184	158	179	156
5	174	154	160	-
6	164	164	172	-
7	194	161	-	170
8	190	168	160	150
9	188	160	169	-
10	-	-	-	144
Ср. значение	180,7	161,2	172,9	154,8
Max	194	169	183	170
Min	164	154	160	144

Нагрузка при разрыве, Н

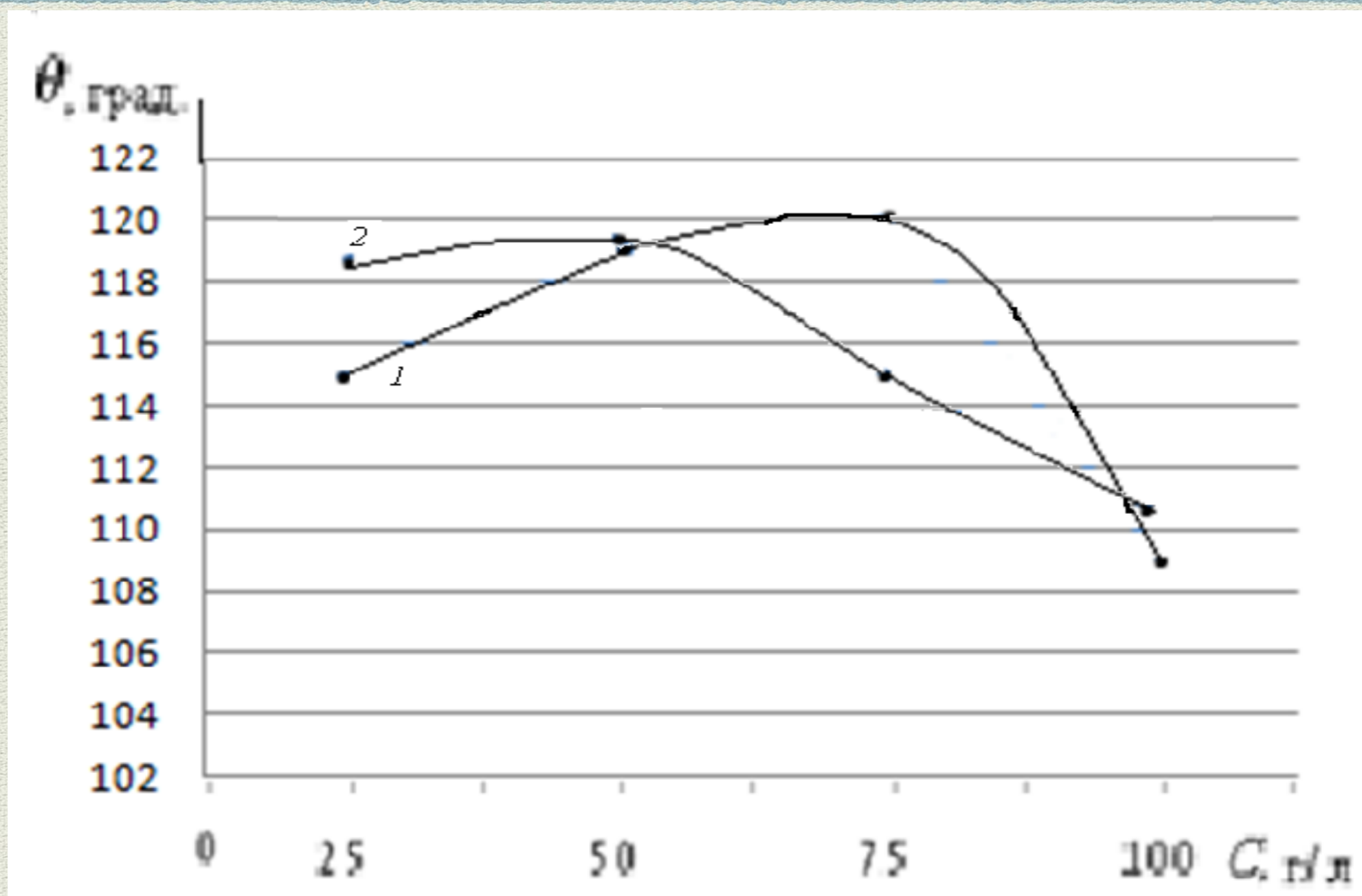
Морозостойкость гидрофобизированных фторуглеродным препаратом комплексных нитей на основе п-ПАБИ. Удлинение при разрыве, %

№	Образцы, кондиционированные при 20°C		Образцы, выдержанные 3 ч при -60°C	
	Исходные	После гидро-олеофобизации	Исходные	После гидро-олеофобизации
Ср. значение	8,0	8,6	8,3	9,1
Max	9	10	10	12
Min	6	8	6	7



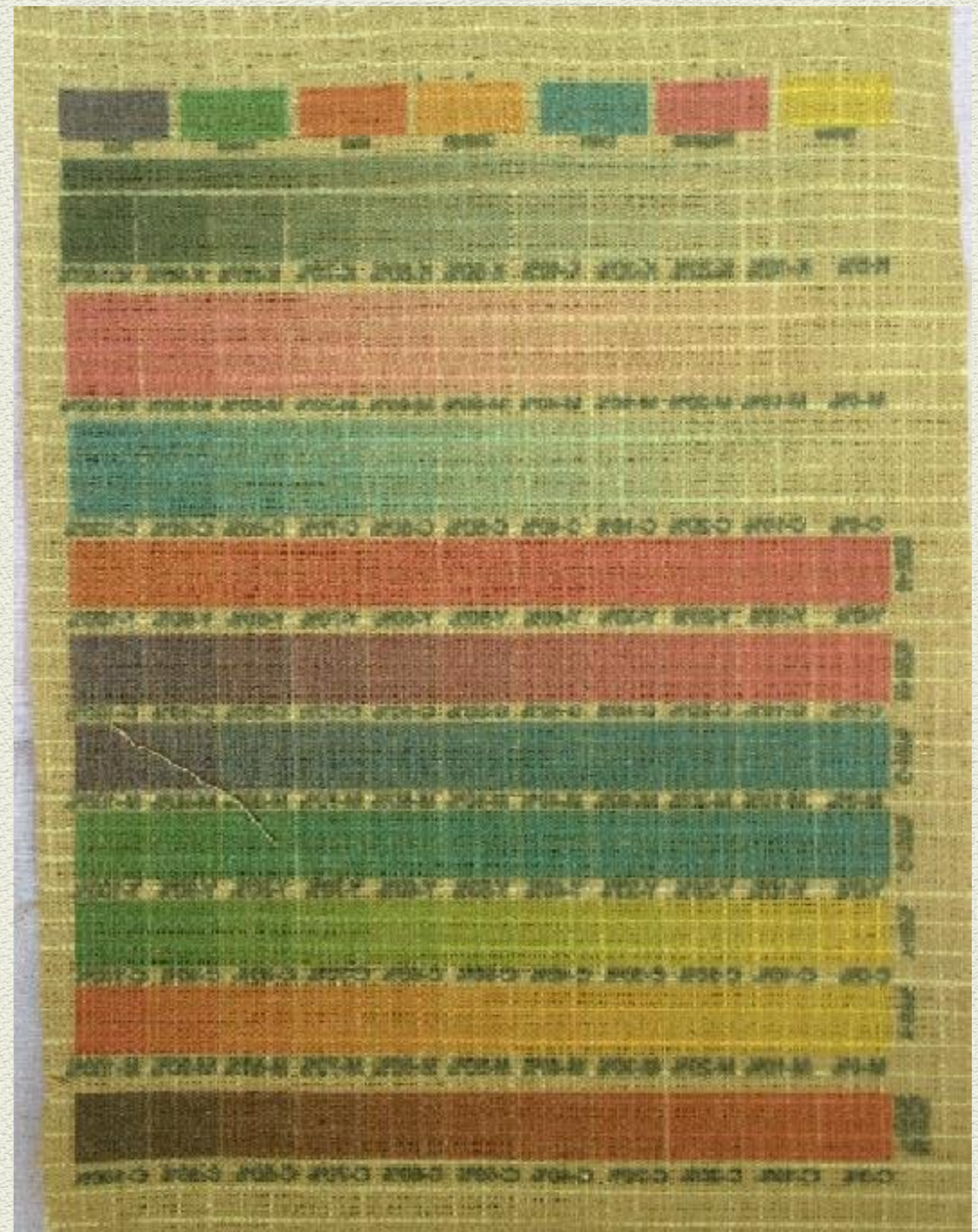
Режим охлаждения

Зависимость краевого угла смачивания ткани из п-ПАБИ комплексных нитей СВМ от концентрации ДВХБ-70 в водной эмульсии при пропитке в одно погружение и два погружения



1 – в одно погружение; 2 – в два погружения

Арамидные ткани, напечатанные термопереводным способом



Стадии термоокислительной деструкции ПАБИ волокна на воздухе

Образец	I			II			III		
	T_N^I , °C	T_K^I , °C	ΔM^I , %	T_N^{II} , °C	T_K^{II} , °C	ΔM^{II} , %	T_N^{III} , °C	T_K^{III} , °C	ΔM^{III} , %
Исходный	23	277	3,5	277	408	4,12	408	742	92,45
1 пропитка	22	184	3,32	184	411	12,94	411	710	88,49
2 пропитки	5	193	1,89	193	417	10,67	417	723	88,84
Пленка	23	218	1,15	218	340	5,12	340	704	90,33

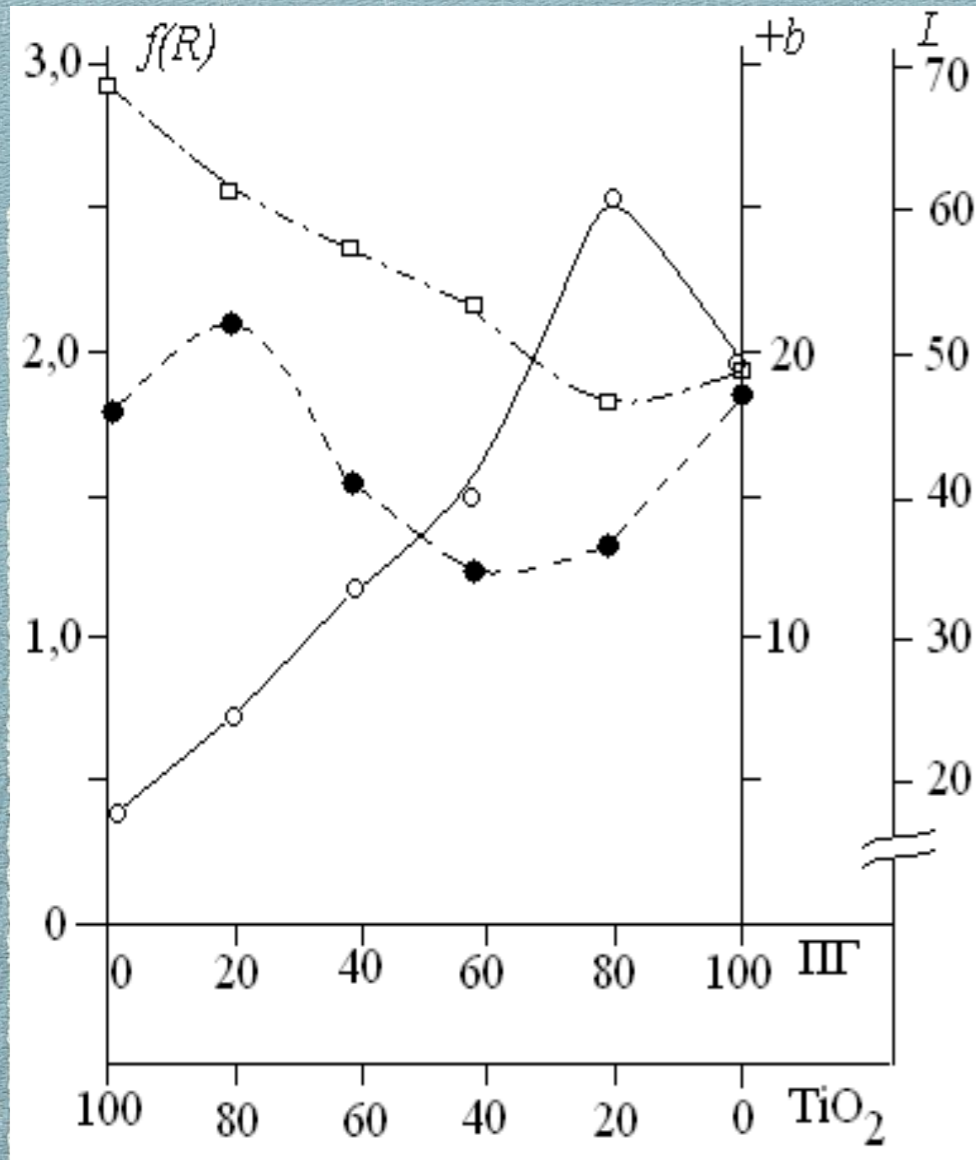
Термопереводная печать гидрофильных волокнистых материалов с предобработкой перфторкарбоновым каучуком

ВОЛОКНИСТЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛА	БЕЗ ОБРАБОТКИ	С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ НАНОПОКРЫТИЕМ
ХЛОПЧАТОБУМАЖНАЯ х/б с печатью х/б вискоза		
ШЕРСТЯНАЯ шерсть с печатью шерсть вискоза		
ШЕЛКОВАЯ шелк с печатью шелк вискоза		

Матрица планирования

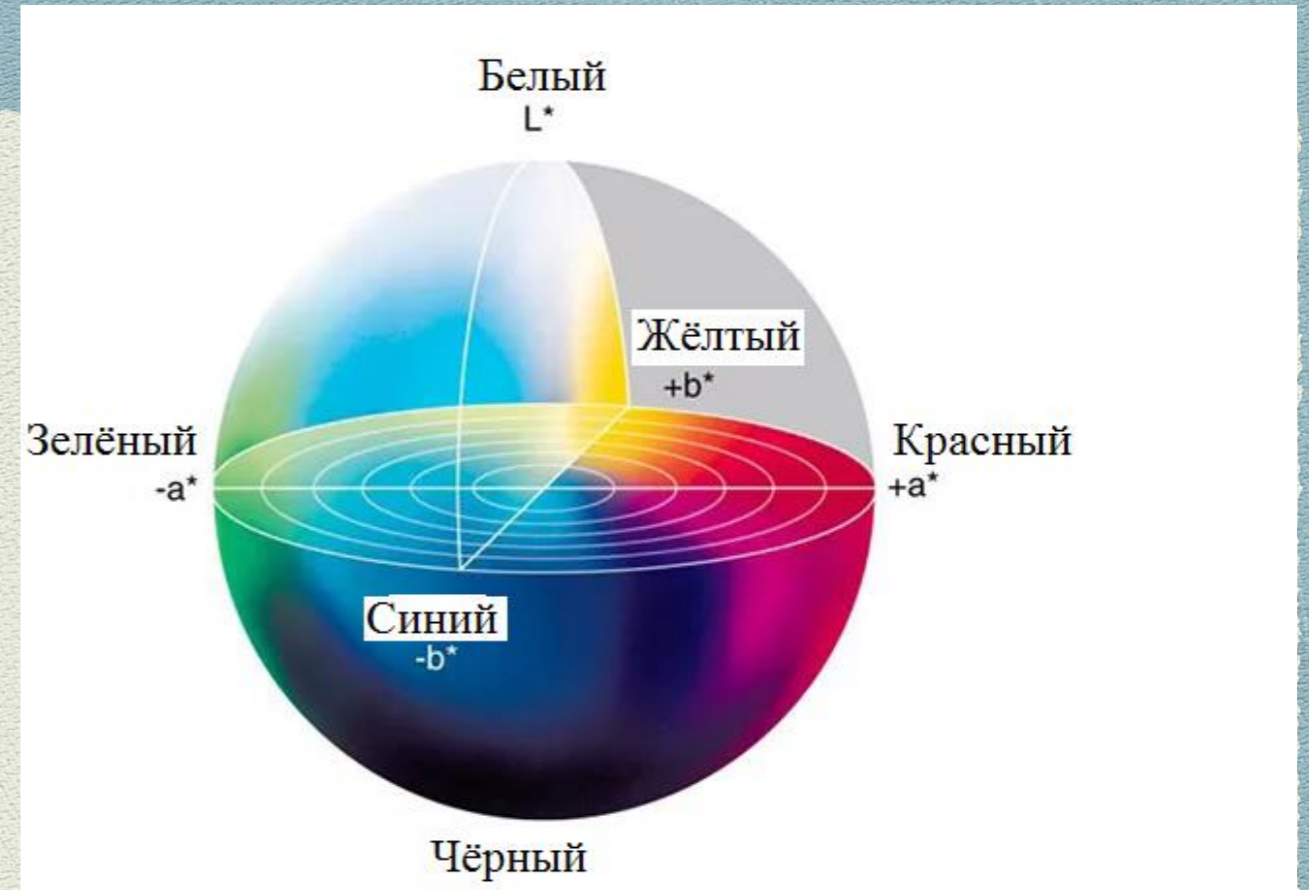
№	Случайный порядок	Фактор										Функция отклика							
		X ₁ , объем мл		X ₂ концентрация красителя, г/л		X ₃ температура фиксации, °С		X ₄ время крашения, мин		X ₅ время фиксации, с		Интенсивность окраски, f(R)	L	b	Устойчивость окраски, балл				
		+	80	+	80	+	97,5	+	112,5	+	120				к трению	к вытиранию	к стирке		
												закрас смежной ткани	изменение образца	закрас схожей ткани					
1	14	+	80	+	80	+	97,5	+	112,5	+	120	0,5908	46,312	-26,7	2	2	4	5	4
2	27	-	40	+	80	+	97,5	+	112,5	-	60	0,5440	37,297	-12,912	3	4	4	5	3
3	11	+	80	-	40	+	97,5	+	112,5	-	60	0,5961	43,869	-13,899	3	3	3	5	5
4	18	-	40	-	40	+	97,5	+	112,5	+	120	0,5770	41,822	-14,607	2	3	4	5	4
5	30	+	80	+	80	-	52,5	+	112,5	-	60	0,5846	39,059	-6,036	3	3	4	5	3
6	29	-	40	+	80	-	52,5	+	112,5	+	120	0,5915	37,745	-5,705	3	5	3	4	4
7	2	+	80	-	40	-	52,5	+	112,5	+	120	0,6732	46,757	-8,018	2	3	5	5	4
8	24	-	40	-	40	-	52,5	+	112,5	-	60	0,6440	43,855	-7,43	4	5	5	5	5
9	5	+	80	+	80	+	97,5	-	97,5	-	60	0,5821	39,304	-13,281	4	4	4	5	3
10	13	-	40	+	80	+	97,5	-	97,5	+	120	0,6307	40,772	-0,039	3	4	4	4	5
11	1	+	80	-	40	+	97,5	-	97,5	+	120	0,8393	49,859	1,704	3	5	5	5	5
12	15	-	40	-	40	+	97,5	-	97,5	-	60	0,6417	44,357	-10,898	4	4	5	4	3
13	19	+	80	+	80	-	52,5	-	97,5	+	120	0,6460	41,88	-0,954	3	3	4	5	3
14	32	-	40	+	80	-	52,5	-	97,5	-	60	0,5530	35,012	-8,642	3	3	3	5	4
15	21	+	80	-	40	-	52,5	-	97,5	+	120	0,5629	38,929	-2,17	3	4	5	5	4
16	6	-	40	-	40	-	52,5	-	97,5	+	120	0,6262	40,976	-0,191	3	4	4	5	4

Результаты измерений



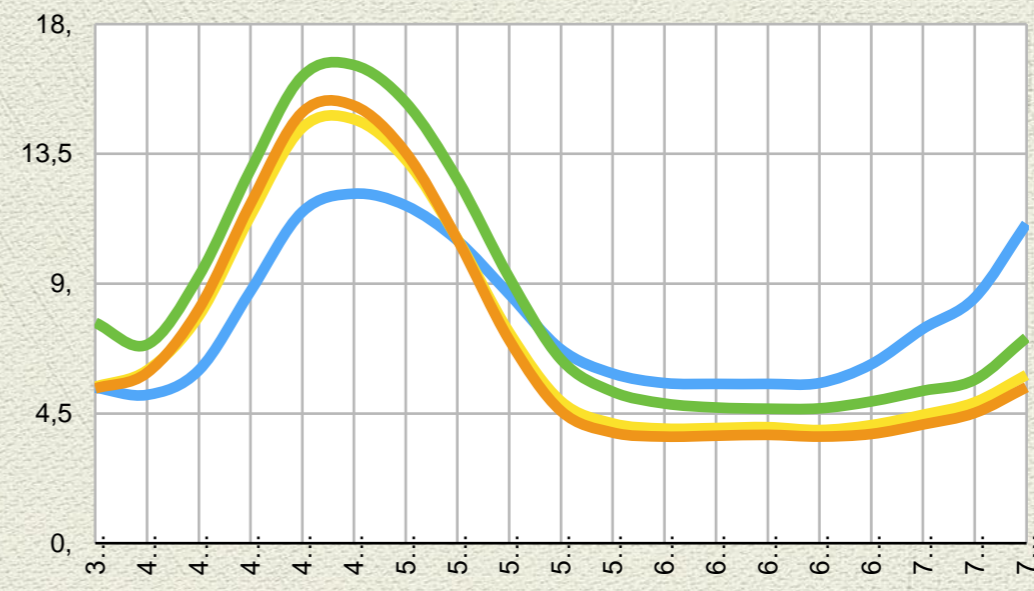
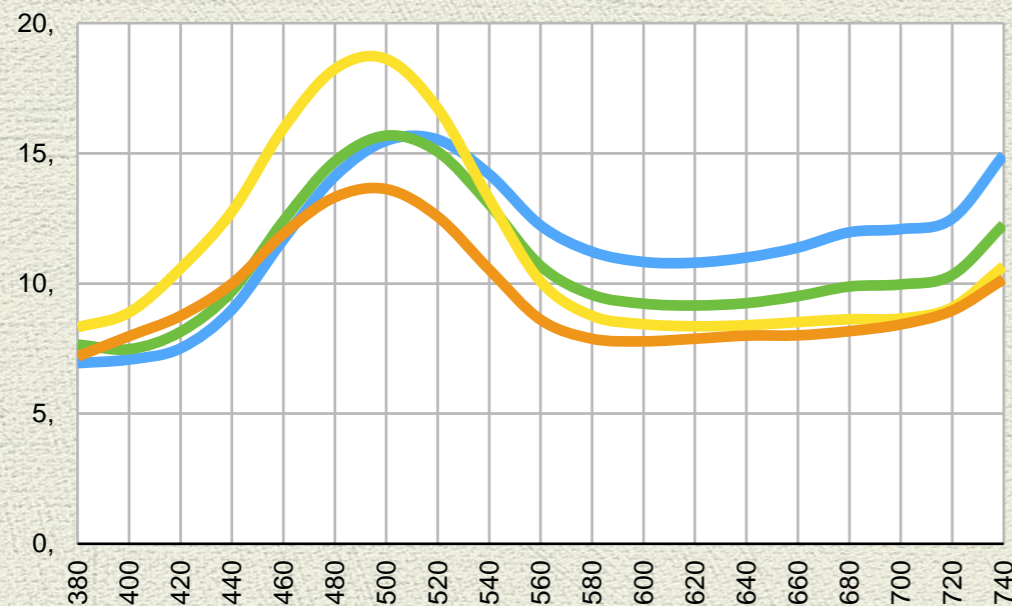
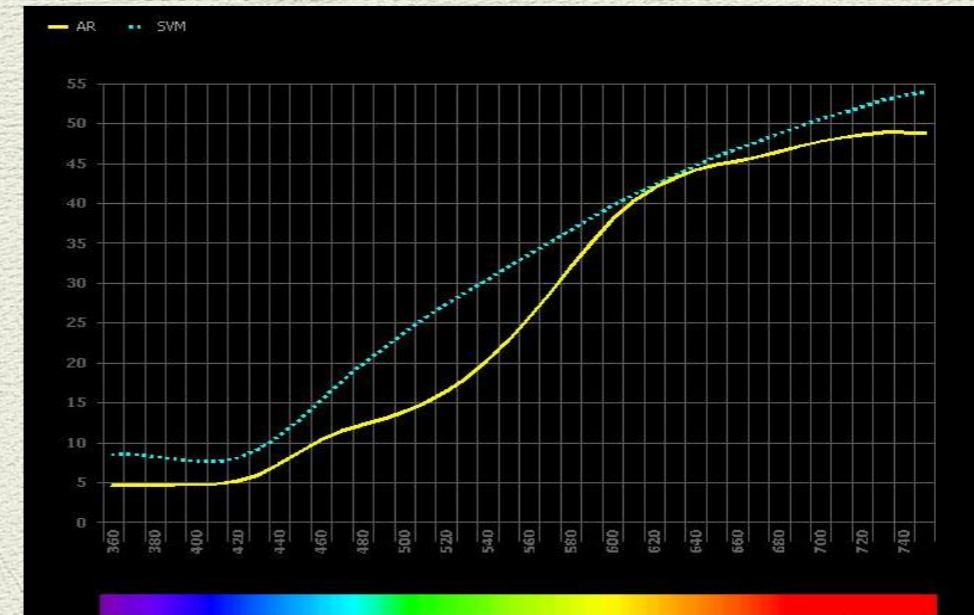
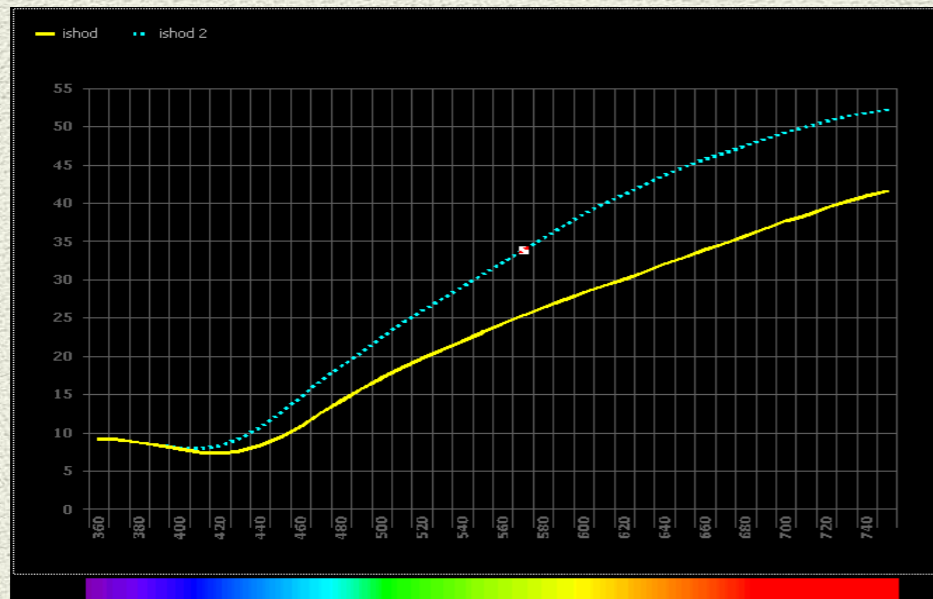
Характеристика цвета окраски ткани смесью минеральных пигментов:

—○— $f(R)$; —●— $+b$; —□— $+L$.



Лучший результат при соотношении пигментов голубого фтал оцианинового и диоксида титана 60% и 40% соответственно. Соотношение будет использоваться для дальнейших исследований.

Накрашиваемость образцов тканей СВМ и Арселон смесью красителей



Спектральные кривые исходных (сверху) и окрашенных (снизу) образцов тканей на основе комплексных нитей СВМ (слева) и пряжи Арселон (справа) 1-4 концентрация пигментов в смеси 12,5; 25,0; 37,5; 50,0 г/л

Характеристика окраски тканей

Арселон

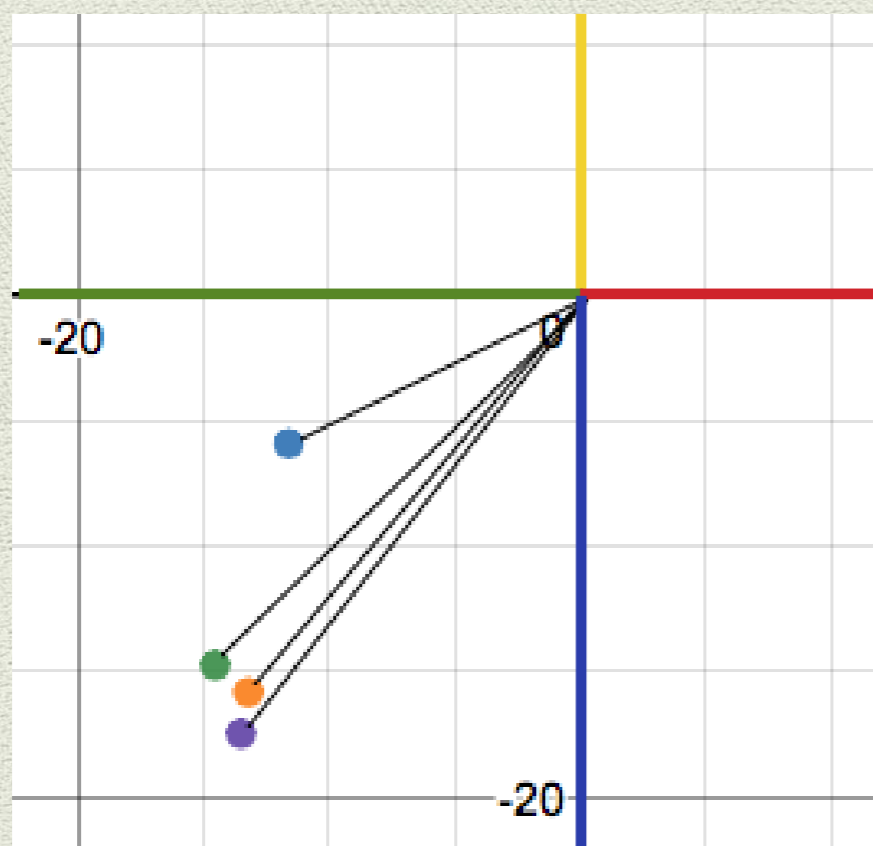
Номер п/п	Условия крашения: концентрации пигмента (г/л)	R	$F(R)$	L	a	b
1	25г/л	5,56	7,9	34,149	-11,597	-5,931
2	50 г/л	4,85	9,3	35,755	-14,529	-14,762
3	75г/л	3,98	11,5	32,632	-13,208	-15,838
4	100 г/л	3,7	12,5	32,315	-13,496	-17,489

СВМ

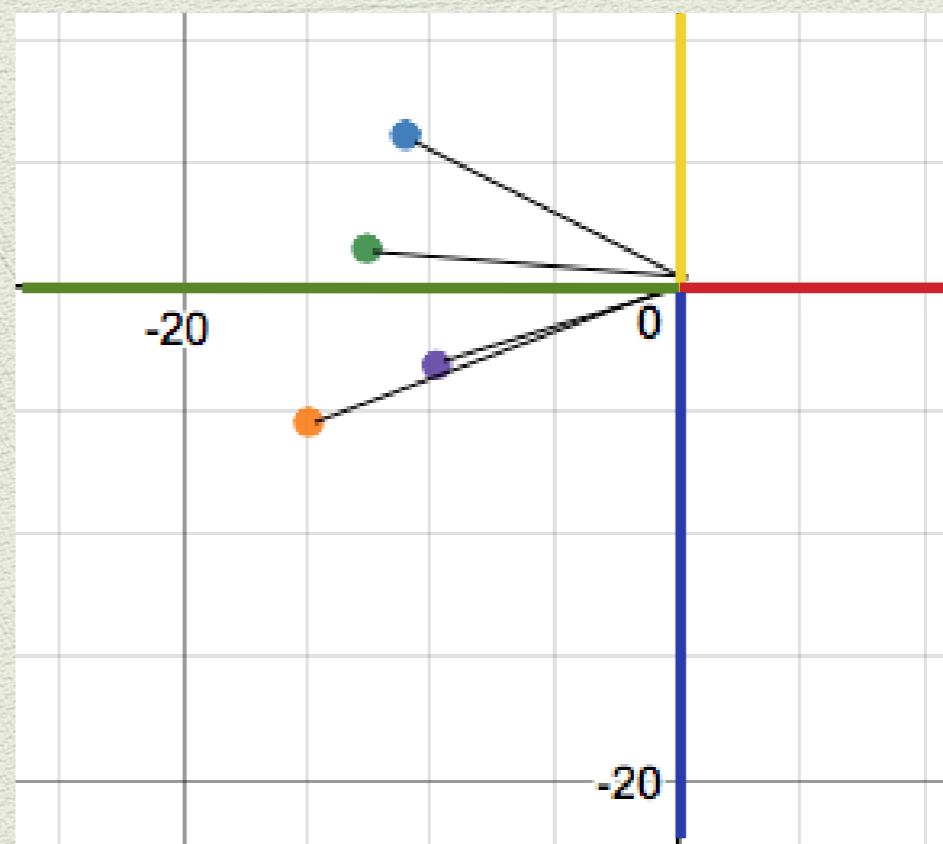
Номер п/п	Условия крашения: концентрации пигмента (г/л)	R	$F(R)$	L	a	b
1	25г/л	10,83	3,6	42,664	-10,99	6,115
2	50 г/л	9,22	4,4	41,07	-12,56	1,519
3	75г/л	8,44	4,9	41,791	-14,918	-5,508
4	100 г/л	7,78	5,4	37,869	-9,73	-3,198

Примечание: λD_{max} пигмента голубого фталоцианинового - 600 нм

Цветность образцов тканей в системе координат CIE Lab



Ткань Арселон



Ткань СВМ

Оптимизация технологических параметров в пятифакторном многокритериальном эксперименте с использованием метода нейросетевого моделирования

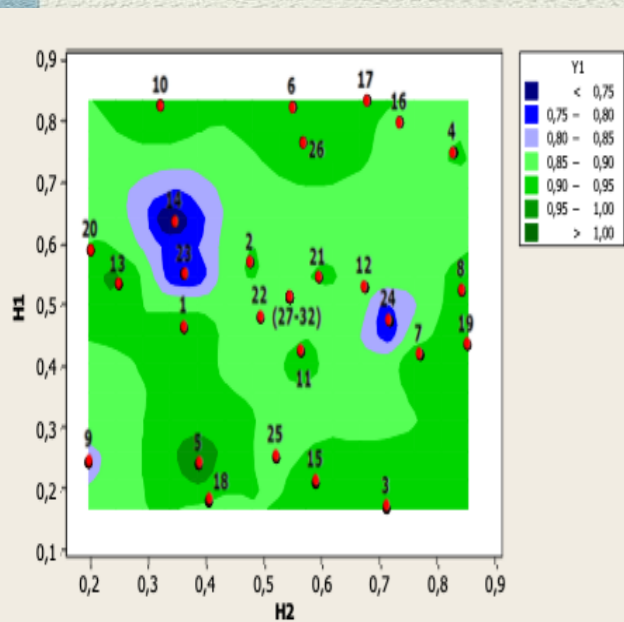
X1 – объем; X2 – концентрация красителя; X3 – температура крашения; X4 – время фиксации; X5 – время крашения.

Выбранные критерии оптимизации :

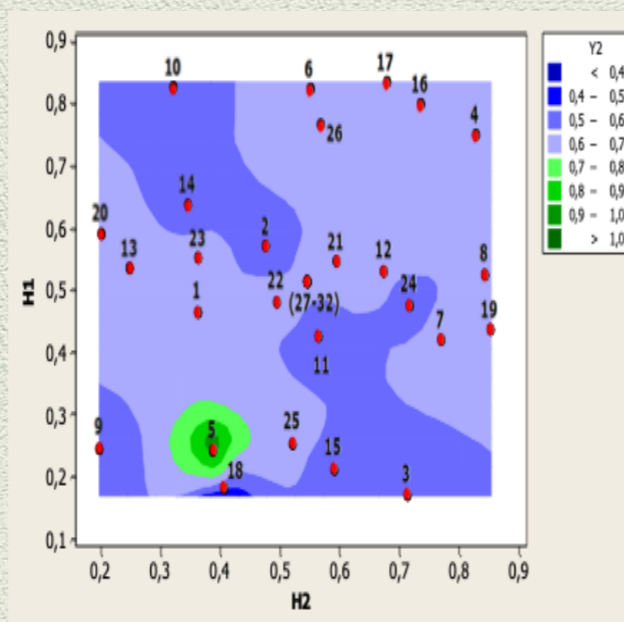
Y1 – разрывная нагрузка; Y2 – относительное удлинение при разрыве; Y3 – интенсивность окраски; Y4 – устойчивость окраски к трению; Y5 – к вытиранию; Y6 – к стирке.

Топографические изображения функций отклика по критериям Y1 – Y6 (ткань СВМ)

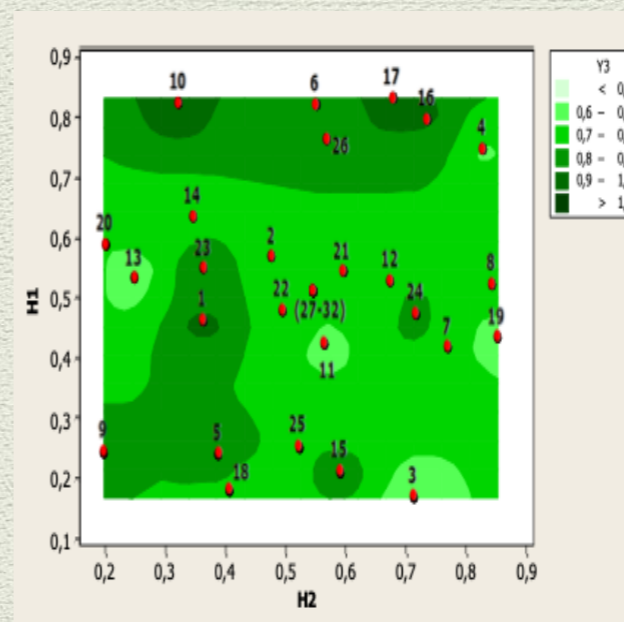
Y1



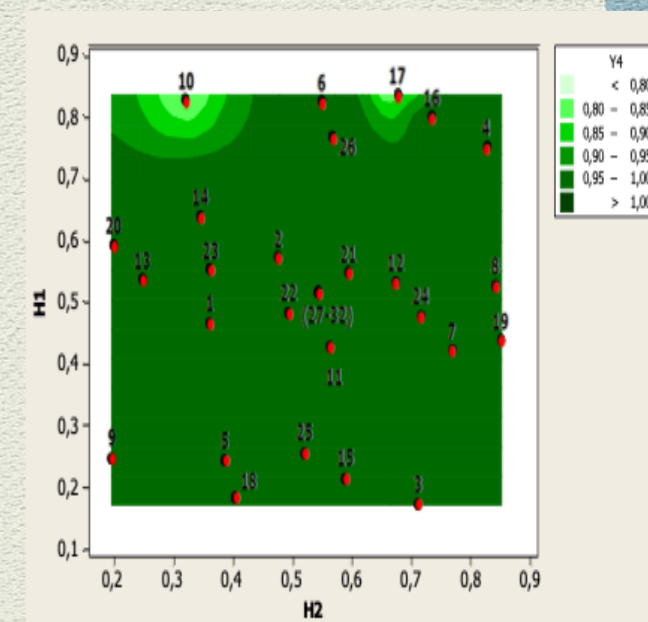
Y2



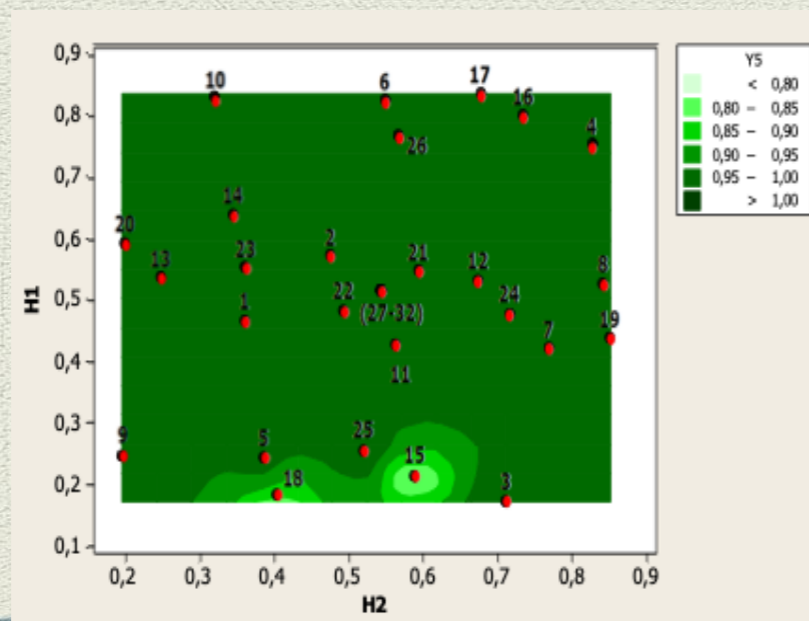
Y3



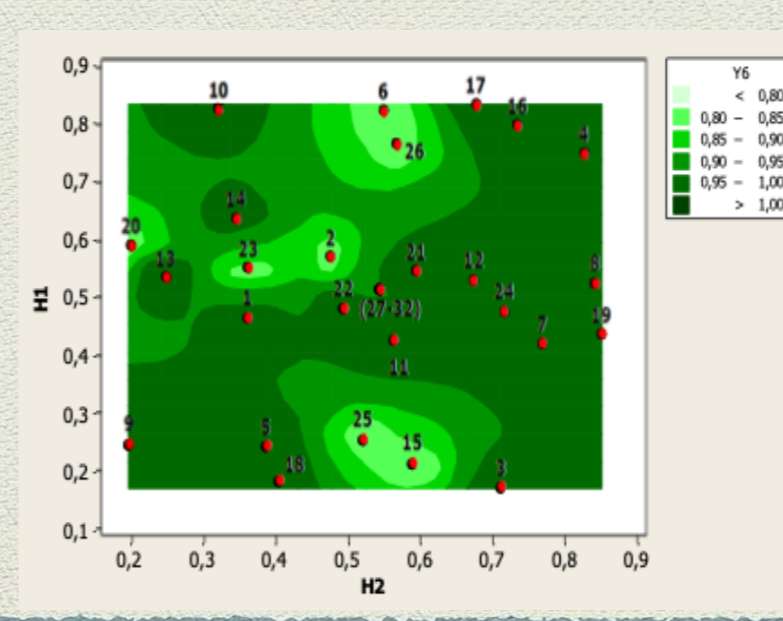
Y4



Y5



Y6



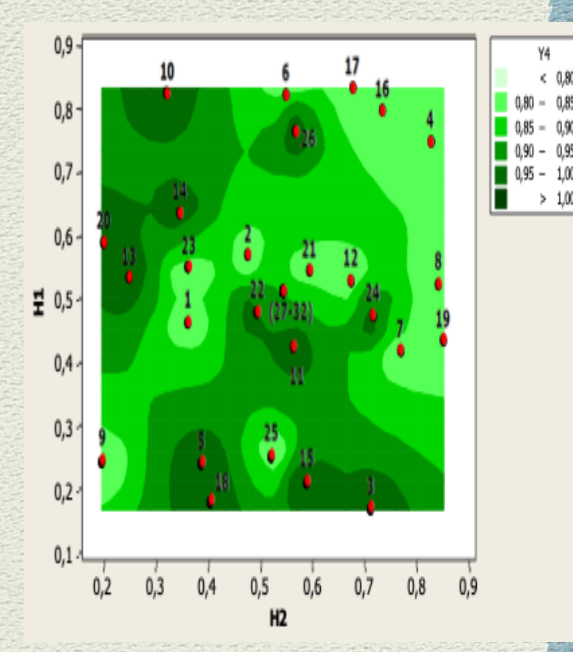
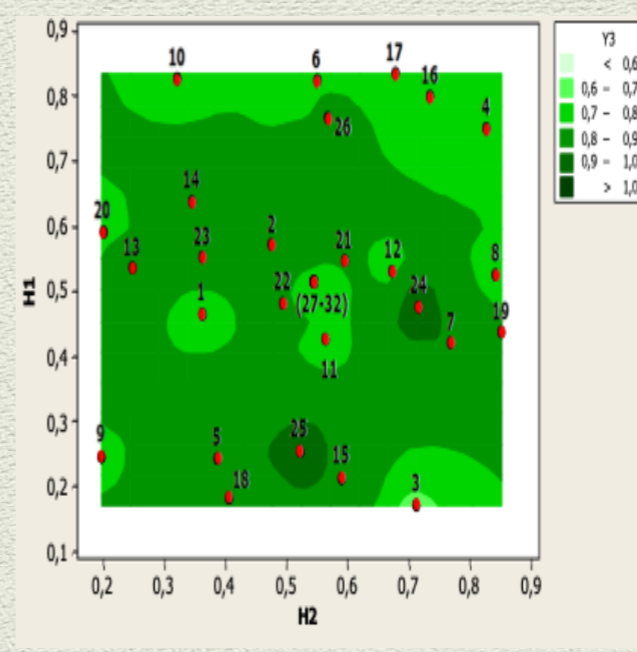
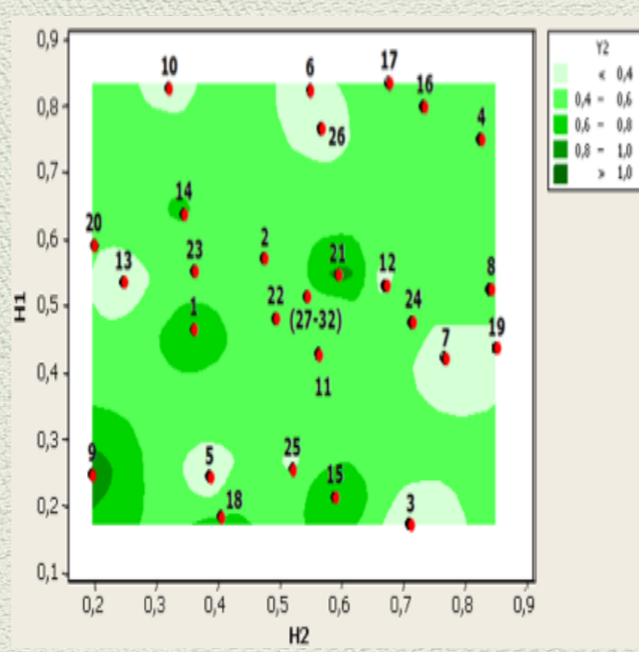
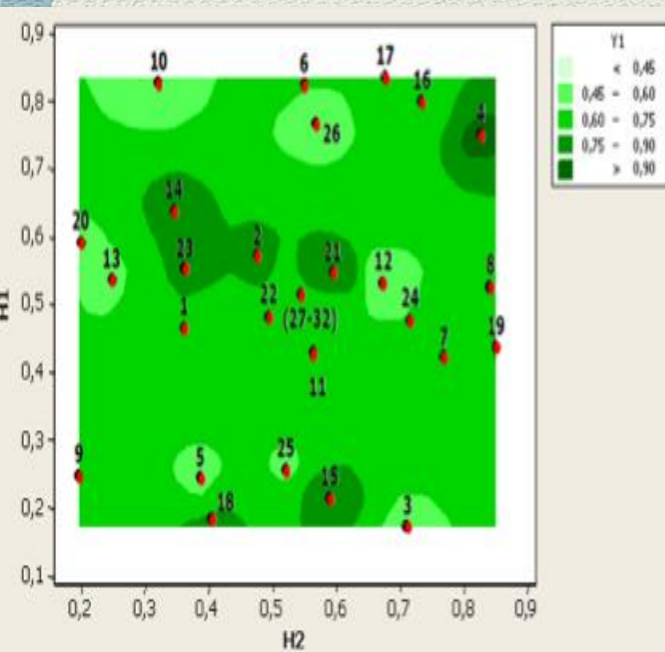
Топографические изображения функции отклика по критериям Y1 – Y7 (ткань Арселон)

Y1

Y2

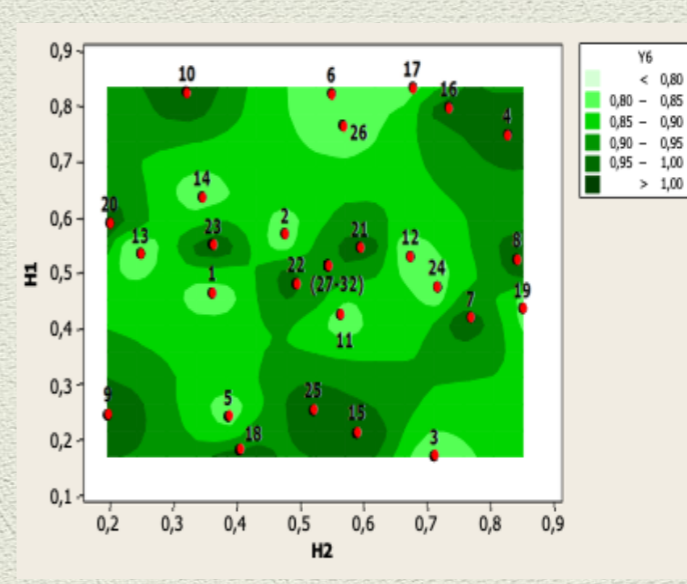
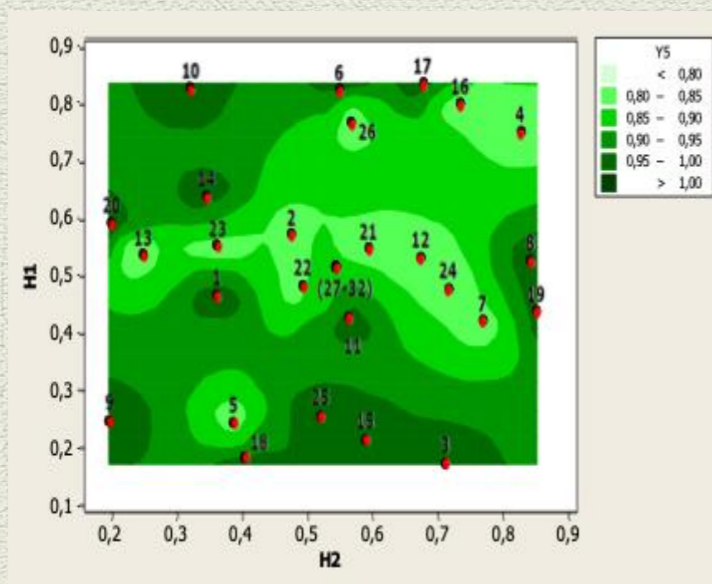
Y3

Y4



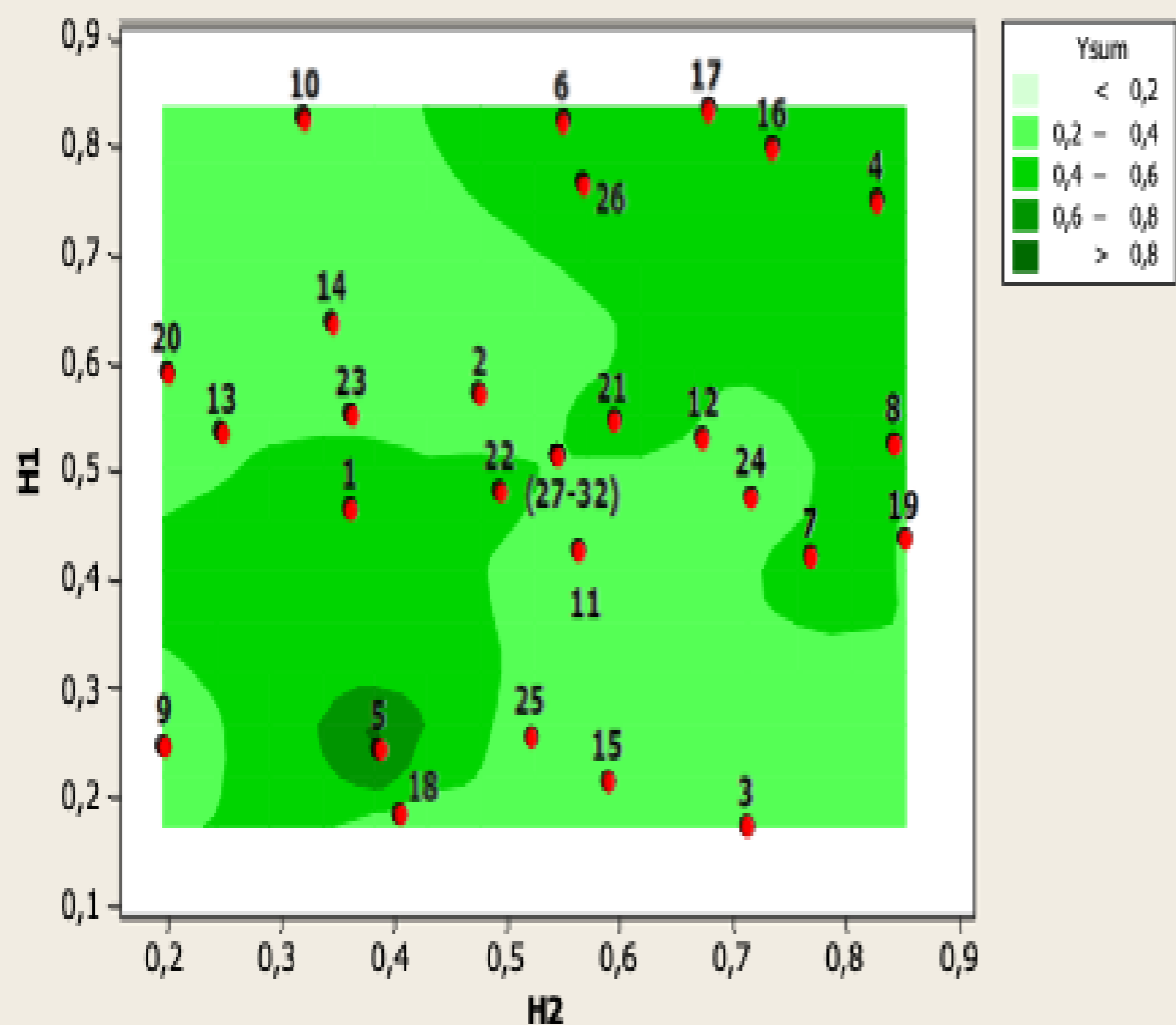
Y5

Y6

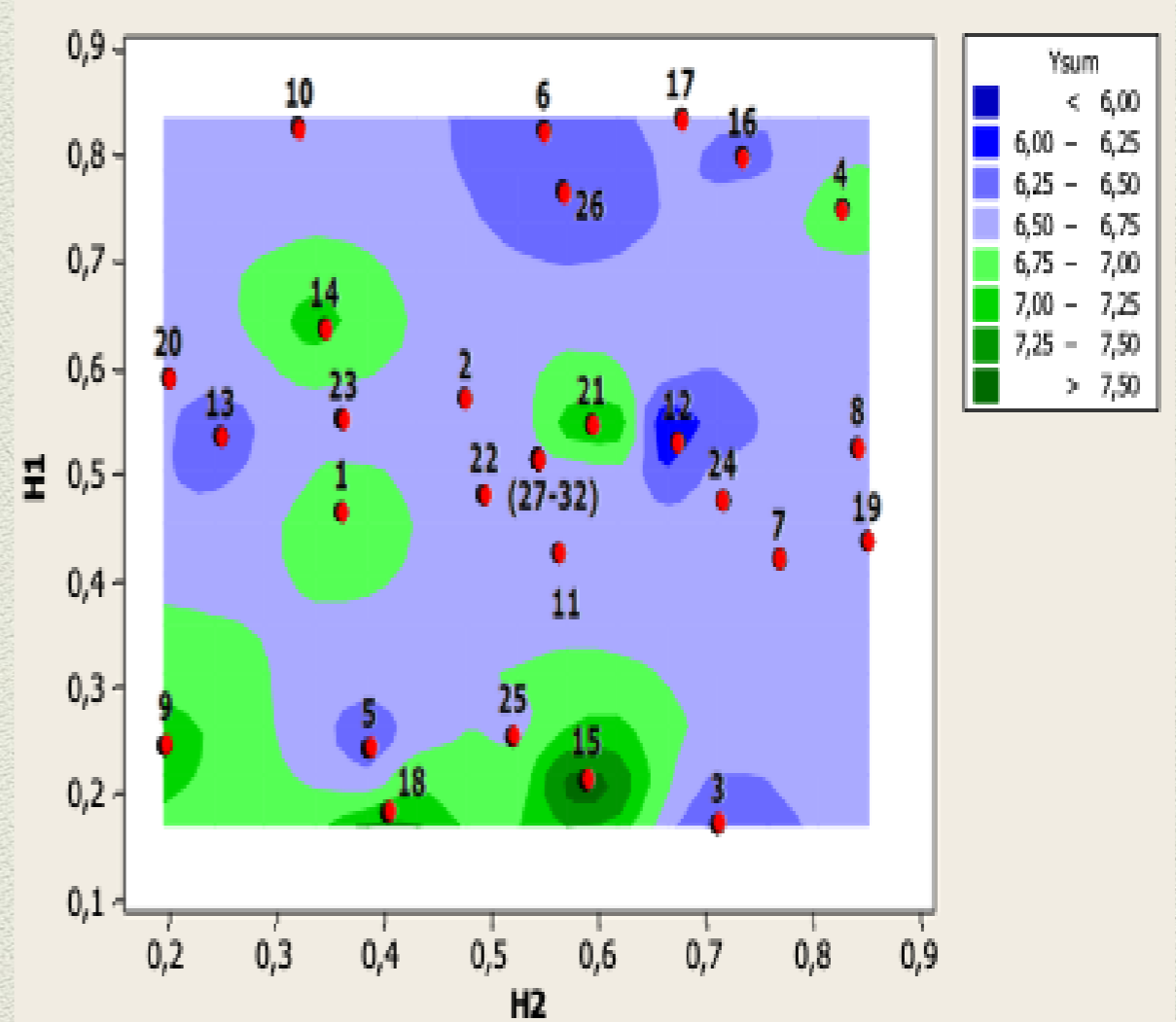


Топографическое изображение поверхности просуммированных функций отклика

СВМ



Арселон



Производственные и лабораторные испытания

Катионные красители

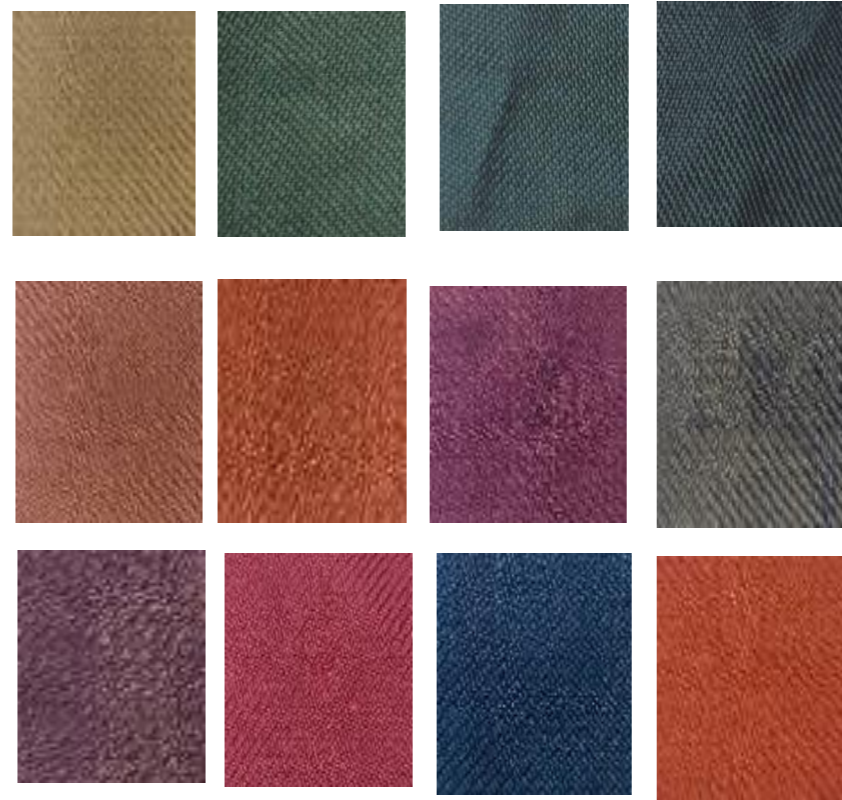


$$D_{\text{каж}} = (1 - 0,9728)^{1,68} \left(\frac{0,063 \cdot (6,25 \cdot 10^{-4})^2}{156} \right) = 3,69 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$$



$$D_{\text{каж}} = (1 - 0,9728)^{1,68} \left(\frac{0,063 \cdot (7,5 \cdot 10^{-4})^2}{150} \right) = 5,54 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$$

Дисперсные красители



$$D_{\text{каж}} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$$

- напряжения при разрыве относительно исходного образца возрастает на 5-8%

Заключение:

Применение температуры крашения 110 °С способствует достижению повышенного уровня интенсивности окраски по сравнению с режимами обработки 100 °С и ниже.

Для получения окрасок с большим содержанием красителя на волокне требуется увеличение концентрации салциловой кислоты до 10 % от массы обрабатываемой пряжи.

От АО ПНК «Красная нить»

Ведущий инженер-химик

Матвеева В.А.

Инженер-химик

Лихачева В.В.

От СПбГУПТД

Профессор кафедры химических технологий имени профессора А.А.

Хархарова СПбГУПТД

Данкова Т.Ю.

Аспирант

Бахтеева К.Ю.

Студент

Самсонова К.А.

Студент

Трофимова Е.Н.

УТВЕРЖДАЮ
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР
АО ПНК «КРАСНАЯ НИТЬ»
ХРУЛЕВ Н.А.
13.11.2023 г.

АКТ

о проведении испытаний технологии крашения метарамидной пряжи
в производственных условиях

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники АО ПНК «Красная нить» ведущий инженер-химик Матвеева Валентина Анатольевна, инженер-химик Лихачева Вероника Витальевна, д.т.н., профессор кафедры химических технологий имени профессора А.А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (СПбГУПТД) Данкова Тамара Юрьевна, аспирант СПбГУПТД Бахтеева Ксения Юрьевна, студенты СПбГУПТД Самсонова Кристина Алексеевна, Трофимова Екатерина Николаевна 30 ноября 2023 г. провели испытания составов и режимов крашения метарамидной пряжи. Испытан состав для крашения, включающий: дисперсные красители темно-синий (200 %) и синий FBL в количестве по 5 % от массы пряжи; салциловую кислоту 10 % от массы пряжи, уксусную кислоту 10 % от массы пряжи. Аппарат марки Hisaka Works Ltd (рис.1), объем ванны 10 литров, продолжительность нагрева 40 мин, длительность крашения 30 мин при температуре 110 °С и давлении 3,3 атм. с последующей раскладкой до 80 °С в течение 15 мин и промывкой до бесцветной промывной ванны.



Рис.1. Прядекрасильный аппарат Hisaka Works Ltd

Окрашенную пряжу после кондиционирования на воздухе в течение суток испытывали на устойчивость окраски к ручной стирке при температуре 40 °С, сухому и мокрому трению.

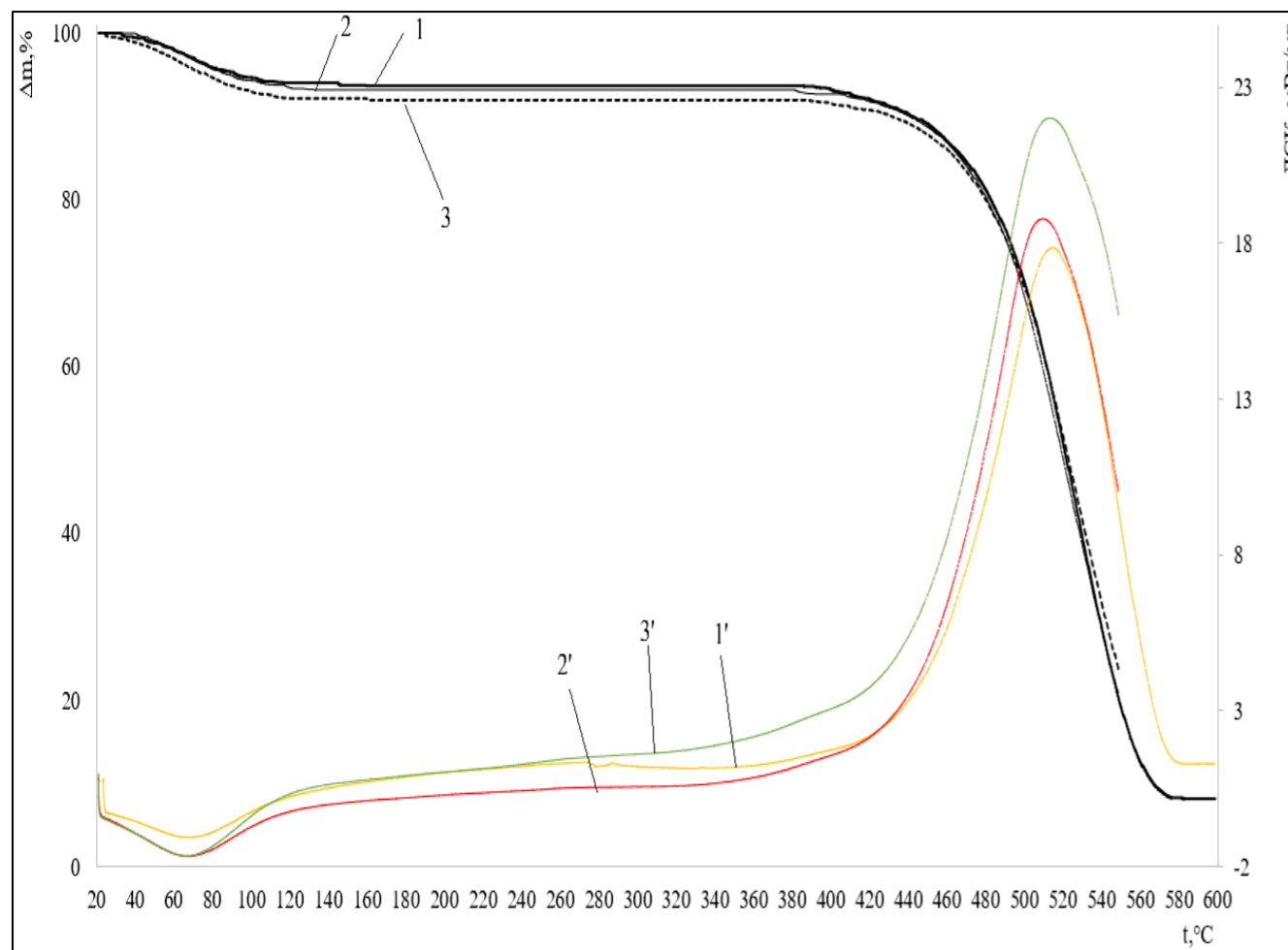
Оценку колористических свойств окрашенной пряжи производили на спектрофотокориметре «color i5».

Результаты испытаний окрашенных образцов нитей приведены в приложении 1.

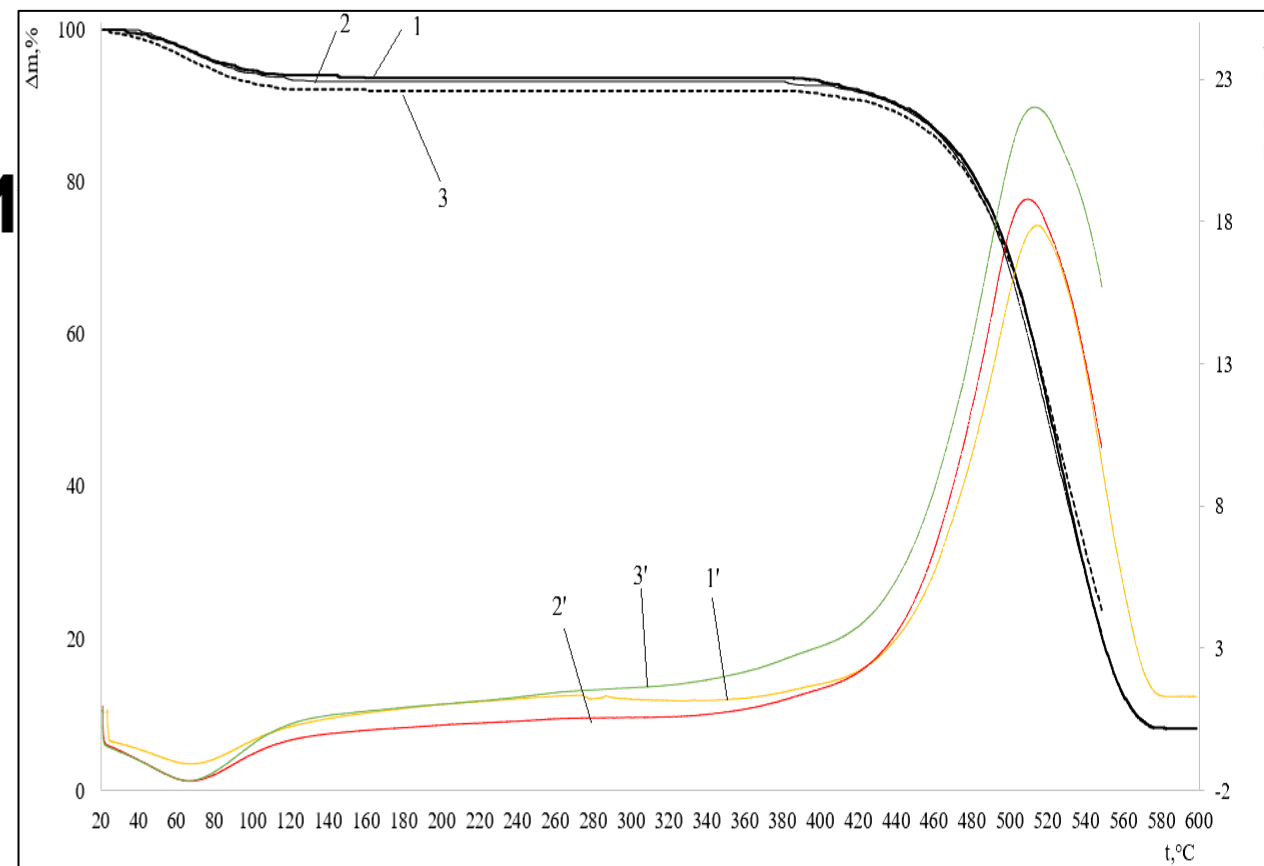
Анализ результатов проведенных испытаний показал:

- возможность применения дисперсных красителей для крашения метарамидной пряжи на стальных конических перфорированных патронах при температуре 110 °С;
- показатели устойчивости окраски к стирке, сухому и мокрому трению изменются в пределах соответственно 4; 3-4;
- изменение линейной плотности в процессе обработки составляет 5-7 % по отношению к исходной необработанной пряже;

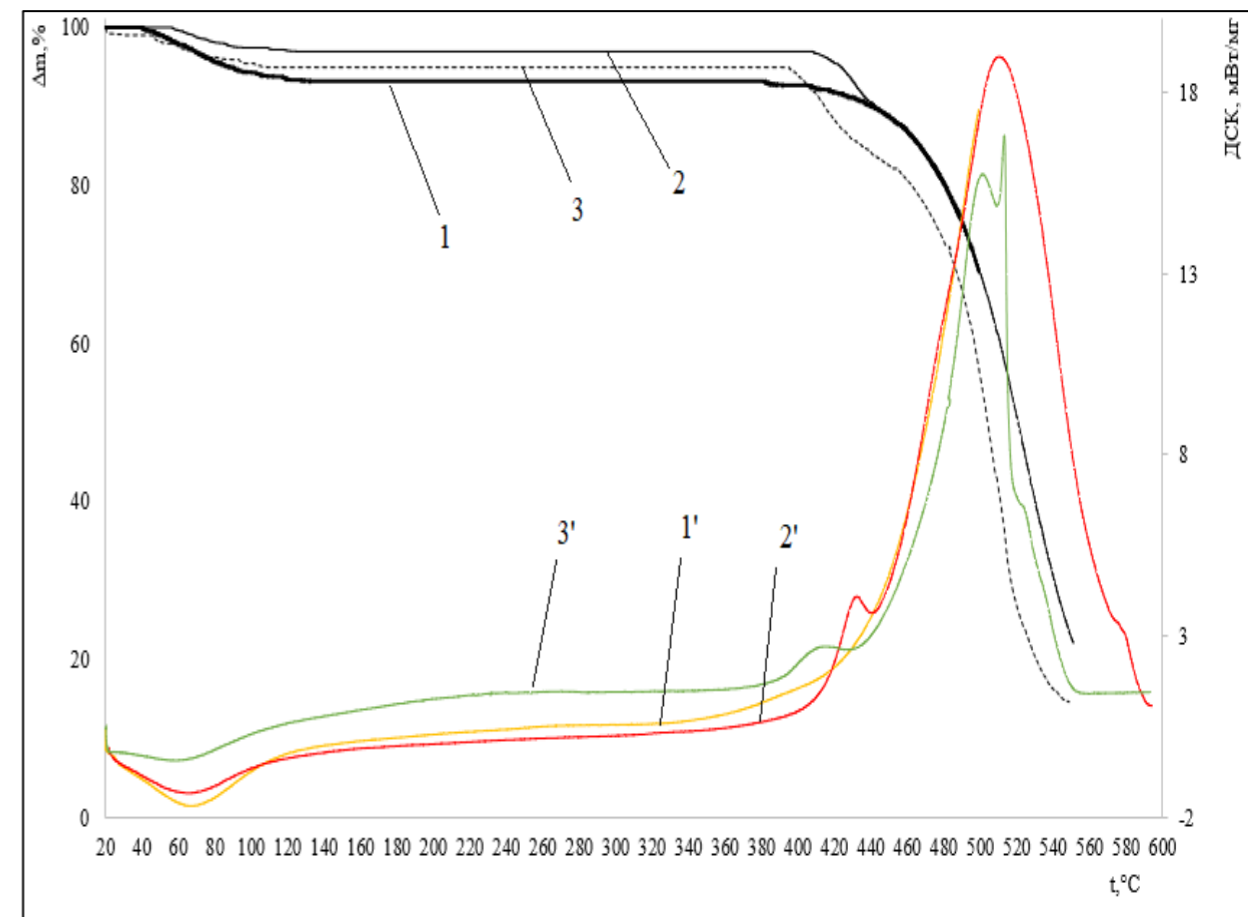
Термогравиметрический анализ



(a)



(b)

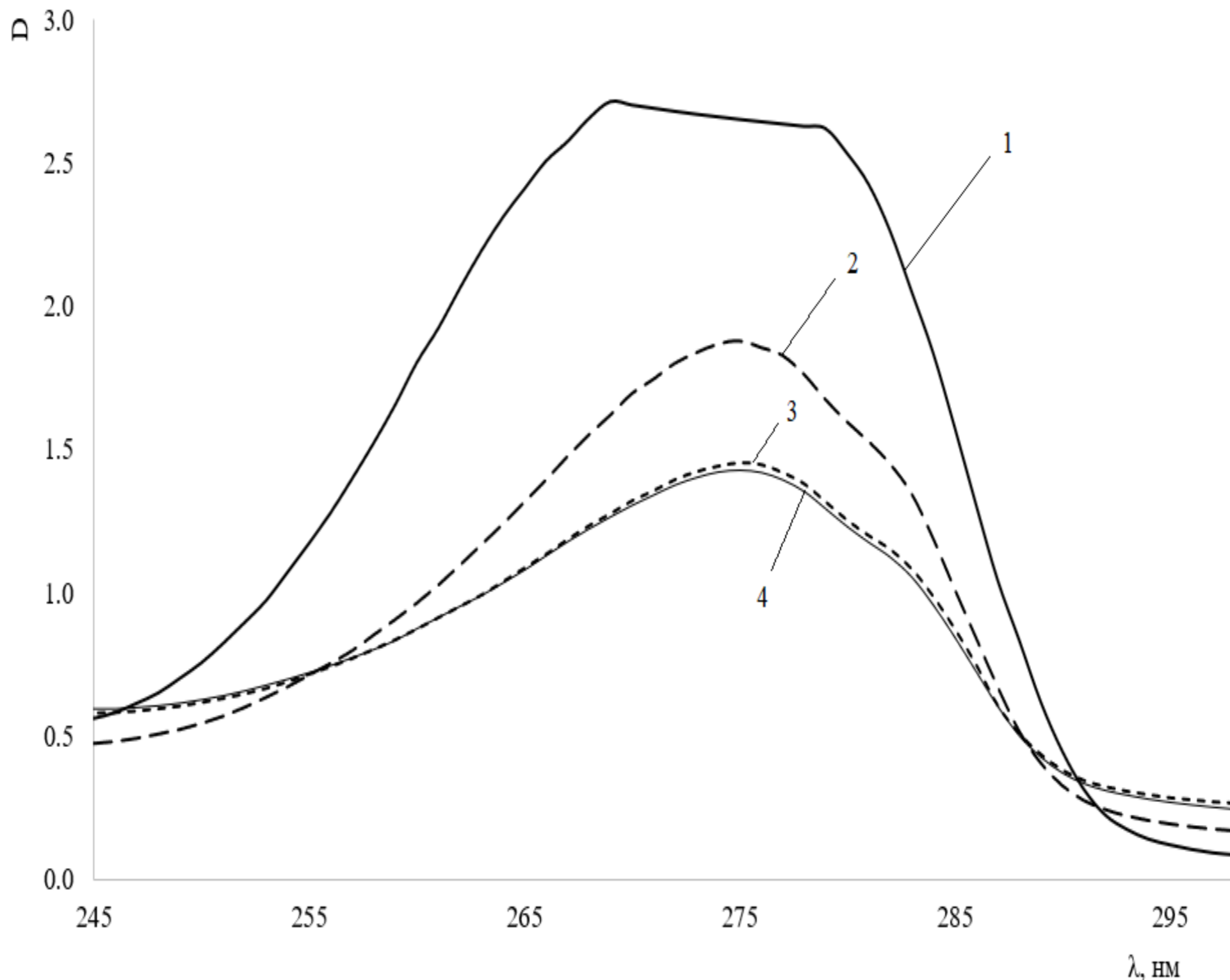


(c)

Термогравиметрическая кривая с тепловыми эффектами образцов MARI (a), MARI (б), MARI (в):

- 1 – исходный, 2 – обработанный ПАВ,
- 3 – окрашенный катионным красителем.

УФ-спектры поглощения растворов ПАВ



Изменение оптической плотности водной MARI (а), MARIИ (б), MARIИИ (в):

1 – исходный раствор ПАВ;

2,3,4 – остаточная ванна после обработки волокон MARIИИ, MARIИ, MARI соответственно

