

УДК 677.8

Роль химии в производстве текстиля. Эволюция и революции в текстильной химии

Г. Е. Кричевский

ГЕРМАН ЕВСЕЕВИЧ КРИЧЕВСКИЙ — доктор технических наук, профессор Российского заочного института текстильной и легкой промышленности (РЗИТЛП). Заслуженный деятель науки РФ, президент Российского союза химиков-текстильщиков и колористов. Область научных интересов: диффузия, сорбция, фотохимия, биотехнология.

123298 Москва, ул. Народного Ополчения, д. 38/22, РЗИТЛП, тел. (095)923-81-11, E-mail rutcc@cityline.ru

Производство текстиля — древнейшая и современная химическая технология

Производство текстиля и изделий из него (одежда, обувь, головные уборы, предметы домашнего быта и др.) является одной из самых древних технологий, наряду с медициной, сельским хозяйством, технологией приготовления пищи, домостроительством. Эти технологии — на все времена, их результаты жизненно необходимы и востребованы всеми и каждодневно. Поэтому эти исключительно мирные области знания и практической деятельности человека развивались и совершенствовались синхронно с развитием цивилизации и прежде всего фундаментальных и прикладных наук, реализуя их идеи и методы быстро и эффективно. Для всех этих технологий чрезвычайно важную, доминирующую роль всегда играла и будет играть химия.

Как и многие из этих древних и современных технологий производство текстиля прошло традиционные стадии развития: искусство — ремесло — технология.

Производство текстиля состоит из двух очень непохожих по своей сути стадий: механической и химической технологий. На первой, механической технологической фазе осуществляется производство из природных или химических волокон пряжи (пряжение), из которой затем изготавливаются ткани (ткачество). Практически никаких химических превращений с волокнами, пряжей и тканью на этой стадии не происходит. Связь с химией состоит лишь в том, что все текстильные волокна (природные, химические) являются разнообразными полимерами с определенным химическим строением и физической структурой. Поэтому для реализации механической стадии технологии необходимы обширные знания физико-механических свойств волокон, которые определяются их химической и физической природой.

Химическая технология текстильных материалов в качестве объекта воздействия имеет дело с суровой тканью (реже пряжей), трикотажем или нетканым материалом. Это еще не конечный продукт, ему предстоит пройти долгий путь, включающий большое

число операций физико-химического воздействия или химических превращений.

Основными стадиями химической технологии текстильных материалов (отделки) являются очистка текстильных материалов от загрязнений, колорирование (крашение и печатание) и заключительная отделка (аппретирование).

В развитии химической технологии производства текстиля, как области знания и прикладной деятельности, принимали активное участие видные ученые химики разных стран (Перкин, Зинин, Порай-Кошиц, Ворожцов, Ильинский, Корозерс и др.). Это и понятно, поскольку производство текстиля и изделий из него на долгом пути развития цивилизации играло огромную бытовую, социальную, экономическую и, наконец, политическую роль. Развитие этой технологии характеризовало уровень культуры, науки, экономики страны. Текстиль был важным предметом торговых общений между народами, причиной открытия новых торговых путей («Великий шелковый путь»), одним из поводов для торговых и настоящих войн (например, между Францией и Англией в начале XIX века). В настоящее время текстиль является одним из важнейших предметов соглашения в рамках Всемирной торговой организации. И это не случайно, поскольку доходы от производства и потребления текстиля с древнейших времен, как и сегодня и в обозримом будущем, составляют от 15 до 20 % общих поступлений в бюджет больших государств (США, Китай, раньше — СССР).

На каких «химических китах» держится химическая технология производства текстиля?

В основе комплексной технологии производства текстиля лежат многочисленные физико-химические явления и химические превращения и практически все основные разделы химии активно используются в ее теории и практике.

Подготовка — начальная стадия технологии. В основе подготовки текстильных материалов, т.е. очистки от загрязнений и придание текстилю белизны, прежде всего лежат коллоидно-химические процессы и, в

частности, с участием поверхностно-активных веществ, поскольку удаление загрязнений осуществляется через эмульгирование не растворимых в воде загрязнений гидрофобного характера (жиры, воск) с помощью моющих эмульгирующих ПАВ.

Загрязнения, имеющие окраску (природные пигменты), для придания текстильному материалу белизны должны быть обесцвечены (разрушение хромофорной системы пигмента без деструкции полимерной основы волокна), что достигается обработкой специально подобранными неорганическими окислителями (хлориты, гипохлориты, пероксиды). Эта важная часть технологии опирается на неорганическую химию (окислители), химию красителей (теория цветности), физическую химию (окислительно-восстановительные реакции), полимерную химию (окислительная деструкция полимеров), химическую физику (радикально-цепные реакции окисления органических веществ). Приведенное перечисление не исчерпывает полного списка химических и физико-химических процессов и явлений, присущих только первой химико-технологической фазе производства текстиля.

К вышесказанному следует добавить проблему использования оптических отбеливателей для придания текстильным материалам устойчивой и высокой белизны, которой нельзя добиться только химической (деструктивной) отбелкой. В основе этой операции лежат явления фотохимии (правильнее — фотофизики), поскольку белизна есть результат интенсивного поглощения органическими веществами определенной структуры (похожими на красители, но не имеющими окраски) в ультрафиолетовой области и испускания в видимой синей области спектра. Эмиссия синего цвета компенсирует дополнительный цвет — природную желтизну текстильного материала.

Одной из операций подготовки (и не только подготовки) текстиля является придание материалу стабильной формы путем его тепловой обработки (горячий воздух, ИК-обогрев), обеспечивающей протекание релаксационных процессов, которые снимают локальные напряжения в материале вплоть до надмолекулярной структуры волокна. Материал в этих условиях переходит в термодинамически равновесное состояние. Следовательно, в данной операции мы имеем дело с физикой и физикохимией полимеров.

Колорирование — ядро технологии. Колорирование, т.е. формирование окраски на текстильном материале целиком по его площади (крашение) или локальное, согласно рисунку художника, в широком понимании можно рассматривать как взаимодействие низкомолекулярных окрашенных соединений (красители или пигменты) с твердым бипористым (микро- и макропоры) дисперсным полимерным текстильным материалом. Как правило, это взаимодействие осуществляется в результате массопереноса окрашенного вещества в форме иона или незаряженной молекулы из внешней среды (фазы), чаще всего жидкой, реже гелеобразной или газовой, в твердую фазу волокна с последующим проникновением красителя во внутреннюю структуру волокна и закреплением его сорбционными связями различной природы (физическая сорбция или хемосорбция). Такой сложный межфазный, гетерогенный процесс включает в

себя как основные стадии диффузию и сорбцию. Диффузия является лимитирующей стадией, определяющей скорость протекания процессов крашения и печатания, а сорбция, ее термодинамические свойства (сродство, теплота, энтропия) влияют на устойчивость окраски.

В зависимости от химической и физической природы волокон и химического строения красителей (принадлежность к определенному классу) проявляются различные механизмы диффузии и сорбции красителей.

В случае нетермопластичных гидрофильных волокон (целлюлозные, белковые) с развитой структурой микропор диффузия красителя осуществляется через жидкость (вода), заполняющую микропоры этих волокон — «поровый» механизм — с одновременной физической или химической сорбцией ионов красителей на активных центрах (ионогенные группы) волокна.

Соотношение диффузионных и сорбционных свойств системы волокно—краситель определяет скорость и эффективность формирования окраски. Между скоростью диффузии и сродством красителя к волокну имеется сложная зависимость, как между кинетическими и термодинамическими параметрами системы. В упрощенном виде феномен окрашивания текстильного материала можно определить как реализацию этих параметров в двуединстве; без проявления их в совокупности окраска сформироваться не может. Краситель должен иметь сродство к волокну, что определяется комплиментарностью химического строения красителя и полимера волокна, а также должны быть выполнены условия для диффузии, т.е. наличие концентрации и диффузионной проницаемости волокна.

Чем выше сродство красителя к волокну, тем более интенсивно он взаимодействует с волокном и тем медленнее диффундирует. В то же время, чем выше сродство тем эффективнее и полнее краситель переходит из внешней фазы в волокно, образуя более устойчивую окраску. Такая зависимость между кинетикой и термодинамикой процесса определяет основной принцип практики колорирования: нахождение оптимального с точки зрения химика-технолога соотношения между диффузией и сорбцией («золотое сечение»).

В случае термопластичных волокон, а это большинство синтетических волокон, механизм диффузии красителей в волокне принципиально иной. Диффузия в эти волокна, существующие при комнатной температуре в застеклованном состоянии, невозможна, поскольку их структура «монолитна», не содержат пор, соизмеримых с размерами молекул (ионов) красителей и поэтому недоступна для диффузии. При повышении температуры до превышения температуры стеклования волокна оно переходит в высокоэластичное состояние с достаточным свободным объемом динамических пор, возникающих за счет сегментарной подвижности макромолекул в аморфной области волокна. Такая диффузия протекает по механизму диффузии через «свободный объем» и подчиняется известному уравнению Вильямса, Лэндла, Ферри:

$$\lg \frac{D_{T_p}}{D_{T_{ст}}} = - \frac{A(\Delta T)}{B + \Delta T}$$

где D_{T_p} и $D_{T_{ст}}$ — коэффициент диффузии при рабочей температуре T_p и температуре стеклования $T_{ст}$, соответственно; A и $B = \text{const}$; $\Delta T = T_p - T_{ст}$.

Как и в случае нетермопластичных волокон, для термопластичных материалов также существует аналогичная зависимость между диффузией и сорбцией. Однако роль влияния температуры для термопластичных волокон проявляется сильнее. До температуры стеклования диффузия практически не идет, а в условиях превышения температуры скорость диффузии D является функцией разности температур $D = f(\Delta T)$. Эта зависимость для формирования окраски требует высоких температур; ограничением является температура плавления волокна.

Все вышеописанные механизмы диффузии и сорбции характерны для всех классов красителей и видов волокон, за исключением пигментов, принцип фиксации которых совершенно иной. Они фиксируются — приклеиваются на текстильном материале с помощью специально подобранных полимерных клеев — связующих (адгезивов), химическая и физическая природа которых определяет эффективность крашения и печатания и качество окраски. Такими связующими служат специально синтезированные акрилаты, обеспечивающие устойчивость окраски за счет своей эластичности, свето- и погодостойкости, устойчивости к истиранию и т.д.

Таким образом, эта технология колорирования базируется не на диффузионно-сорбционных процессах, а на процессах физики и химии полимеров, на явлениях адгезии и физикомеханике полимеров.

Как было сказано ранее, все классы красителей, кроме пигментов, объединенные общим диффузионно-сорбционным механизмом колорирования, проявляют специфику в химическом взаимодействии с волокном. В этом отношении их можно подразделить на следующие группы в зависимости от характера сорбции красителя волокном:

— физическая обратимая сорбция: прямые красители на целлюлозных волокнах, дисперсные красители на синтетических волокнах;

— химическая сорбция с образованием обратимой ионной связи: кислотные красители на белковых волокнах, катионные красители на полиакриловых волокнах;

— химическая сорбция с образованием необратимой ковалентной связи: активные красители на целлюлозных, белковых, полиамидных волокнах;

— образование нерастворимых пигментов во внутренней структуре волокон: кубовые, сернистые, нерастворимые азокрасители на целлюлозных волокнах.

Из всех этих комбинаций красителей и волокон следует выделить самый «молодой» класс активных красителей (появился в 1956 г.), которые с целлюлозными, белковыми и полиамидными волокнами в определенных условиях (рН, температура) образуют ковалентную связь, что обеспечивает исключительно устойчивую окраску к мокрым обработкам. По существу впервые был реализован революционный принцип образования химически, ковалентно (структурно) окрашенных макромолекул волокнообразующего полимера.

Ковалентное связывание активных красителей с волокнами обусловлено протеканием нуклеофильных реакций замещения или присоединения (в зависимости от строения активных красителей). Такой механизм требует наличия в волокнах нуклеофильных групп, которые имеются только у целлюлозных ($-\text{OH}$), белковых ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) и полиамидных ($-\text{NH}_2$) волокон, и ограничивает область применения этого интересного класса красителей этими волокнами.

С точки зрения химических превращений интересны кубовые и сернистые красители. Эти красители имеют свои технологические особенности, связанные с тем, что они изначально являются не красителями, а пигментами и их необходимо перевести в водорастворимую форму, создать условия для диффузии их в этой форме в волокно и сорбции в его структуре, а затем вернуть им первоначальную форму пигмента (в кристаллическом состоянии) и тем самым обеспечить высокую устойчивость окраски. Кубовые и сернистые красители являются по своему строению и химическим свойствам окислительно-восстановительными системами. Их восстановленная форма растворима в сильнощелочных растворах, а при окислении они теряют растворимость. На этих окислительно-восстановительных процессах, дополняющих диффузионно-сорбционные явления, основана технология колорирования кубовыми и сернистыми красителями.

Заключительная отделка текстильных материалов. Как новый дом без внутренней отделки и инженерных коммуникаций не пригоден для жилья, так и суровый текстильный материал только после отделки на химической стадии технологии и ее последней стадии — аппретирования становится готовым текстильным материалом с комплексом потребительских свойств. Большинство текстильных материалов, используемых в быту и особенно в технике, придается износостойкость к определенным видам разрушающего воздействия (механо-, термо-, хемо-, фото-, биодеструкция). Чаще всего материал в изделии испытывает одновременно несколько разрушающих воздействий. Поэтому очень важно выделить доминирующий вид разрушения и соответственно обеспечить защиту текстильного материала и изделия от этого вида разрушения. При общей радикальной природе процессов разрушения от всех факторов воздействия (отдельно стоит биодеструкция) каждый из этих факторов имеет свой специфический механизм действия и требует соответствующих специальных средств защиты. Эта технология имеет много общего с проблемой деструкции (старения) и стабилизации полимеров, глубоко проработанной в рамках химической физики, а механизм светостарения окрашенных текстильных материалов и их светостабилизации смыкается с проблемами фотохимии окрашенных веществ.

Помимо общего требования к текстильным материалам — износостойкости, к ним предъявляются дополнительно специальные требования, учитывающие конкретное назначение материала: для одежды — формоустойчивость; для постельного белья — гидрофильность; для плащевых материалов — водоотталкивание; для спецодежды — маслоотталкивание, пониженная горючесть; для

палаточных тканей и геотекстиля — гидро- и биостойкость.

Все эти и другие свойства текстильным материалам придаются с помощью специальных препаратов — аппретов. Присутствие аппретирующего препарата на текстильном материале в количестве от 1 до 5 % от массы материала придает ему целиком специфические свойства: гидрофильные препараты обеспечивают гидрофильность, гидрофобные и олеофобные препараты — гидрофобность и олеофобность, биоцидные препараты — биологическую стойкость и биоактивность (вплоть до лечебных свойств), антипирены — огнезащитность и т.д. Другими словами, аппрет, находящийся на текстильном материале в относительно небольшом количестве, переносит свои свойства на всю массу, на весь объем, на всю поверхность материала.

Для того, чтобы перечисленные потребительские свойства текстильного материала сохранялись после стирки, в процессе нанесения аппрета реализуют тот же химический принцип, что и в случае активных красителей, т.е. образование прочной ковалентной связи между волокном и аппретом. Для этого используют разнообразные методы и приемы полимерной химии. Это — полимераналогичные превращения между волокном и аппретом; получение привитых сополимеров; полимеризация или поликонденсация нового полимера на текстильном материале; нанесение пленки готового полимера.

Для каждого вида аппрета характерны свои химические и физико-химические превращения, которые протекают, как правило, при высоких температурах (150—180 °С) и с участием катализаторов.

Эволюционно-революционный путь развития текстильной химии

Давно «прижилось» международное название всех процессов и проблем химической технологии производства текстильных материалов — «Текстильная химия». Под этим названием выходят книги, учебники, журналы. Конечно, строгости в этом названии нет и лучше было бы слово «текстильная» заменить на «текстиль» и говорить «Химия текстиля». Но уже поздно — термин прочно вошел в употребление.

Производство текстиля и текстильная химия существуют уже несколько тысяч лет, проходя эволюционные и революционные этапы. Первые превалировали, редко чередуясь со вторыми. К тому же отнесение тех или иных совершенствований и открытий к эволюционным или революционным — субъективно. Из последних революционных направлений в текстильной химии (в последние ~150 лет) следует выделить те, с которых началось развитие новых практических направлений:

— синтез первого несуществующего в природе красителя мовеина Перкиным (Англия, 1854 г.), положивший начало развитию анилинокрасочной промышленности, выпускающей в настоящее время несколько тысяч оригинальных (по химическому строению) марок красителей;

— производство первых искусственных целлюлозных вискозных волокон (Кросс и Бивен, Англия, 1892 г.), что стало началом развития производства химических волокон;

— производство первого синтетического полиамидного волокна Карозерсом (США, 30-е годы XX века);

— синтез первых активных красителей в 1956 г. (Стефан и Ратти, Англия, фирма «Ай-Си-Ай»);

— открытие в 50-е годы сублимационного переводного метода термопечати текстильных материалов с бумажной подложки (Франция—Швейцария);

— использование экологически чистых энзимных технологий в подготовке и в заключительной отделке вместо традиционных химических технологий (конец XX века);

— производство и применение нового поколения природных красителей, получаемых по методам биотехнологии (микробиологически, выращиванием растений).

Другие революционные технологии, не связанные с химией (информационные технологии, робототехника, использование вакуумной и сверхвысококачественной техники и др.) не затрагиваются в этой статье.

* * *

Автор в процессе написания этой статьи был в больших сомнениях в связи со сложной задачей, поставленной перед ним редактором данного номера: дать оценку роли химии в химической технологии текстильных материалов. Этой проблеме посвящены многочисленные учебники, книги, монографии, статьи в регулярных отечественных и зарубежных изданиях и т.д. С точки зрения автора, одним из выходов из этой ситуации могла быть статья не для специалистов в данной области (они будут читать специальную литературу), а для любознательных коллег-химиков, работающих в смежных или далеких областях, но имеющих потребность составить общую картину химических и физико-химических явлений и проблем в специфической, древней и вечно молодой отрасли химической технологии — в производстве текстиля. Если же кто-то заинтересуется ее деталями, рекомендуем специальную литературу.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. I, М., 2000 г.
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. II, М., 2000 г.
3. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. III, М., 2001 г.
4. Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. М.: Легкая индустрия. 1981, 207 с.
5. Кричевский Г.Е. Физико-химические основы применения активных красителей. М.: Легкая индустрия. 1977, 262 с.
6. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия. 1986, 248 с.
7. Кричевский Г.Е., Никитков В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат. 1989, 208 с.