

УДК:
677.027.423

ГАРАНІНА О.О., ПАНАСЮК І.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

НАНОТЕХНОЛОГІЇ ПРИ КОЛОРУВАННІ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Робота присвячена дослідженню стану нанотехнологій при колоруванні текстильних матеріалів. Показано вплив розмірів наночастинок барвника і природи поверхні волокна на процес колорування. Наведені можливості керування процесом фарбування при зміні заряду поверхні за рахунок зміни його заряду та використання текстильно-допоміжних речовин.

Ключові слова: нанотехнологія, фарбування, гетерокоагуляція, міжфазовий прошарок.

NANOTECHNOLOGY IN COLORING TEXTILE MATERIALS

GARANINA O.O., PANASJUK I.V.

Kyiv National University of Technologies and Design

The work is dedicated to study of nanotechnology in the textile coloring. The influence of nanoparticle size and nature of the dye on the surface of fiber coloring process. These management capabilities dyeing process by changing the surface charge by changing its charge and the use of textile auxiliaries..

Keywords: nanotechnology, painting, heterokoagulation, interfacial layer.

Ключовим напрямком розвитку технологій початку XXI століття, символом нової, третьої, науково-технічної революції є нанотехнології. Це "високі" технології, в розвиток яких високорозвинені держави сьогодні вкладають мільярди доларів. За прогнозами вчених нанотехнології в XXI столітті зроблять таку ж революцію в маніпулюванні матерією, яку в XX столітті справили комп'ютери в маніпулюванні інформацією [1]. Їх розвиток відкриває великі перспективи при розробці нових матеріалів, вдосконалення зв'язку, розвитку біотехнології, мікроелектроніки, енергетики, охорони здоров'я та озброєння. Серед найбільш ймовірних наукових проривів експерти називають значне збільшення продуктивності, отримання нових матеріалів, створених безпосередньо з заданих атомів і молекул, а також нові відкриття в галузі хімії і фізики.

За даними Lux Research і Global Industry Analysis за період 2005-2015 рр. державне фінансування країн-лідерів становило: США - 15.7 млрд дол., Японія - 9.2 млрд дол., Німеччина - 4.96 млрд дол., Росія - 4.87 млрд дол., Китай - 3.1 млрд дол. У цих країнах щорічне державне фінансування нанотехнологічних програм до теперішнього часу зберігається на одному рівні або зростає. Загальний накопичений обсяг фінансування США за період 2001-2015 рр. склав 21 млрд дол. Прибуток від реалізації продукції нанотехнологій для країн-лідерів на кожен вкладений в розробку

один долар лежить в інтервалі від 9 до 30 доларів [2].

Нанотехнології оперують наночастинами, створюють пристрої і матеріали з особливими властивостями [3]. При розгляданні підходу С. М. Ліпатова щодо розмірів колоїдних частинок, виходить, що частинка відноситься до колоїдних (до наночастинок), якщо при зменшенні розмірів з'являються якісно нові властивості [4] - перехід кількісних змін у якісні.

В наносистемах можливий досить широкий розподіл за розмірами, наприклад, від одиниць до тисяч нанометрів: при багаторазовому диспергуванні або при багаторазово повторюваному зворотному процесі агрегування реалізується логарифмічно нормальний розподіл за розмірами частинок [5]. Поряд з наночастинами (менше 100 нм) в системі можливе існування частинок з поперечними розмірами до 1000 нм. Не рідко сукупність частинок із середнім розміром між 100 і 1000 нм також розглядають як наночастинки, так як при реалізованому розподілі за розмірами частина частинок потрапляє в область розмірів менше 100 нм, а частина частинок може бути динамічними агломератами, що складаються з частинок з розміром менше 100 нм. При формуванні волокон методом електроформування можливо отримувати волокна з діаметрами від декількох нанометрів до 500 нм. Їх також відносять до нановолокон [6,7].

Нанотехнології бурливо розвиваються практично у всіх областях діяльності людини. Текстильна хімія не є винятком [8-12]. Сьогодні можна виділити декілька основних розвинених напрямків: хімічне перетворення функціональних груп (функціоналізація) на поверхні волокна; зміна морфології поверхневого наносару волокнистого матеріалу; обробка реакційноздатними препаратами поверхні волокна; здійснення прищепленої кополімеризації з участю ланок волокноутворюючого матеріалу на поверхні волокна; утворення покриття у вигляді наноплівки на поверхні волокон або волокнистого матеріалу; нанесення моношару за методом Лангмюр – Блоджет (золь - гель технології); осадження наночастинок на поверхню волокон (фарбування наночастинами металів та їх окислів з використанням наноефектів в поглинанні світла, надання бактерицидних і фунгіцидних властивостей, створення самоочисних поверхонь, магнітні волокна, електропровідні, фарбування наночастинами барвників); комбінація різних методів, наприклад, гідрофобізація поверхні з доданням шорсткості на нанорівні.

Зміна морфології поверхні, протікання хімічних реакцій на поверхні волокна по функціональних групах (функціоналізація) у переважній більшості випадків не вимагає створення нового спеціалізованого обладнання. Подібна поверхнева модифікація в періодичному процесі дозволяє отримувати матеріали з особливими властивостями, наприклад, матеріали медичного призначення - лікувальні та бактерицидні - в необхідних для ринку обсягах. Необхідно підкреслити, що проведення поверхневої функціоналізації на нано-прошарковому рівні дозволяє зберегти основний обсяг волокна непорушеним і, як наслідок, ряд властивостей волокна, наприклад, фізико-механічні властивості практично не змінюються [14].

Фарбування волокнистих матеріалів з використанням нанотехнологій є сучасним пріоритетним напрямком досліджень в текстильній хімії. В своїй монографії Крічеський Г.Є. притримується точки зору, що всі барвники та поверхні текстильних матеріалів можна віднести до нанооб'єктів [9], виділяючи передусім такі

формальні ознаки як наявність частинок з нанорозмірами, їх самоорганізацію в упоряджену структуру, що виявляє нові властивості. Всі барвники, не залежно від їх технічної чи хімічної класифікацій мають розміри $\sim 15-50\text{\AA} = 1,5-5\text{ нм}$, тобто вони апіорі є наночастинками.

Самоорганізація наночастинок барвника на поверхні волокнистого матеріалу здійснюється за рахунок сил взаємодії різної природи: хімічних (ковалентний, іонний, координаційний), фізичних (водневі зв'язки та Ван-дер-Ваальсівські сили). В результаті самоорганізації в певних умовах (фарбування згідно технологічного регламенту) барвника на волокнистому матеріалі отримуємо нову властивість – забарвлення з колірними характеристиками. Так постає питання сорбції барвника поверхню волокнистого матеріалу та його закріплення.

В роботі [13], де процес фарбування текстильних матеріалів базується на нанотехнології, проводиться осадження нанодисперсії барвника за гетерокоагуляційним механізмом. Розміри частинок дисперсії, що використовуються в роботі, мають розміри в середньому 65 нм, тобто вони занадто великі для процесу дифузії вглиб волокна, наприклад, поліамідного, що, з одного боку, підтверджує протікання процесу фарбування за механізмом гетерокоагуляції, а з іншого – спростовує гіпотези про сорбцію барвника порами волокнистого матеріалу.

Частинка дисперсії, що осідає на поверхню за механізмом гетерокоагуляції, закріплюється за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії і її стійкість на поверхні забезпечується балансом сил міжмолекулярної взаємодії і впливу молекул дисперсійного середовища (ефект броунівського руху) [15,16].

При послідовному зменшенні розмірів частинок барвника до наномасштабів вплив сил міжмолекулярної взаємодії істотно зростає. Цей ефект стає ще більш значущим після видалення в процесі сушіння граничного шару води, який знаходиться між часткою дисперсної фази і поверхні, на якій відбувалася гетерокоагуляція, і виникнення безпосереднього контакту між дисперсною часткою і поверхнею (рис. 1).



Рис. 1. Схема осадження наночастинок барвника на поверхню волокнистого матеріалу

Слід зазначити, що сорбція нанодисперсії барвника залежить також від природи поверхні. Для здійснення багатшарового осадження частинок нанодисперсії магнетиту в роботі [11,12] використовується підхід зміни заряду поверхні за рахунок використання ПАР різної природи. При зміні заряду поверхні волокнистого матеріалу за рахунок поверхневої модифікації відбувається зміна ζ -потенціалу. Цей підхід можливо використовувати при пошаровому нанесенні наночастинок як барвника, так і наночастинок різної природи, які якісно змінюють властивості текстильного матеріалу.

Суттєві результати досягаються при керуванні природою поверхні [14]. Взаємодія робочого розчину, наприклад, при проведенні функціоналізації, з поверхнею волокнистого матеріалу можна уявити як процес, що призводить до перерозподілу міжмолекулярних зв'язків в системі та до утворення додаткових вузлів фізичної структурної сітки внаслідок взаємодії сегментів з поверхнею. Подібного роду зміни відбуваються, наприклад, в процесах фарбування та заключного опорядження. Поверхневі нанопрошарки будуть різні для систем, в яких молекули барвника відрізняються за будовою ланцюга.

В полімерних системах реальний міжфазовий прошарок (МП) є нанооб'єктом, причому властивості МП змінні по товщині. Для системи фарбувальна ванна - волокно властивості МП з боку фарбувальної ванни близькі до властивостей водного розчину барвника і текстильно-допоміжних сполук, а з боку волокна властивості МП близькі до властивостей волоконотворюючого полімеру. При фарбуванні волокон барвниками, які фіксуються на волокні за рахунок хімічних реакцій, МП є нанореактором. Протяжність МП, з одного боку, і неоднорідність фізичних і хімічних властивостей МП, з іншого боку, зумовлює вплив МП на процес фарбування [17].

Очікувано, що першими впроваджують високоефективні технології розвинені країни. В 2012 році заснована компанія Nano-dye

technologies (Каліфорнія). Науковці та спеціалісти з текстильної хімії впровадили інноваційні розробки "Nano-Dye Process" щодо застосування процесу нанофарбування на бавовняних текстильних матеріалах. Реалізовані впровадження дозволили отримати стійке забарвлення, аналогічно існуючим «класичним» технологіям, але зі значно меншими відходами фарбувального виробництва (до 95 %), економією енерговитрат (до 90 %), меншим споживанням води (до 75 %) [18]. Комерційне глобальне розгортання проекту розпочалося в квітні 2016 року і є колосальним проривом в текстильній хімії, проте інформаційні дані щодо його реалізації є комерційною таємницею.

В Київському національному університеті технологій та дизайну в рамках наукової школи професора Романкевича О.В. проводяться наукові розробки в напрямку колоруювання волокнистих матеріалів із наносистем в текстильній хімії [19-22]. Цикл робіт присвячений дослідженню проблем спорідненості наночастинок до волокнистого матеріалу. Значна увага приділяється процесам опорядження за участю поверхні волокнистого матеріалу з урахуванням сучасних уявлень про їх наноструктуру, проблемам фізико-хімії поверхневих явищ. Гетерокоагуляційний механізм застосовується при фарбуванні наночастинами барвника, осадженні частинок різної природи з метою надання спеціальних властивостей і проводиться за напівбезрепервним способом фарбування з низьким модулем ванни (близько 1:1), що є економічно вигідним. В результаті використання на виробництві низького модуля ванни об'єм промислових стічних вод зменшується в 3-4 рази. Використання напівпродуктів для фарбування, а не готових барвників, знижує витрати на барвники вдвічі (виключаються операції отримання самих барвників на підприємстві, їх очищення, сушка, переведення в порошок стан т. ін.).

Гетерокоагуляційний механізм оперує осадженням нанорозмірних частинок і здійснюється при температурі біля 20°C, що

забезпечує суттєву економію енергетичних ресурсів, тому що низькі температури призводять до мінімального випаровування хімічних реагентів, що входять до складу ванни. При цьому не витрачаються енергоресурси на підігрів робочих фарбувальних розчинів.

Висновки. Як наслідок, очевидно, що прийшов час впроваджувати у виробництво технології з великої літери – нанотехнології у фарбуванні текстильних матеріалів. Новий підхід, розроблений вченими КНУТД якраз і є прикладом такого технологічного прориву, який несе в виробництво нові можливості на світовому рівні.

Список використаних джерел

1. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности: монографія / Л.Фостер.-М.:Техносфера, 2008. – 352 с.
2. Режим доступу: <https://portal.luxresearchinc.com/search/technologies>
3. Brown Ed. P. J. Nanofibers and nanotechnology in textiles / Ed. P. J. Brown, K. Stevens - Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2007. - 518 p.
4. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – К.: Наукова думка, 1984. - 344с.
5. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении / А.Н.Колмогоров // АН СССР.-1941.-Т.31. - №2. - С.99-101.
6. Salem D.R. Electrospinning of nanofibers and the charge injection method / D.R.Salem // in Nanofibers and nanotechnology in textiles / Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2007. – P. 3 – 21.
7. Haghı A.K. Advances in Nanofibre Research / A.K. Haghı., G. Zaikov // Shawbury, United Kingdom: iSmithers, 2011. – 191 p.
8. Mahltig B. Nanosols and textiles / B. Mahltig, T. Textor – Singapore. - World Scientific Publishing Co., 2008. - 224 p.
9. Кричевский Г.Е. Химические, био- и нанотехнологии в производстве нового поколения волокон многофункционального текстиля и одежды 21 век. / Г.Е. Кричевский - М.: ГОУ ВПО «РОСЗИТЛП», 2011. – 612 с.
10. Vigneshwaran N. Modification of textile surfaces using nanoparticles //In: Surface modification of textiles. UK,Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. – P.164 – 184.
11. Textiles for protection / ed. R.A. Scott – Cambridge England.: – Woodhead publishing limited, 2005. – 754 p.
12. Red'ko, Ya. Fiber Decorated with Magnetite Using Heterocoagulation / Ya. Red'ko, O. Romankevich // Fibre Chemistry. – Nov. 2014. – Vol. 46 (4). –P. 257–261.
13. Іваницький В.П. Зміна фазового складу синтетичних магнітовпорядкованих наночастинок оксидів і гідроксидів заліза з різними покриттями за даними Месбауерівської спектроскопії / В.П. Іваницький, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, Е.В. Польшин, Я.В. Редько // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – 11, №1. – С. 109–118.
14. Романкевич Я.О. «Розробка технології фарбування поліамідних текстильних матеріалів окислювальними барвниками за гетерокоагуляційним механізмом». –Дис. на здоб.вч.ст. к.т.н.: спец. 05.18.19 – “Технологія текстильних матеріалів, швейних та трикотажних виробів” / Я.О.Романкевич. – Київ: КНУТД, 2016. – 167 с.
15. Бардаш Н.А. Оценка изменения нанопервхностного слоя волокнистых материалов на основе ПАН после функционализации / Н.А. Бардаш, О.А. Гаранина, О.В. Романкевич // Сборник научных трудов SWorld. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. – 2013. - Т.11, №2., – С.86-89.
16. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки / Н.П. Песков – М.: ОНТИ, 1934. – 438 с.
17. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий - М.: Химия, 1975. – 512 с.
18. Романкевич О.В. Сорбция катионных красителей ПАН – волокнами / О.В. Романкевич, Н.А. Бардаш, О.А. Гаранина // Вісник Хмельницького національного університету. - 2012. - №3. – С. 218 - 221.
19. Режим доступу: <http://nano-dye.com>
20. Гаранина О.А. Наносистеми при окислювальному крашенню/О. А. Гаранина // Вісник КНУТД. -К.:КНУТД, 2010. т.Том3, N №5.-С.137-142
21. Редько Я.В. Отримання електропровідних текстильних матеріалів з використанням гетерокоагуляції в наносистемі поліанілін-поліамід/Я. В. Редько // Вісник КНУТД. -К.:КНУТД, 2010. т.Том3, N №5.-С.129-134
22. Romankevich O.V. Dyeing with Polyaniline Synthesis in Fibers / O.V.Romankevich, Ya. V.Red'ko, Ya.O.Romankevich // Fibre Chemistry. – 2008. – Vol.40. - № 4. – P. 349-354
23. Романкевич, О. В. Термодинамика смачивания в рамках модели Гуггенгейма / О. В. Романкевич, О. А. Гаранина, Н. А. Бардаш // Доповіді Національної академії наук України. - 2013. - N 8. - С. 141-144
24. Garanina O. Implementation of the principles of the «Green chemistry» in heterocoagulation processes of the finishing processes / O.Garanina, Ya.Red'ko, I.Panasiuk, O.Romankevich // Ecological Innovation/ Poland, 2015. P. 155-166