

Л. М. ГОЛОМБ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ
ВЫПУСКНЫХ
ФОРМ
КРАСИТЕЛЕЙ



«ХИМИЯ» • 1974

Л. М. ГОЛОМБ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ
ВЫПУСКНЫХ
ФОРМ
КРАСИТЕЛЕЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение • 1974

Голомб Л. М.

Г61 Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей. Л., «Химия», 1974.

224 стр., 84 рис., 45 табл., список литературы 700 ссылок.

Монография представляет собой первое систематизированное обобщение материалов, имеющихся в отечественной и зарубежной литературе, а также результатов многолетних исследований и опыта, накопленного автором в области теории и практики получения, контроля качества, анализа и применения выпускных форм кубовых и дисперсных красителей.

В книге изложены физико-химические основы диспергирования исходных пигментов и превращения в выпускные формы. Приводятся методы анализа и контроля технических показателей качества и свойств пигментов, порошковых, гранулированных и жидких форм красителей; дан подробный перечень выпускных форм кубовых и дисперсных красителей, выпускаемых разными фирмами.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников анилиноокрасочной промышленности; она может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов и техникумов соответствующих специальностей.

Г $\frac{31408-185}{050(01)-74}$ 48-73

Между производством синтетических красителей и их применением для крашения текстильных материалов лежит целая область химической технологии, занимающаяся процессами облагораживания красителей — подготовкой их выпускных форм. Однако химическая технология выпускных форм красителей еще 20 лет назад в промышленности была представлена крайне элементарно, а как раздел науки вообще не существовала.

Сложность работы в этой области объясняется тем, что она находится на стыке нескольких весьма различных дисциплин: технологии производства красителей, коллоидной химии и механохимии, физической химии и, наконец, технологии процессов крашения. Надо быть чрезвычайно широкообразованным человеком, чтобы, свободно оперируя знаниями в этих областях, выработать единый научный подход к технологии выпускных форм красителей. Такими качествами в полной мере обладал автор настоящей книги Л. М. Голлоб, разработавший общую теорию производства выпускных форм красителей, которую назвал *коллоидно-химическо-коэффицицей*.

Предлагаемая вниманию читателя книга — ценное оригинальное произведение, подводящее итоги многолетнего плодотворного труда ее автора в анилиноокрасочной промышленности.

Профессор Л. С. Эфрос

ПРЕДИСЛОВИЕ

Долгие годы наиболее важной проблемой промышленности синтетических красителей был поиск новых все более ценных красителей. Последние десятилетия характеризуются особо быстрым развитием производства нерастворимых в воде красителей — кубовых и дисперсных, необходимых, в частности, для окрашивания синтетических волокон. Для успешного применения эти красители необходимо перевести в достаточно тонкодисперсное состояние и ввести в выпускаемые заводами пасты или порошки красителей ряд добавок.

В то время как химии красителей, методам синтеза различных их классов за более чем столетнюю историю анилиноокрасочной промышленности посвящено чрезвычайно много исследований и ряд монографий, переводу красителей в выпускные формы, научному обоснованию этих процессов уделяли внимания значительно меньше (акад. Н. Н. Ворожцов).

Химия и технология красителей на современном этапе характеризуется использованием физико-органической концепции (Г. Цоллингер) и электронных представлений в теории цветности (М. А. Измайльский, А. И. Киприянов). В области применения красителей в конце 20-х годов коллоидно-химические основы (С. М. Липатов,

Э. И. Валько), а с 50-х годов термодинамический подход к обработке результатов экспериментального крашения (Т. Виккерстафф) позволили выработать единую линию в трактовке процессов окрашивания различных волокнистых материалов.

Технология выпускных форм не может развиваться без использования единого подхода, который был сформулирован (см. гл. 1 [30]) как «коллоидно-химическая концепция», вытекающая из теоретических основ и практики коллоидной химии и механохимии (П. А. Ребиндер).

В настоящей монографии сделана попытка обобщить с указанной позиции имеющиеся литературные материалы и результаты накопленного опыта в области изучения процессов получения выпускных форм красителей и их проверок в промышленности.

В первом разделе (гл. 1—3) даны физико-химические основы процессов получения красителей в дисперсном состоянии, рассматриваются кристаллическая структура, полиморфизм и другие морфологические и физико-химические особенности кубовых и дисперсных красителей. Специальное внимание уделено описанию методов дисперсионного анализа, применяемых при изучении процессов диспергирования и контроле размеров частиц, а также дисперсного состава выпускных форм.

Второй раздел (гл. 4, 5) включает описание способов получения твердых выпускных форм — порошков и гранул, их свойств; обсуждение результатов изучения реологических, колористических и других свойств жидких форм различного типа паст; приводятся также методы контроля основных параметров и свойств выпускных форм.

Чтобы настоящая монография была более доступной для работников анилиноокрасочной промышленности, химиков-текстильщиков и других специалистов, автор использовал одновременно с торговыми фирменными названиями красителей их обозначения по номенклатуре, принятой в Колор Индекс.

Все названия марок красителей как отечественного, так и зарубежного производства, даны с прописной буквы для выделения из общего текста и удобства чтения.

В книге приведены многочисленные ссылки на первоисточники, в которых читатель сможет найти ответ на многие вопросы, изложенные в книге кратко или схематично с учетом ее объема.

Автор надеется, что настоящий труд может служить выражением признательности его бывшим преподавателям из Лувенского университета и Текстильного института в г. Вервье, в особенности доктору наук профессору М. Робинэ.

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам за ценные советы и критические замечания, которые были учтены при окончательном редактировании книги. Автор глубоко признателен М. Ф. Голомб за работу по подготовке рукописи к печати.

ВВЕДЕНИЕ

В анилинокрасочной промышленности важное место принадлежит области технологии, специфической для кубовых и дисперсных красителей, «которая является как бы мостом между их синтезом и применением» [2]. Основная задача этой пограничной области заключается в «облагораживании» исходных пигментов — красителей, получаемых на последней стадии синтеза, т. е. в их превращении в специальные выпускные формы (порошки, гранулы, пасты, жидкости), удобные для крашения и печатания текстильных материалов.

Процессы приготовления выпускных форм представляют собой заключительную и неотъемлемую часть технологии производства красителей данных классов. Комплекс операций*, включающий диспергирование, сепарацию, смешение, установку на тип, сушку и гранулирование носит также название с т а н д а р т и з а ц и и [2, 3] или ф и н и ш - п р о ц е с с а, т. е. заключительной отделки [4]. Последняя необходима для повышения коэффициента полезного использования красителей, очень низкого у исходных пигментов. Для выпускных форм он повышается до 70—80%, чем достигается значительная экономическая эффективность этих красителей.

Успех применения кубовых и дисперсных красителей определяется тщательностью проведения химических операций синтеза и соответствием самих выпускных форм необходимыми физико-химическими свойствами.

Кубовые и дисперсные красители отличаются друг от друга по химическому строению, механизму фиксации на волокнах и по назначению. С позиций технологии приготовления выпускных форм и техники применения они могут рассматриваться совместно, так как обладают рядом общих характерных свойств: они нерастворимы или очень мало растворимы (дисперсные красители) в воде, являются кристаллическими гидрофобными веществами, выделяемыми обычно в виде сильноагрегированных грубодисперсных водных паст; крашение ими проводится главным образом по суспензионному способу. Развитие непрерывных скоростных и высокотемпературных методов крашения и печатания (например, по двухфазному способу),

* В настоящей монографии вопросы фильтрации, сепарации и сушки специально не рассматриваются.

применение циркуляционных аппаратов для крашения волокон, ленты, пряжи в паковках, тканей на навоях, отделка смешанных тканей из природных и синтетических волокон привели к тому, что к выпускным формам этих красителей предъявляется ряд общих требований. Основные из них: высокая дисперсность частиц, седиментационная стабильность паст и суспензий, устойчивость жидких форм к низким температурам, отсутствие пыления порошков и их гидрофильность, исключение миграции тонкодисперсных красителей при сушке материалов, удобство транспортировки и хранения и т. д. Выпускные формы должны обладать рядом специальных технических качеств — большой скоростью восстановления и фиксации (кубовые красители), устойчивостью к действию высоких температур при термозольном способе крашения (дисперсные), эффективностью в печати и т. п.

К основным показателям качества современных выпускных форм относятся высокая дисперсность и особые морфологические свойства частиц красителей, что способствует быстрому протеканию гетерогенных реакций восстановления и растворения у кубовых красителей, солюбилизации у дисперсных, а также увеличению интенсивности окраски.

Технический «процесс превращения и облагораживания вещества тогда будет достигать максимального полезного эффекта, если он будет основываться на подробном и точном знании всех свойств вещества» (акад. П. И. Вальден) [5].

Плодотворное развитие технологии облагораживания исходных пигментов, усовершенствование существующих и создание новых видов выпускных форм с широким комплексом разнохарактерных химических и физико-химических свойств не представляются возможными без использования основ других пограничных областей знаний, в частности достижений коллоидной химии и физико-химической механики, вне сферы влияния которых оказалась технология кубовых и дисперсных красителей до 50-х годов. В работе по поверхностной активности Мойлльета, Колли и Блэка [6] впервые рассмотрены некоторые теоретические и практические аспекты технологии выделения красителей, их измельчения и применения для стабилизации поверхностно-активных веществ и т. п. Фирмы ФИАТ и БИОС располагали также материалами, которые вместе с патентами давали представление о рецептуре и технологии приготовления некоторых довоенных выпускных форм фирмы ИГ Фарбениндустри [7]. Дизеран [8] сделал попытку обобщить патентные сведения о способах получения некоторых выпускных форм. Систематизированных публикаций по данному вопросу в мировой научной и технической литературе в то время не было. Это положение почти не изменилось и до настоящего времени. В руководствах и учебниках по химии и технологии синтетических красителей, опубликованных в последние годы [9—16], почти не рассматриваются технология и особенности различных выпускных форм красителей. Первым исключением в этом отношении является учебник Степанова [17], содержащий специальный раздел, изложенный на основе материалов автора с сотрудниками [18].

Анализируя развитие красителей в Европе за 1962 г., Джонс [19] отметил, что в восточно-европейских странах, особенно в СССР, уделяется большое внимание синтезу красителей. На их долю приходится около одной трети из 300 статей по химии и физико-химии красителей, опубликованных в 1962 г. С тех пор советскими авторами были проведены работы в области механохимии исходных пигментов, а также коллоидно-химические разработки различных выпускных форм и исследования физико-химических свойств красителей [1, 20—26]. Отечественной анилиноокрасочной промышленностью накоплен определенный опыт в области производства выпускных форм. Настоящая монография обобщает все эти материалы.

Более ста лет назад, после открытий Зинина, Натансона, Перкина, Гофмана, Вергея [7], мировая индустрия красителей начала с производства Мовейна и Фуксина, а в настоящее время выпускаются тысячи марок красителей, объем производства которых около 600 тыс. т.

Производство красителей постоянно увеличивается, следуя требованиям текстильной, легкой и других отраслей промышленности и росту производства химических волокон. За первые 40 лет деятельности красочных заводов Европы и Англии, т. е. начиная с 1873 г. (к этому времени уже функционировали почти все крупные фирмы, существующие и теперь [7]), объем производства красителей вырос с 15 до 165 тыс. т/год, или в 11 раз. С 1920 по 1966 г. выпуск красителей увеличился со 127 до 539 тыс. т, т. е. в 4,5 раза, а за последние 15 лет — вдвое. Сведения о развитии отечественной анилиноокрасочной промышленности в 1966 г. приведены в книге [7].

В 1970 г. в СССР было выпущено 94,3 тыс. т красителей (530 марок) [17]; объем производства в других промышленных странах составлял: в ФРГ ~80, Японии — 55, Англии — 45, Швейцарии — 25, Италии — 16 и в США — 122 тыс. т [11]. Таким образом, по масштабам производства наша страна заняла первое место в Европе и второе — в мире.

Состояние и изменения мирового ассортимента синтетических красителей наиболее полно отражено в изданиях Колор Индекс [27]. Ежегодно в результате исследований [28] на рынке появляется ~250 марок новых красителей [29]. Считают, что из каждых вновь синтезированных 800—1000 красителей только 1—2 оказываются пригодными для практического использования; эти цифры соответствуют данным Валько. Стоимость разработки одного красителя, например, в США около 100 тыс. долларов. Большинство результатов исследований публикуется фирмами в виде патентов, которые составляют лишь «видимую часть айсберга» [30].

Более чем за вековое существование анилиноокрасочной промышленности было синтезировано и испытано огромное число новых красящих веществ, лишь немногие из них оказались жизнеспособными, выдержав пробу временем, — это кубовые и дисперсные красители, использующиеся более 70 и 50 лет соответственно. К середине 1968 г., по данным Колор Индекс [27], из 6132 красителей кубовых красителей вместе с их лейкоэфирами было 386 (6,3%),

а дисперсных — 495 (8%). Кроме индивидуальных дисперсных красителей приводятся смесевые марки недостающих тонов (202 марки): темные-синие — 51; зеленые — 32; коричневые — 57; серые — 16; черные — 46. В последние годы по числу публикаций [31] о новых красителях первое место занимают дисперсные, второе — активные, а третье — кубовые:

	Кубовые	Дисперсные	Активные
1958 г.	23	32	27
1959—1960 гг.	22	29	26
1960—1961 гг.	32	25	18
1961—1962 гг.	41	65	40
1962—1963 гг.	15	97	49
1963—1964 гг.	18	79	35
1964—1965 гг.	13	37	40
1965—1966 гг.	8	122	22
1966—1967 гг.	13	60	36
1967—1968 гг.	4	62	29
1968—1969 гг.	8	61	32
1969—1970 гг.	3	42	35
1970—1971 гг.	6	34	12

Темпы появления новых кубовых красителей по сравнению с активными снижаются, что объясняется наличием огромного и хорошо освоенного ассортимента и сложностью их синтеза. Число дисперсных красителей продолжает увеличиваться за счет новых марок, что необходимо для создания красителей прочных к сублимации в связи с развитием высокотемпературных способов крашения и термофиксации окрашенных материалов, выпуском тканей из смесей синтетических и натуральных волокон.

Еще более показателен анализ сведений о производстве и торговле красителями (см. таблицу), опубликованных Тарифной комиссией в США, например, за 1968 г. [32]. Это единственная организация в мире, которая дает полную информацию по классам красителей в соответствии с технической классификацией как в весовом, так и в денежном выражении. Концентрация кубовых и дисперсных красителей в США отличается от принятой в западно-европейских странах и странах СЭВ; обычно она ниже, особенно у паст [11]. Поэтому сопоставление продукции американских фирм и отечественной страдает определенной условностью и требует соответствующего пересчета [33], как это было сделано при изучении состояния и перспектив развития промышленности синтетических красителей в СССР в 1966 г. [34]. В США тоннаж кубовых красителей составляет ~25% от общего объема продукции красителей. Динамика их производства в этой стране и в Японии [35] с начала 50-х годов позволяет утверждать, что кубовым красителям в странах с развитой текстильной промышленностью, оснащенной оборудованием непрерывного действия для крашения хлопчатобумажных и смешанных тканей, не грозит отмирание, как предполагали некоторые специалисты в конце 50-х годов [36] в связи с нарастающей конкуренцией со стороны активных красителей [37].

К числу наиболее сильно развивающихся классов красителей относятся дисперсные. По сравнению с 1961 г. [33] их тон-

Производство красителей в США

Классы по применению	1967 г.		1968 г.		Цена за 1 кг. доллары
	тыс. т	%	тыс. т	%	
Прямые	16,9	17,0	16,6	16,2	348
Кислотные	10,5	10,6	10,2	9,9	510
Активные	0,9	1,0	1,3	1,2	981
Основные	5,1	5,1	6,0	5,8	587
Дисперсные	7,6	7,6	10,1	9,8	340
Кубовые	26,1	26,0	25,0	24,2	257
Азодные	4,3	4,3	3,2	3,1	243
Сернистые	9,1	9,1	8,1	7,8	132
ООВ	10,5	10,5	14,2	13,8	410
Пищевые, медицинские и т. п.	1,5	1,5	1,6	1,6	822
Жиро-спирторастворимые . . .	4,9	4,9	5,2	5,0	394
Протравные	1,9	1,9	1,3	1,3	343
Прочие	0,2	0,2	0,25	0,3	469
Всего	99,5		103,0		

наж в США к 1967 г. увеличился более чем в два раза и составил 8% от общей продукции, а к 1968 г. увеличился на 2,5 тыс. т и составил более 10 тыс. т, или 9,8% от всего объема производства красителей. Число новых марок дисперсных красителей в мировом ассортименте с 1956 по 1963 г. увеличилось с 173 до 290, а к 1968 г. достигло 495 наименований. Теперь в мире насчитывается более 50 ассортиментов дисперсных красителей, которые объединяют более 500 представителей этого класса [38], а объем мировой продукции их составляет 25—30 тыс. т/год, т. е. ~5% общего тоннажа красителей, выпускаемых в мире к 1966 г.

В СССР объем производства красителей рассматриваемых классов из года в год [39] увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голomb Л. М. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1960.
2. Fiat 970, 1040.
3. Shakelton R. W. JSDC, 1950, v. 66, p. 221.
4. Mulier J., 1963, v. 44, p. 63.
5. Вальден П. П. «Наука и техника», 1918, с. 108.
6. Moilliet J. L., Coilliet B. Surface Activity. London, Van Nostrand Co., 1st ed., 1951; Moilliet J. L., Coilliet B., Black W., 2nd. ed. 1961.
7. Андросов В. Ф., Голomb Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., «Легкая Индустрия», 1968, с. 261.
8. Diserens L. Progrès réalisés dans l'application des matières colorantes. Éditions Teintex. Paris, 1950; RGMC (Teintex), 1937, v. 2, p. 341, 407, 475.
9. Lubs H. A. The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments. N. Y., Reinhold Publ. Co., 1955.
10. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер с. англ. Т. I и II. Л., Госхимиздат, 1956—1957.

11. Venkataraman K. The Chemistry of Synthetic Dyes. N. Y. — London, Academic Press, v. III, 1970; v V, 1971.
12. Schweizer H. R. Kunstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte. Berlin, Springer Verlag, 1964.
13. Ubal dini I. Chimica delle sostanze coloranti. Ed. Tamburini. Milano, 1966.
14. Abraham E. N. Dyes and their Intermediates. London, Pergamon Press, 1968.
15. Лаптев Н. Г., Богословский Б. М. Химия красителей. М., «Химия», 1970.
16. Allen R. L. M. Colour Chemistry. London, Nelson, 1971.
17. Степанов Б. П. Введение в химию и технологию красителей. М., «Химия», 1971.
18. Голомб Л. М., Май Л. С., Морозова И. А., Пачева Н. А., Шалимова Г. В. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 70; Голомб Л. М. Там же, 1958, т. 3, с. 225.
19. Jones F. Colouring Matters. Rev. Textile Progress. 1962, v. 13, p. 210. Ed. by the Textile Inst. and Soc. Dyers Colourists. Manchester Butterworths.
20. Май Л. С. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1967.
21. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс. Рубежное, 1969.
22. Пачева Н. А. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1970.
23. Морозова И. А. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1972.
24. Корнифская Е. Ф. Автореф. канд. дисс. М., 1971.
25. Соловьев В. П., Кафаров В. В., Плановская М. А. Хим. пром., 1967, № 12, с. 908; Соловьев В. П. Автореф. канд. дисс.
26. Буkler Л. Б. Автореф. канд. дисс. Л., 1972.
27. Colour Index, 3d ed., 1971; Голомб Л. М. Текст. пром., 1973, № 1.
28. White G. S. JSDC, 1960, v 76, p. 16.
29. Rattee I. D. JSDC, 1965, v. 81, p. 145; McLaren K. JSDC, 1970, v. 86, 138!
30. Valko E. I. Textile Res. J., 1969, v. 39, p. 759.
31. Intern. Dyer, 1958, v. 124; 1972; v. 148.
32. Synthetic Organic Chemicals. United States Production and Sales 1966. US Tariff Commission, 1968. Цит. по ADR, 1969.
33. Фодман И. В., Бяльский А. Л. Хим. пром., 1964, № 2, с. 68.
34. Масанов Н. П. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 2.
35. Wiegold S. MTB, 1971, Bd. 52, S. 90.
36. Priskic I. Teintex, 1957, v. 22, p. 561.
37. Чекалин М. А. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 43; Кричевский Г. Е. Активные красители. М., «Легкая индустрия», 1965.
38. Muller C. ADR, 1970, v. 59, № 4, p. 37.
39. Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник. Под ред. А. Л. Бяльского и В. В. Карпова. М., «Химия», 1971.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В ДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

ГЛАВА I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Для получения более глубокого представления о состоянии красителей при их выделении (кристаллизации) на последней стадии синтеза и в процессе превращения в выпускные формы или на отдельных этапах крашения, например при окислении и мыльной обработке окрасок кубовыми красителями [1], целесообразно рассмотреть физико-химические свойства красителей в твердом состоянии.

1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Почти все кубовые и дисперсные органические красители, а также пигменты (азопигменты, фталоцианиновые, хинакридоны и др.) относятся к кристаллическим веществам. Они характеризуются определенной температурой плавления или возгонки, которая незначительно колеблется в зависимости от чистоты продукта. Основным свойством кристаллических веществ является строго определенное и периодически повторяющееся в трех измерениях расположение ионов, атомов или молекул, т. е. наличие дальнего порядка [2]. Кристаллы имеют закономерное решетчатое строение; неповторимым элементом в кристалле является параллелепипед. Построенная на трех векторах переноса пространственная решетка состоит из бесконечно большого числа одинаковых параллелепипедов, расположенных в параллельных положениях и заполняющих пространство без промежутков [3].

Физические свойства кристаллов — твердость, упругость, электропроводность и другие — неодинаковы по разным направлениям, т. е. кристаллам свойственна анизотропность.

Большинство твердых кристаллических тел, в том числе органические красители, представляют собой не монокристаллы, а поликристаллические вещества, которые вследствие беспорядочного взаимного расположения обладают изотропными свойствами. С точки зрения технологии получения выпускных форм наиболее важную

роль играют такие свойства, как спайность, твердость и пластическая деформация красителей. С п а и н о с т ь ю называют способность кристаллов раскалываться по плоскостям определенного направления [4]. Наиболее легко раскол происходит параллельно тем граням, которые имеют наибольшие межплоскостные расстояния. Т в е р д о с т ь принадлежит к числу свойств, в отношении которых обнаруживается резкая анизотропность. При приложении механических сил, например при измельчении красителей, возникают д е ф о р м а ц и и, упругие или пластические; из последних важную роль играет скольжение, т. е. параллельное перемещение слоев кристаллов вдоль одной неподвижной плоскости.

В зависимости от структурных элементов кристаллической решетки и сил взаимодействия между ними различают атомные (алмаз), молекулярные (антрацен и другие полициклические ароматические соединения), ионные (подобные решетке NaCl) и металлические (решетки Au, Ag). Однако в чистом виде эти решетки встречаются довольно редко. Органические красители и пигменты рассматриваемых классов относятся к кристаллам с молекулярной решеткой.

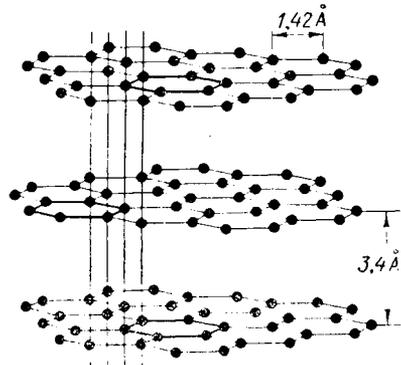


Рис. 1.1. Структура кристаллической решетки графита.

Для кристаллов характерно несколько типов связей. В слоистой решетке графита (рис 1.1) атомы углерода, отстоящие друг от друга на расстояние 1,42 Å, образуют плоскую двухмерную шестичленную сетку, в которой действуют ковалентные связи; а между слоями, отстоящими друг от друга на расстояние 3,42 Å, они соединены весьма слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Благодаря такому строению графит обладает малой твердостью и легко расслаивается вдоль плоскостей шестичленных сеток на чешуйки. Коэффициент термического расширения больше в направлении, перпендикулярном к слоям, чем в плоскости самих слоев [5]. Асимметрия кристаллической структуры сказывается на свойствах подобных соединений, в частности на выраженной слоистости их макроскопического строения. В этом отношении близки к графиту многоядерные хиноны [6—10] и ряд полициклических ароматических веществ — пирен, антрацен [3, 11] и др.

В зависимости от условий образования кристаллов (кристаллизация из растворов, возгонки) одни и те же химические вещества имеют различные кристаллические решетки, одинаковые или различные типы связей. Это вызвано тем, что условия, определяющие структуры, находятся вблизи критических значений, отвечающих переходу от одного структурного типа к другому, и достаточно даже небольших изменений этих условий для осуществления такого перехода [5]. Поэтому некоторые кристаллические вещества могут

изменять свою структуру под влиянием внешних факторов — температуры, химической или механической обработки. Они называются полиморфными, а явление существования в разных кристаллических структурах — п о л и м о р ф и з м о м.

Полиморфные формы (модификации определяются с помощью рентгенографии) отличаются друг от друга по цвету, плотности, твердости, температуре плавления, коэффициентам преломления. Иногда кристаллы одного и того же вещества, не будучи полиморфными модификациями, имеют разную окраску, обусловленную размерами частиц или их габитусом.

И з о м о р ф н ы м и называют такие вещества, которые имеют аналогичные формулы и построены из атомов или ионов, имеющих близкие относительные размеры и величины поляризуемости, например кристаллы NaCl и PbS [5]; иногда изоморфными называют вещества, образующие смешанные кристаллы.

Красители и пигменты трудно или даже невозможно получить в виде крупных кристаллов [12]. Однако путем перекристаллизации из растворителей удалось получить некоторые азокрасители (К11 Пигмент красный 2) в виде крупных кристаллов с поперечным размером ~75 мкм [13]. Поэтому для изучения органических красителей и пигментов приемлемым оказался метод порошковой рентгенографии [14]; он находит большое распространение для идентификации кристаллов по «дактилоскопическому» принципу и изучения структурных изменений, возникающих у пигментов под влиянием внешних воздействий, а также для контроля производства. По рентгенографии органических красителей нет руководства, подобного монографии Кёпига, посвященной изучению неорганических пигментов [15]. Описаны лишь структура разных модификаций фталоцианинов [12, 16, 17], хинакридонов [18], некоторых кубовых красителей, применяемых в качестве пигментов, азокрасителей [19], производных диоксазина [20]. В патентной литературе отсутствует интерпретация параметров кристаллов органических красителей.

1.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

Органические красители и пигменты рассматриваемых классов представляют собой твердые кристаллические вещества, образующиеся на последней стадии синтеза.

Растворимость дисперсных красителей по данным Берда [21], составляет от десятых долей мг/л до нескольких мг/л при комнатной температуре; с повышением температуры до 80 °С она увеличивается до 100—300 мг/л (табл. 1.1). При температуре выше 100 °С [22] растворимость некоторых чистых красителей достигает более 1000 мг/л (табл. 1.2).

В присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) дисперсные красители переходят в раствор за счет явлений солюбилизации [23]. Образование новой фазы (кристаллов) происходит на стадиях выделения из маточного раствора или в результате гетерогенной реакции. При этом имеют место несколько кинетических стадий,

Таблица 1.1

Растворимость дисперсных красителей

Краситель	Мол. вес	Т. пл., °С	Растворимость в воде, мг/л		Растворимость в 1% растворе диссапоза при 25 °С, мг/л
			25 °С	80 °С	
Дисперсный оранжевый Ж (КИ Дисперсный оранжевый 3, № 11005)	242	215	0,3	9,3	42
Дисперсный алый Ж (КИ Дисперсный красный 1, № 11110)	314	163	0,3	7,0	138
Дисперсный желтый З (КИ Дисперсный желтый 3, № 11855)	269	196—197	1,2	17	276
Дисперсный желтый прочный 2К (КИ Дисперсный желтый 1, № 10345)	275	195	6,0	108,0	216
Дисперсный оранжевый 11, № 60700)	237	205	0,2	6,5	35
Дисперсный красный 2С (КИ Дисперсный красный 15, № 60710)	289	210—211	0,2	7,6	46
Дисперсный фиолетовый К (КИ Дисперсный фиолетовый 1, № 61100)	238	262	0,3	17,0	17
Дисперсный желтый 63 (КИ Дисперсный желтый 13, № 58900)	260	145	< 0,2	1,2	22

Таблица 1.2

Растворимость некоторых чистых дисперсных красителей

Краситель	Растворимость в воде, мг/л			Теплота растворения, ккал/моль
	110 °С	120 °С	130 °С	
Дисперсный желтый прочный 2К (КИ Дисперсный желтый 1, № 10345)	660,0	798,0	1030,0	6,2
Дисперсный красно-коричневый [32]	48,0	71,0	228,0	16,8
Дисперсный красный 2С (КИ Дисперсный красный 15, № 60110)	58,3	112,0	155,0	14,3
Дисперсный розовый 2С полэфирный (КИ Дисперсный красный 60)	5,7	12,5	24,7	22,0

более или менее трудно отделимых одна от другой [24—27]: а) образование зародышей кристаллов, когда появляются первые элементы новой фазы; б) рост зародышей до макроскопических кристаллов и сопутствующие им явления: агрегация с образованием более крупных частиц и в з р е в а н и е, т. е. рост более крупных частиц за счет мелких вследствие большей растворимости последних. Влияние ПАВ на процессы кристаллизации рассмотрено в монографии Мойлльета, Колли и Блэка [28]. Полученные частицы выделяются в виде водных суспензий, которые разделяют с помощью осаждения или фильтрования [29]. При этом образуются относительно грубо-

дисперсные более или менее концентрированные сильно агрегированные и в ряде случаев структурированные водные пасты [30].

В зависимости от химического строения и условий выделения частицы красителей в твердом состоянии сильно различаются по кристаллической структуре, характеру поверхности, наличию дефектов структуры, а также по размерам, форме и дисперсному (гранулометрическому) составу. Сведения о кристаллической структуре органических красителей и пигментов и их морфологических особенностях до настоящего времени не подвергались систематизации, и связь этих характеристик с их диспергируемостью мало изучена.

В кристаллах красителей, имеющих решетку молекулярного типа, в которой молекула сохраняется как отдельная единица, межмолекулярное взаимодействие на расстоянии 3—4 Å определяется наличием сил Ван-дер-Ваальса, энергия связи которых 1—2 ккал/моль. Молекулярные соединения обладают, следовательно, физическими свойствами, присущими веществам со слабыми силами связи, а именно: относительно низкой температурой плавления, большей сжимаемостью, термическим расширением и малой теплотой возгонки по сравнению с металлами. Например, сжимаемость их составляет 20—50 см²/кгс · 10⁻⁶, т. е. в 10—60 раз больше, чем у металлов, а коэффициент расширения, например, у нафталина в 3—16 раз больше. По значениям теплоты возгонки молекулярных структур можно судить о слабости сил связи. Так, теплота сублимации дисперсных азо- и антрахиноновых красителей колеблется в пределах от 20 до 60 ккал/моль [31]. Поскольку величины потенциальной энергии кристаллической решетки красителей не приводятся, далее даны величины (в ккал/моль) некоторых кристаллов молекулярного типа [32]: нафталина (—18,1), антрацена (—24,4), л-бензохинона (—14,1), пиразина (—14,4), имидазола (—20,2).

Другие параметры кристаллов органических красителей — твердость, прочность, хрупкость, пластичность, упругость — в литературе отсутствуют.

В последние годы установлено строение кристаллов и элементарных ячеек ряда полициклических хинонов [6], которые благодаря своей плоской конфигурации и структуре использовались в качестве моделей для изучения физико-химических свойств углей, графита и продуктов карбонизации гудронов [6—10]. Некоторые из них являются важными кубовыми красителями — Флавантрон [6—7], Пирантрон [6, 8], Индантрон [8] — или промежуточными продуктами — виолантрон [9], изовиолантрон [6, 10], антатрон [6]. Описано строение элементарной ячейки пирена [3, 11] — скелетной части Индантрена ярко-зеленого Ам ЗГ или Кубового ярко-зеленого 2Ж. Пирен является структурным элементом молекул многих кубовых красителей, например производных дибензпиренхинона — Кубового золотисто-желтого ЖХ и КХ [33].

Молекулы этих хинонов, содержащие ядра пирена, диазапирена и перилена, имеют плоское строение и продолговатую форму (табл. 1.3). Подобно другим полициклическим соединениям (нафталин,

Таблица 1.3

Характеристики кристаллов некоторых полициклических хинонов (кубовых красителей) и пирена

Промежуточный продукт и краситель (наименования и № по Колор Индекс)	Элементарная ячейка			Пространственная группа	Число молекул в ячейке	Расстояние между соседними молекулами, Å	Объем молекулы * V_0 , Å ³	Коэффициент упаковки K **	Плотность ρ , г/см ³		
	Линейные размеры, Å										
	a	b	c							Угол β , °	Объем V , Å ³
I. Прантрон (Ки Кубовый оранжевый 9 № 59700)	22,0	3,84	24,2	90	1794,0	P_2/n	4	3,44	321,8	0,718	1,51
II. Флавантрон Кубовый желтый Ж (Ки Кубовый жел- тый 1 № 70600)	27,9	3,80	8,40	95	855,5	P_{21}/a	2	3,44	319,9	0,747	1,62
III. Виолантрон Кубовый темно-синий О (Ки Кубовый синий 20 № 59800)	15,3	33,6	3,83	91	1945,0	P_{21}	4	3,42	360,7	0,742	1,53
IV. Изовиолантрон (КК Кубовый фиолетовый 40 № 60000)	15,2	3,83	33,1	91	1927,0	P_{21}/c	4	3,53	360,7	0,748	1,53
V. Пирен	13,60	9,24	8,37	100,2	1035,8	P_{21}/a	4	3,53	176,4	0,682	1,27

* V_0 — площадь проекции \times толщина (по атомным моделям).** $K = \frac{Z \cdot V_0}{V}$, где $V = abc \sin \beta$; V_0 — объем молекулы [3].

антрахинон), они упакованы в моноклинные призматические кристаллы. Число молекул в ячейке равно, как правило, 4; расстояния между плоскостями молекул находятся в пределах 3,42—3,53 Å, а значения плотности составляют от 1,51 до 1,62 г/см³, что соответствует данным [34] и свидетельствует об относительно плотной упаковке. С увеличением числа ядер в конденсированных ароматических соединениях коэффициент молекулярной упаковки возрастает; наибольшим коэффициентом упаковки среди ароматических соединений обладает графит (0,882).

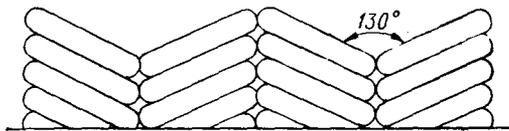


Рис. 1.2. Зигзагообразное расположение пакетов молекул в кристаллах.

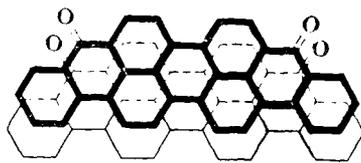


Рис. 1.3. Черепицеподобное расположение молекул виолаитрона.

Значения коэффициентов упаковки K , вычисленные [35] по формуле Китайгородского [3] с применением атомных моделей по Стюарту и Бриглебу [36] для расчета объема и определения расположения молекул в кристаллах (см. табл. 1.3), колеблются в пределах 0,718—0,748, т. е. соответствуют величинам, найденным для аналогичных многоядерных ароматических соединений. Меньшей плотностью упаковки ($K = 0,682$) обладает пирен, что соответствует

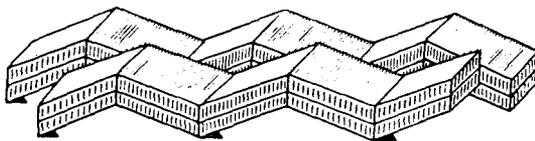


Рис. 1.4. Крышеподобное расположение пакетов молекул полициклических хинонов [6].

и меньшему значению его плотности — 1,27 г/см³ [11]; расположение его молекул в элементарной ячейке довольно сложное. Плоские молекулы хинонов IV и V, обладающих свойствами кубовых красителей, производными которых являются важнейшие представители этого класса — Кубовый ярко-зеленый С, Кубовый ярко-зеленый Ж, Кубовый ярко-фиолетовый К и другие — располагаются зигзагообразно в кристаллах, полученных возгонкой в вакууме, в виде пакетов (рис. 1.2). В каждом пакете молекулы упакованы черепицеподобно (рис. 1.3). Пакеты располагаются относительно друг друга под углом 130° [6] и имеют крышеподобный вид (рис. 1.4). Ряды пакетов молекул хинонов IV и V, соединяясь между собой также под углом, образуют плотную упаковку (рис. 1.5), в которой все карбонильные группы как бы зажаты в глубине образующихся впадин (углов); открытыми остаются только те атомы кислорода,

карбонильных групп, которые находятся в верхнем и нижнем слоях кристаллов. Следовательно, при восстановлении хинонов в подобном кристаллическом состоянии доступ ионов гидросульфита к карбонильным группам должен быть весьма затруднен и реакция может, вероятно, проходить лишь с группами, расположенными на определенных гранях кристаллов.

Кристаллы красителей должны обладать основными признаками, присущими исходным «скелетным» продуктам, т. е. одинаковым числом молекул в ячейке, расстоянием между плоскостями и плотностью. Так, плотность, например, КИ Кубового зеленого 1, выделенного из выпускной формы экстракцией водой и этиловым спиртом, по данным [37] составляет 1,545, т. е. весьма близка к плотности виодантрона. Производное изовиолантрона Кубовый яркофиолетовый К по этим же данным имеет плотность 1,525, т. е. очень близкую к плотности исходного продукта IV. Однако, вследствие пространственных затруднений в связи с наличием двух метоксильных групп в положениях 16 и 17 КИ Кубовый зеленый 1 и КИ Кубо-

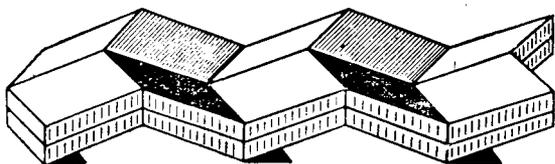


Рис. 1.5. Расположение молекул полициклических хинонов по Стадлеру [6].

вый зеленый 2 не могут иметь абсолютно копланарную конфигурацию с правильными шестиугольниками. Кроме того, молекула последнего на два поперечника атома брома ($\sim 8 \text{ \AA}$) больше виолантрона, а толщина в местах их нахождения равна $3,92 \text{ \AA}$. Молекула КИ Кубового фиолетового 1 больше исходного хинона V на два поперечника атома хлора ($\sim 7,5 \text{ \AA}$), а в местах их нахождения ее толщина составляет $3,8 \text{ \AA}$.

1.3. ПОЛИМОРФИЗМ КРАСИТЕЛЕЙ

Полиморфизм нередко встречается у органических красителей и пигментов. Он был обнаружен Зузигом [38] у родоначальника полициклических кубовых красителей — Индантрона (Кубового синего O). В зависимости от способа выделения последний получается в α -, β -, γ - и δ -модификациях [38], которые различаются по цвету [39] и по твердости: δ -модификация индантрона трудно поддается измельчению. Полиморфные превращения индантрона (Индантрена синего PC) наблюдались под электронным микроскопом при повышенной плотности пучка [71].

Если применяются пигменты, то полиморфизм приобретает особое значение, например при колорировании полимерных мате-

риалов в массе или в пигментной печати. Фталоцианин меди известен в пяти полиморфных модификациях [40], дифрактограммы которых приведены на рис. 1.6. Так, β -форма Пигмента голубого фталоцианинового (КИ Пигмента голубого 15) дает более зеленватые и менее интенсивные окраски, чем α -форма. Последняя склонна к переходу в β -форму в присутствии органических растворителей, обычно применяемых в красках, покрытиях; в настоящее время разработаны способы получения α - и β -модификаций со стабильными техническими свойствами [12, 40].

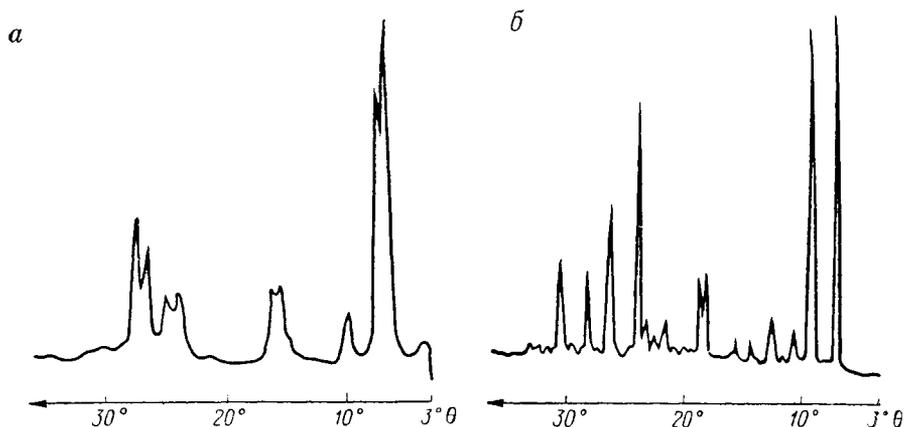


Рис. 1.6. Дифрактограммы фталоцианина меди:

а — α -модификации; б — β -модификации.

При обычном крашении кубовыми красителями кристаллическая структура не оказывает влияния на окончательный цвет и интенсивность окраски в связи с их превращением в растворимые лейко-соединения. Однако при печати, например, Кубовым синим О кристаллическая структура имеет большое значение для максимальной фиксации на целлюлозном волокне [41]. Наиболее пригодной для печати оказалась α -модификация индантрона, полученная путем обработки γ -модификации серной кислоты так называемым пермутьонидным набуханием [38]. Наличие полиморфизма было установлено [42] у образцов, приготовленных из десяти полициклических кубовых красителей путем их перекристаллизации из органических растворителей, окислением лейкорастворов в разных условиях, пересаживанием из растворов в серной кислоте и сублимацией в вакууме. Так, у некоторых красителей (Кубового ярко-оранжевого КХ, Кубового темно-синего О, Флавантрена) различие между модификациями незначительно, а такие красители, как Кубовый ярко-зеленый С, Кубовый синий О и другие, характеризуются выраженным полиморфизмом.

Электронно-микроскопические исследования кубовых красителей расширили имеющиеся данные об их кристаллической структуре [42, 43]. Изучение влияния кипячения в воде на полициклические

красители выявило, что некоторые из них имеют волокнистую или игольчатую форму как до кипячения, так и после него [1]. Размеры игольчатых частиц, выделенных из лейкорастворов путем окисления воздухом, после кипячения в течение 30 мин увеличиваются в зависимости от красителя, как видно из следующих данных:

Дибензпиренхион (КИ Кубовый желтый 4)	} Увеличение длины и ширины игольчатых кристаллов
Пирантрон (КИ Кубовый оранжевый 9)	
Индантрон (КИ Кубовый синий 4)	
Вюлонтрон (КИ Кубовый синий 20)	
16, 17-Диметоксивюлантрон (КИ Кубовый зеленый 1)	
Антавнтрон	} Увеличение длины с незначительным изменением ширины
Изювиюлантрон (КИ Кубовый фиолетовый 10)	
4, 10-Дибромантвнтрон (КИ Кубовый оранжевый 3)	} Незначительное изменение размеров
Флавантрон (КИ Кубовый желтый 1)	
6, 15-Диметоксизювиюлантрон (КИ Кубовый синий 26)	

Волокнистые кристаллические образования состоят из упорядоченных, продольно ориентированных цепей частиц. Поверхность свежевыделенных кристаллов всех исследованных красителей покрыта слоем вещества менее компактной рыхлой структуры; кипячение приводит как бы к их уплотнению. Так, частицы 16,17-диметоксивюлантрона приобретают, как показано в [1], характерный кристаллический вид с резко очерченными гранями. Исходя из характера полученных рентгенограмм, считают [44], что этот краситель в процессе измельчения переходит из начального «аморфного» состояния в кристаллическое, что влияет отрицательно на скорость восстановления (см. 4.5.2). Наличие полиморфизма было установлено и у других групп кубовых красителей — Индиго, Тиюиндиго красного С [45, 46].

О кристаллической структуре и полиморфизме дисперсных красителей и аналогичных по химическому строению некоторым из них азопигментов имеется значительно меньше данных. Было высказано мнение, что простейшие антрахиноновые красители, например 1,4-диаминоантрахион (Дисперсный фиолетовый К), в виде твердого вещества, полученного возгонкой на кварцевых пластинках [47] могут существовать в нескольких модификациях [48].

При изучении влияния мыльной обработки на изменение оттенка окрашенной целлюлозы Вегман [48] установил, что взятый им в качестве модели 1-*n*-диметилсульфонилбензоиламино-4-бензоиламиноантрахион может существовать в двух модификациях, которые различаются как по характеру рентгенограмм и их инфракрасным спектрам, так и по колористическим свойствам.

Еще недавно при изучении свойств дисперсных красителей, например в е л и ч и н а с ы щ е н и я для различных волокон [21, 49, 50], их рассматривали в виде одной модификации и получали одно значение данного параметра. Теперь эта точка зрения

изменилась [51]. Недавно Гидерман [52] доказал, что дисперсный азокраситель Аминопиразол желтый (2-нитроанилин-4-этилеульфон \rightarrow 1-фенил-3-метил-5-аминопиразол) может существовать в виде пяти различных полиморфных модификаций (табл. 1.4); при этом было установлено аналитически, спектрофотометрически и хроматометрически, что все они имеют идентичное химическое строение.

Таблица 1.4

Физико-химические характеристики полиморфных модификаций Аминопиразола желтого

Модификация	Цвет кристаллов	Форма кристаллов	Величины насыщения *, г/100 г волокна
α -	Бледно-желтый	Кубики, полосы, ромбоиды	0,77
β -	Красный	Шестигранники, прямоугольники, квадраты	1,00
γ -	Желтый	Иглы	2,13
δ -	Красный	Неправильной формы	3,07
ϵ -	Красноватый	Неправильной формы, тонкие, аморфные	5,50

* После кондиционирования содержание влаги было 4,9%. Для расчета содержания красителя на сухом волокне эти величины следует умножить на фактор 1,049.

Ясно выраженной геометрической формой обладают кристаллы в γ -форме, а остальные либо недостаточно четко выражены, либо зависят от способа получения. Для доказательства наличия указанных модификаций использовалась порошковая рентгенография. Такие важные кристаллические свойства, как величины насыщения, сильно зависят от структуры кристаллов, характеризующихся соответственно различным давлением паров (см. табл. 1.4).

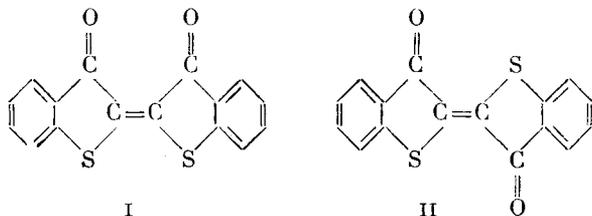
Порошковые рентгенограммы для ряда важнейших азопигментов (КИ 11680, 11710, 11665) приведены в работе [53], при этом обнаружено, что моно- и дибромпроизводные КИ Пигмента желтого 3 (Ганза желтого 10Г) изоморфны исходному продукту; в работе [38] сообщалось о наличии полиморфизма у азопигментов. О наличии пяти полиморфных форм у кристаллов Литоля красного Б (КИ Пигмента красного 49), полученных в интервале значений pH от 9 до 13, свидетельствуют данные [69]; переход в более стабильную модификацию происходит при нагревании в солевом растворе, при этом частицы кристаллов быстро вырастают.

Важному значению размера, формы и габитуса частиц КИ Дисперсного желтого 3, № 11855, соответствующего Дисперсному

желтому 3 (*N*-ацетил-*n*-фенилендиамин → *n*-крезол). посвящено исследование [70]. Автор не обнаружил полиморфных модификаций у этого красителя, хотя и установил, что габитус кристаллов, полученных в разных условиях и в присутствии разных ПАВ, может сильно изменяться. Между тем Джонс при обсуждении данной работы на основании рентгеноструктурного анализа привел доказательства, что игольчатые кристаллы красителя в результате обработки в течение 7 мин при 80 °С в растворе диспергирующего агента (0,5 вес. % от красителя) переходят в пластинчатые кристаллы, являющиеся полиморфными модификациями. По другим наблюдениям [69] данный краситель претерпевает значительные изменения габитуса. С понижением pH при азосочетании увеличивается число узловатых частиц, при pH = 9 образуются частицы кубической формы, которые должны были бы показывать меньшую склонность к агрегации, чем игольчатые кристаллы. Однако при измельчении наблюдается обратный переход в игольчатую структуру, трудно поддающуюся разрушению. Получению стабильных полиморфных форм с уменьшенной склонностью к росту при нагревании способствует присутствие больших количеств растворенных неорганических веществ.

1.4. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТИОИНДИГОНОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Интересные явления так называемой *цис-транс*-изомеризации у тиоиндигонов в растворах органических растворителей были открыты Вайманом и Броде [54], а позже обнаружены у этой же группы красителей в твердом состоянии Эджертоном и Галилем [55]. К такому же выводу пришли в работе [56], изучая влияние мыльной обработки на состояние кубовых красителей в целлюлозных субстратах. Исследуя в разных условиях освещения спектры поглощения растворов в бензоле и хлороформе Тиоиндиго красного С и его производных, установили [54], что они находятся в равновесии в виде двух изомерных форм: *цис*-формы (I) и *транс*-формы (II):



Наличие изомеров обуславливает возникновение отдельных полос в видимой области спектров поглощения. Непланиарная *цис*-форма более полярна и менее устойчива, чем *транс*-форма, имеющая плоское строение. Рентгенографическим анализом установили, что кристаллический Тиоиндиго красный С представляет собой *транс*-изомер [45, 46]. Это объясняют тем [57], что между атомами серы,

несущими слабый положительный заряд, и соседними атомами кислорода, заряженными отрицательно, существуют электростатические силы притяжения, благодаря которым вся молекула Тиюиндиго красного С поддерживается в состоянии *транс*-формы. Иногда эти силы могут быть ослаблены в связи с наличием заместителей в молекуле данного красителя или за счет влияния растворителей.

Обследуя спектры поглощения ряда тиюиндигоидов, полученных в виде прозрачных пленок на кварце в условиях сублимации в вакууме [58], сделали следующие наблюдения [55]. *транс*-Конфигурация соответствует устойчивой форме и в твердом кристаллическом, и в молекулярном растворенном состоянии в тех случаях, когда введение заместителей в молекуле тиюиндигоидов не приводит к уменьшению электростатических зарядов у атомов серы и кислорода. Когда же заряды этих атомов уменьшаются, можно ожидать образования смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Действительно, наличие резко выраженного максимума поглощения в видимой области спектра свидетельствует о присутствии в твердых пленках только *транс*-изомеров в случае Тиюиндиго красного С и Тиюиндиго розового 2С (6,6'-дихлортиюиндиго). Атомы хлора в молекуле последнего в положениях 6 и 6' повышают отрицательный характер атома О, что увеличивает устойчивость *транс*-формы.

Спектры Тиюиндиго ярко-розового Ж, молекула которого отличается от молекулы предыдущего красителя присутствием двух метильных групп, характеризуются двумя максимумами поглощения. Введение метильных групп в молекулу приводит к уменьшению электростатических зарядов у атома кислорода, в результате чего образуется *цис*-форма и твердый краситель содержит смесь обоих изомеров. Аналогичные наблюдения сделаны и в отношении других тиюиндигоидов, например Тиюиндиго оранжевого КХ (6,6'-диэтокситиюиндиго) и Тиюиндиго алого (1'-аценафтен-2-тиюнафтендиго). Явление *цис-транс*-изомеризации тиюиндигоидов в процессе мыловки окрашенных ими целлюлозных субстратов описаны в монографии [1].

1.5. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРАСИТЕЛЕЙ

Частицы красителей, выделяемые на последней стадии синтеза, и после их превращения в выпускные формы различаются размерами, внешней формой, характером поверхности и контактом между собой, т. е. морфологией или геометрией [12].

Частицы бывают первичными и вторичными. Первичные частицы, так называемые *а*-группы (по Пратту [59]), состоят из семи элементарных частиц и с трудом поддаются разрушению. Из них образуются более крупные *б*-группы, с десятками элементарных частиц, но сохраняющие свои плоскостные симметрии; микроскопически их трудно отличить от *а*-групп. Обычное состояние частиц исходных пигментов в водных пастах соответствует *з*-группам, представляющим собой цепи из сотен *б*-групп, иными словами

агрегаты и агломераты. По вопросу об их номенклатуре высказываются различные мнения [60]. В отечественной литературе по коллоидной химии этим видам частиц не дается четких и дифференцированных определений. В последние годы применяются следующие определения частиц пигментов [61—63]:

1. Первичные частицы — это отдельные кристаллы, имеющие однородную структуру, и кристаллы, состоящие из кристалликов — кубы, иглы, сфероиды, ромбы, пластинки и частицы неправильной формы. Совокупность почти параллельных друг другу кристалликов, дающих когерентное рассеивание рентгеновских лучей, называют монокристаллами [14]. Реальные монокристаллы обладают дефектами решетки.

2. Вторичные частицы: а) агрегаты — группы первичных частиц, соединенных друг с другом по плоскостям. Их общая поверхность меньше суммы поверхностей первичных частиц [64], т. е. внутренняя поверхность агрегата частично доступна; б) агломераты — рыхлые образования из агрегатов или их смеси с первичными частицами, связанными между собой по краям или углам; общая поверхность агломератов равна сумме поверхностей отдельных частиц и более доступна для адсорбции; в) флокулы — рыхлые нитевидные пучки агломератов, которые образуются в суспензиях пигментов и поддаются разрушению небольшими силами сдвига или же под влиянием ПАВ, но могут легко восстанавливать прежнюю форму [25, 65]. Их рассматривают как агрегаты-хлопья (по Ребиндеру). Они в первую очередь диспергируются в водной среде, при этом агломераты разрушаются на более мелкие части — кристаллы и агрегаты, и образуются суспензии. В идеальной суспензии все агломераты должны быть измельчены до кристаллов и агрегатов, но в реальных суспензиях наряду с этими типами частиц присутствуют и агломераты. Можно согласиться с Хонигманном [12] в том, что если в процессе диспергирования разрушаются кристаллы и агрегаты или происходит переход в другую модификацию, то возникает «новый» пигмент с измененной геометрией и, возможно, с иной кристаллической решеткой. Аналогичные явления наблюдаются и в тех случаях, когда в процессе диспергирования из частиц пигмента образуются флокулы или кристаллы (рекристаллизация).

На основе серьезных рентгенографических и электронно-микроскопических исследований геометрии (совокупность сведений о форме и характере поверхности частиц) и структуры кристаллов фталоцианинов Хонигманном с сотрудниками [12, 40, 66, 67] даны и уточнены определения основных видов частиц — кристаллов, агрегатов, агломератов — и предложена, с учетом замечаний других исследователей [68], классификация (рис. 1.7).

В группу I входят плотные изометрические первичные частицы — кристаллы (А) и вторичные частицы — агрегаты (В). Они могут быть: а) шарообразной, б) полиэдрической и в) неправильной формы. Агломераты (С) — это третичные образования с поверхностью более доступной для адсорбции, чем у агрегатов. В группу II включены

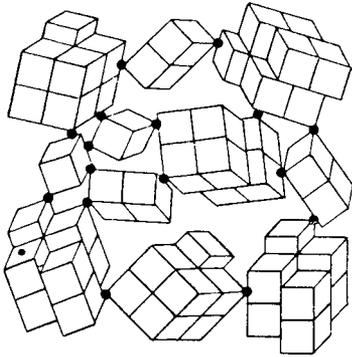
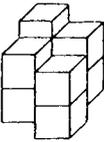
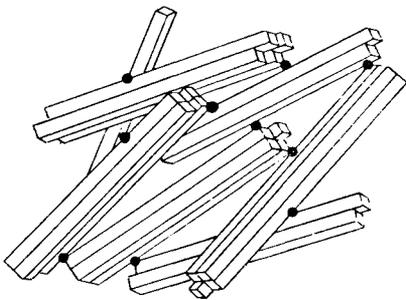
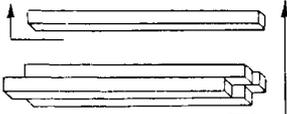
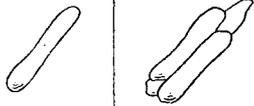
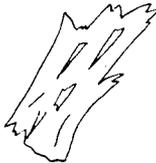
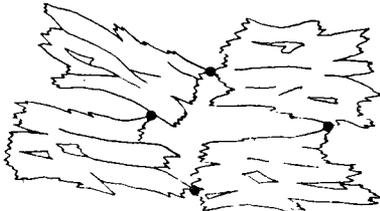
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>I</i>	<i>a</i>		
	<i>b</i>		
	<i>c</i>		
<i>II</i>	<i>a</i>		
	<i>b</i>		
	<i>c</i>		
<i>III</i>			

Рис. 1.7. Классификация частиц пигментов [12]:

A — кристаллы, состоящие из одной или нескольких когерентных областей (кристаллиты) или первичные частицы; *B* — агрегаты, построенные из выросших в двух направлениях или плотно сросшихся поверхностями кристаллов или вторичные частицы; *C* — агломераты, представляющие собой скопление кристаллов и (или) агрегатов, сросшихся между собой в отдельных точках, или третичные частицы.

Формы кристаллов. *I* — компактные, изометрические: *a*) шарообразные, *b*) полиэдрические, *c*) неправильной формы; *II* — компактные, анизометрические: *a*) пластинчатые, *b*) игольчатые, палочкообразные, *c*) неправильной формы; *III* — неправильной формы, испещренные трещинами.

плотные анизометрические частицы: а) пластинчатые, б) игольчатые или стержневидные и с) неправильной формы. В группу III собраны все неплотные частицы, т. е. пронизанные трещинами и порами с развитой поверхностью.

Понятие кристаллы в данном случае соответствует проведенному выше определению первичные частицы, т. е. реальные монокристаллы с дефектами решетки. Они могут иметь одну или несколько областей когерентного рассеивания X-лучей, так называемых кристаллитов. Агрегаты состоят из двухмерно сросшихся или плотно прилегающих друг к другу кристаллов. Агломераты — это скопления агрегатов и (или) монокристаллов, прочно связанных друг с другом только по углам, ребрам или узко ограниченным участкам поверхности. Неправильно сросшиеся кристаллы образуют агрегаты, которые, в свою очередь, соединяются в агломераты, при этом образуются различные переходные частицы. В реальных суспензиях одновременно существуют все типы частиц, представленных в группе I, и четкое разделение их представляется затруднительным.

Агрегаты, согласно терминологии Ребиндера, состоят из частиц, потерявших агрегатную устойчивость и образующих конденсационно-кристаллизационные контакты, т. е. они являются принципиально необратимыми и требуют больших механических усилий для достижения исходной дисперсности. Агломераты и флокулы — рыхлые образования, в которых между отдельными частицами сохраняются прослойки, заполненные поверхностно-активной водной дисперсионной средой; подобные коагуляционные контакты между частицами принципиально обратимы и разрушаются при небольших сдвиговых усилиях, но быстро вновь образуются. Для предупреждения этого явления в систему вводят дефлокулянты (см. разд. 3.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Голлоб Л. М. Физико-химические основы заключительных операций крашения кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1964.
2. Костов И. Кристаллография. М., «Мир», 1965.
3. Кнотайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., Изд. АН СССР, 1955.
4. Флинт Е. Е. Начала кристаллографии. М., Госгеолгиздат, 1952, с. 213.
5. Эванс Р. Введение в кристаллохимию. М. — Л., Госхимиздат, 1948.
6. Stadler H. P. Bussei, 1964, v. II, p. 559; Proc. 4th Conf. on Carbon. Buffalo, 1960, p. 337; Akamatsu H., Nagamatsu K. J. Coll. Sci., 1947, v. 2, p. 593.
7. Stadler H. P. Acta cryst., 1953, v. 6, p. 540.
8. Bailly A. Acta cryst., 1955, v. 5, p. 182.
9. Bolton W. Stadler H. P. Acta cryst., 1964, v. 17, p. 1015.
10. Bolton W. Acta cryst., 1964, v. 17, p. 1020.
11. Robertson J. M., White J. G. JCS, 1947, p. 358; C. A., 1947, v. 41, p. 4991.
12. Honigmann B. Ber., Bunsenges. Phys. Chem., 1967, Bd. 71, № 3, S. 239.
13. Hannam A. R., Patterson D. JSDC, 1963, v. 79, p. 192.
14. Лонсдейл К. Кристаллы и рентгеновские лучи. М., Издательство, 1952, с. 89; Azaroff L. V. Elements of X-Ray Crystallography. N. Y., McGraw-Hill, 1968.

15. König R. Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen. Stuttgart, F. Enke Verlag, 1961.
16. Moser F. H., Thomas A. L. Phtalocyanine Compounds. ACS Monograph 157. N. Y., Reinhold, 1963; Meltzer, Phtalocyanine Technology, Noyes Dataco N. J., 1970.
17. Honigmann B., Lenne H.-U., Schrodell L. Kristallographie, 1965, Bd. 122, S. 3.
18. АДИ, 1958, в. 47, р. 532; Гаган Е., Ниси Х., Сэнрё то якуши, 1968, т. 13, № 3, с. 81.
19. Stead C. V. Rev. Progr. Col., 1970, v. 1, p. 23; Smith F. M. JSDC., 1962, v. 78, p. 222.
20. Маятникова В. А., Ежкова З. К., АКП, 1972, вып. 4.
21. Bird C. L. JSDC, 1954, v. 70, p. 68.
22. Морозова И. А., Голомб Л. М. АКП, 1971, вып. 3, с. 37.
23. Mc Bain H. E. L., Hutchinson E. Solubilization and related Phenomena. Acad. Press., 1955; Маркина З. Н., Поспелова К. А., Ребиндер П. А. Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Изд. АН СССР, 1956.
24. Dunning W. J. The Chemistry of Solid State. Ed. W. E. Gerner. London, Butterworth, 1955.
25. Dunning W. J. In.: Pigments, an Introduction to their Physical Chemistry by D. Patterson. L. — N. Y., Elsevier Publ. Co. Ltd., 1967.
26. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden — Leipzig, 1939.
27. Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D. Growth and Perfection of Crystals. Chapman and Hall, 1959.
28. Moilliet J. L., Collie B., Black W. Surface Activity. L. — N. Y., Van Nostrand Co., 1961.
29. Малиновская Т. А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. М., «Химия», 1971.
30. Голомб Л. М., Май Л. С., Морозова И. А. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 70.
31. Пачева Н. А., Голомб Л. М. ЖПХ, 1972, т. 45, с. 152.
32. Польшев В. И., Сухорукоев Б. И. Ж. структ. химии, 1968, т. 9, № 2, с. 998.
33. Андреев В. Ф., Голомб Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1968.
34. Gupta A. K. J. Appl. Chem., 1959, v. 9, p. 987.
35. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс. Рубежное, 1969.
36. Briegleb G. Angew. Chem., 1950, Bd. 62, S. 262.
37. Беленький Л. И. Автореф. докт. дисс. М., 1957.
38. Susich V. G. Anal. Chem., 1950, v. 22, p. 495.
39. Ham F. A., van Norgman E. J. Appl. Chem., 1948, v. 19, p. 1697.
40. Honigmann B., Lenne H.-U., Schrodell R. Z. Kristallographie, 1965, Bd. 122, S. 3. Хонигманн Б. Доклад на симпозиуме. М., 20—23 июня 1972 г.
41. Абрамович С. Г. Текст. пром., 1960, № 11, с. 45.
42. Warwick J. O. J. Text. Inst. Trans., 1959, v. 50, p. 443.
43. Marshall W. J., Peters R. H. JSDC, 1952, v. 68, p. 289. Bull. Inst. Text. France, 1952, № 30, p. 415.
44. Atherton E., Cooper A. C., Fox M. R., JSDC, 1964, v. 80, p. 521; Tough D. ADR, 1965, v. 54, p. 622; Atherton E., Tough D. JSDC, 1965, v. 81, p. 624.
45. V. Eller H. Bull. Soc. chim. France, 1955, p. 1426.
46. V. Eller H. Bull. Soc. chim. France, 1958, p. 316.
47. Egerton G. S., Roach A. G. JSDC, 1958, v. 74, p. 401.
48. Wegmann J. JSDC, 1960, v. 76, p. 282; Teintex, 1960, v. 25, p. 693.
49. Bird C. L., Harris P. JSDC, 1957, v. 73, p. 199.
50. Bird C. L., Partovi H. K., Talbron G. JSDC, 1959, v. 75, p. 600.
51. Jones F. JSDC, 1969, v. 85, p. 569; Rev. Progr. Col., 1970, v. 1, p. 15.
52. Biedermann W. JSDC, 1970, v. 87, p. 105.
53. Charpman S. J., Whitaker A. JSDC, 1971, v. 87, p. 120.

54. W y m a n G. M., B r o d e W. R. JACC, 1951, v. 73, p. 1487.
55. E g e r t o n G. S., G a l i l F. Nature, 1959, v. 183, 389; JSDC, 1962, v. 78, p. 167.
56. Г о л о м б Л. М., Р о м а н о в а М. Г. Текст. пром., 1960, № 1, с. 56.
57. Г р и б о в а Е. А. В кн.: Органические полупродукты и красители. Вып. 2. М., Госхимиздат, 1961, 209; Ш и г о р и н Д. П., Д о к у н и х и н И. С., Г р и б о в а Е. А. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 867.
58. E g e r t o n G. S., R o a c h A. G. Nature, 1957, v. 179, p. 491.
59. P r a t t L. S., The Chemistry and Physics of Organic Pigments. N. Y., J. Wiley, 1947.
60. F i s c h e r E. K. Colloidal Suspensions. N. Y., J. Wiley, 1950.
61. G a e r t n e r W. JOCCA, 1966, v. 49, p. 954.
62. M a t h e w s A. C. B. JOCCA, 1967, v. 50, p. 407.
63. P i l p e l N. Paint Manuf., 1967, v. 37, p. 25, 31.
64. G e r s t n e r W. JOCCA, 1966, v. 49, p. 954.
65. C r o w l V. T. JOCCA, 1963, v. 46, p. 169.
66. H o n i g m a n n B., S t a b e n o w J. Fatipex Kongressbuch. Meinheim., Verlag Chemie, 1962.
67. S t a b e n o w J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1968, Bd. 72, S. 374.
68. S m i t h F. M. Brit. Ink Maker, 1964, p. 21.
69. B a u s h o e a. To ko Shi, 1964, v. 59, p. 78. Ko Ka, 1964, v. 67, p. 182; 1962; v. 65, p. 2009. Цит. по [53].
70. A p p e r l e y T. W. J. JSDC, 1969, v. 85, p. 562.
71. J e l i n e k L. K., M a l ý, P i ž l J. Electron Microscopy, Czechoslov. Acad. Sci., 1964, vol. A, p. 357.

Г Л А В А 2

ДИСПЕРСНОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

2.1. ДИСПЕРСНОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ

Коллоидное состояние вещества характеризуется существованием множества мельчайших частиц дисперсной фазы, распределенной в дисперсионной среде. Дисперсная фаза обладает весьма развитой поверхностью на границе раздела с дисперсионной средой.

Коллоидными системами считают предельно дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы. Нижняя граница коллоидной дисперсности порядка 10^{-4} — 10^{-5} см или 1—0,1 мкм, а верхняя — 10^{-7} см или 1 мкм, т. е. они превышают размеры обычных молекул в 5—10 раз [1]. При диспергировании исходных пигментов, сепарации, смешении и сушке суспензии и т. п. для приготовления кубовых и дисперсных красителей и их применения имеют дело с системами значительно менее дисперсными. Верхний предел размеров частиц у исходных пигментов, выделенных в виде водных паст, порядка десятков микрометров. Величина основной массы частиц в процессе диспергирования уменьшается, достигая долей микрометра (см. рис. 3.10 на стр. 71). Кубовые красители в виде паст для печати содержат основную массу частиц порядка 5 мкм и ниже. Размеры частиц в современных твердых и жидких выпускных формах ниже

2—3 мкм [2, 3], встречаются отдельные агломераты с размером 10—15 мкм.

По классификации коллоидных систем суспензии и выпускные формы должны быть отнесены к грубодисперсным микрогетерогенным полидисперсным системам (>1 мкм) или к системам с е р е х о д н о й дисперсностью в диапазоне 1—0,1 мкм. По своим техническим свойствам и назначению выпускные формы должны быть подразделены на г р у б о д и с п е р с н ы е и т о н к о д и с п е р с н ы е системы. Кубовые красители в виде обычных порошков для крашения относятся к грубодисперсным выпускным формам, а в виде порошков для суспензионного крашения марки Д или дисперсные красители для крашения полиэфирных волокон рассматриваются как тонкодисперсные или даже сверхтонкодисперсные, о чем говорят их торговые названия: ультрафайн, коллоизоль [4], субмикрон [5], микродисперс и др. Диффузия у них отсутствует; для частиц наиболее тонкой фракции ($<0,1$ мкм) она выражена слабо; поверхностная энергия у частиц этих размеров проявляется резко. Проходимость через специальные бумажные или коллоидные фильтры определяется размерами их пор.

Для микроскопической оценки величины частиц, используют линейные размеры. В технологии органических красителей их выражают стоковскими (\emptyset) или эквивалентными ($d_{\text{экв}}$) диаметрами, равными диаметру шара, имеющего ту же плотность, что и частицы, и ту же скорость свободного падения при ламинарном потоке в той же жидкости. Для частиц изометрической формы (кубов, шарообразных частиц) эта мера близка к истинной, а для анизодиаметрических частиц (игл, палочек, частиц неправильной формы) такое измерение условно. Предложены другие способы измерения частиц, например с помощью диаметров Мартена, Фере и др. [6]. При микроскопировании указывают длину l и ширину d проекции частиц и степень анизодиаметрии — отношение длины и ширины l/d [7].

Одним из основных технических показателей, определяющих свойства выпускных форм красителей, является их дисперсность [2—4]. Оценка последней в связи с полидисперсностью, малыми размерами частиц, разнообразием их форм, склонностью к агрегации и относительно низкой плотностью (1,4—1,6 г/см³ по данным [3, 8]) представляет собой довольно сложную задачу.

2.2. МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Методы дисперсионного анализа разнообразных дисперсных систем рассмотрены в ряде специальных руководств [9—16] и обзоров [17]. Большинство из них либо непригодны для определения дисперсности красителей, либо требуют изменений или усовершенствований. Целесообразно остановиться на описании методов, находящихся применение в анилинокрасочной промышленности. Критерием пригодности метода считают соответствие его разрешающей способности порядку измеряемых величин частиц и удовлетворительную воспроизводимость полученных результатов. Отклонения в результатах определений одинаковых образцов равные 10—20%

считаются допустимыми [18]. При выборе метода дисперсионного анализа необходимо учитывать физико-химические условия получения и использования данных систем. Для этой цели можно воспользоваться диаграммой (рис. 2.1).

Для характеристики дисперсных систем кроме линейных размеров пользуются и их поверхностью. Из диаграммы следует, что

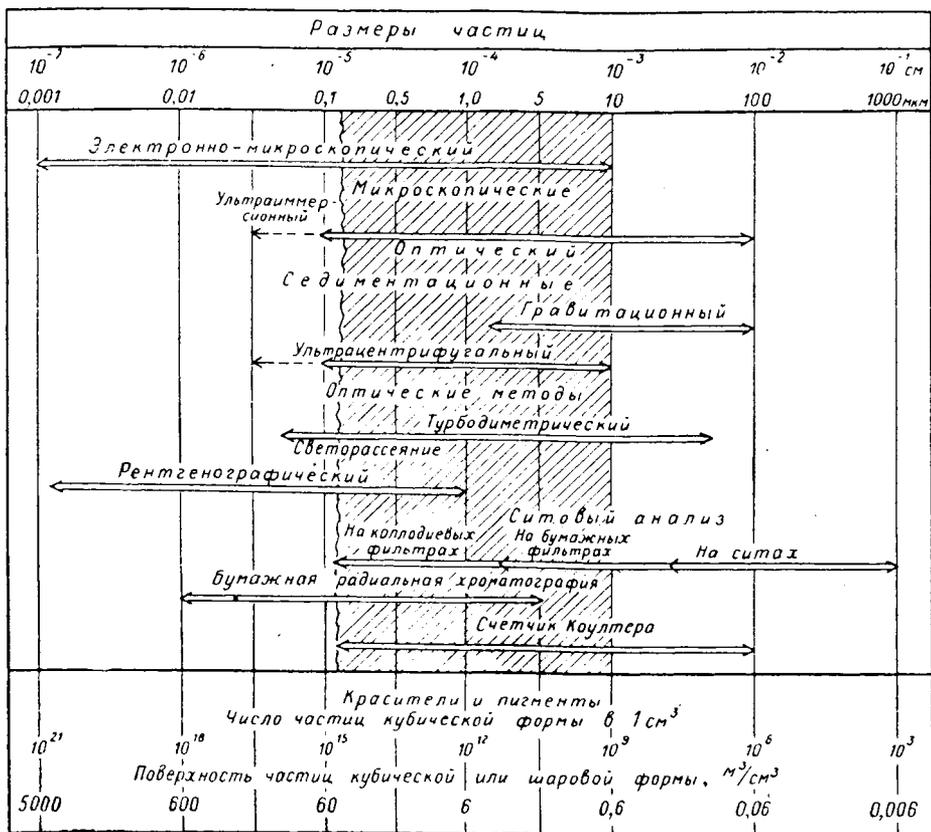


Рис. 2.1. Области применения методов дисперсионного анализа красителей и пигментов.

поверхность (m^2/cm^3) частиц кубической или шаровой формы размером от 1 до 0,01 мкм составляет от 6 до 600 m^2/cm^3 . У пигментов в виде тонких порошков с нижним пределом размеров частиц менее 0,1 мкм и верхним 1,0 мкм площадь поверхности составляет десятки и даже сотни квадратных метров в грамме [19]:

Пигмент	Размеры, мкм	Площадь поверхности, m^2/g
Пигмент голубой фталоцианиновый	0,04—1,2	48—50
Голудин красный	0,1—0,8	10—30
Двуокись титана (рутил)	0,1—1,0	8—10
Берлинская лазурь	0,05—1,0	7—100
Сажа	0,005—0,05	100—10 000

Методы дисперсионного анализа красителей [2] делятся на прямые и косвенные. К прямым методам, в которых измерение частиц осуществляется с помощью масштабов — окуляр-микрометров, ячеек сит, пор фильтров, относятся оптическая и электронная микроскопия; определение показателя фильтруемости через калиброванные бумажные (см. 2.2.2) или коллоидные фильтры разной пропускной способности.

В косвенных методах размеры частиц определяются по признакам, зависящим только от этих размеров, например по скорости оседания в жидкой среде (седиментационные способы анализа в гравитационном или центробежном полях — см. 2.2.3) или по характеру радиальных хроматограмм на бумаге или капельных проб. Сочетание нескольких методов анализа, например определение фильтруемости и седиментационного центрифугального с радиальной хроматографией, позволяет охватить диапазон размеров частиц от 0,2 до 4—5 мкм, характерный для выпускных форм красителей [20, 21].

2.2.1. Микроскопический анализ

Микроскопия — единственный абсолютный метод измерения частиц [6], дающий непосредственную характеристику размеров, формы последних и дисперсного состава исследуемой системы. Для получения статистически убедительной картины необходимо измерить несколько сотен частиц. Оптическая микроскопия позволяет определить размеры частиц с диаметром Стокса не менее 0,5 мкм. Разрешающая способность обычных оптических микроскопов равна 0,2 мкм в условиях работы с масляной иммерсией и при косом освещении синим светом с $\lambda = 455$ мкм [9]. Точность анализа повышается при применении микроскопов с проекционными или телевизионными устройствами. Их разрешающая способность до 0,1 мкм, а увеличение — до 8000 раз [6, 14, 15]. Этот анализ позволяет определять содержание частиц данного размера, выраженное в процентах. Для практических целей целесообразнее получать распределение частиц по размерам в весовых процентах, для чего используют методы пересчета [15].

При анализе кубовых и дисперсных красителей принято м и к р о - с к о п и р о в а н и е разбавленных суспензий (в г/л в пересчете на 100% пигмент) при увеличении $\times 600$ и $\times 120$: в первом случае фон составляют наиболее тонкодисперсные частицы, а во втором — на фоне, образуемом частицами до 5 мкм, отчетливо просматриваются наиболее крупные частицы $\varnothing 10$ —15 мкм, они составляют фракцию, выходящую за пределы допустимого диапазона размеров (over-size [14, 22]). Согласно ТУ оценка дисперсного состава пробы при 600-кратном увеличении производится по следующим градациям: основная масса частиц, не превышающих 2—3 мкм; частицы, встречающиеся в поле зрения — единичные более крупные кристаллы; агрегаты и агломераты.

Электронно-микроскопический метод рекомендуется для измерения частиц от 10—5 до 0,001 мкм [6, 15, 18]; он сложен в аппаратурном оформлении и трудоемок. Для характеристики поверхности и выявления дефектов структуры частиц и определения их толщины пользуются методом реплик, т. е. на образец напыляют в высоком вакууме пленку тяжелого металла под углом [23]. Если применять специальные экраны и счетные устройства, этот метод не только пригоден для контроля других методов дисперсионного анализа, но и позволяет получить кривые распределения частиц по размерам. Источником ошибок, как и в оптической микроскопии, является агрегация частиц, которая усугубляется тем, что при электронной микроскопии имеют дело со значительно более дисперсными системами. Метод использовался во многих исследованиях красителей [24—27].

2.2.2. Ситовый анализ и определение фильтруемости

С и т о в ы й анализ заключается в разделении порошков на отдельные фракции просеиванием через набор специальных сит с размером ячеек от 45 мкм и выше. В производстве красителей для анализа дисперсного состава выпускных форм и пигментов

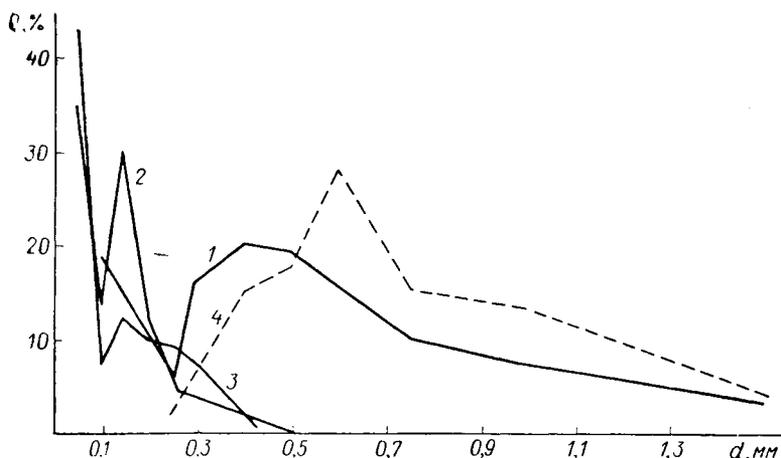


Рис. 2.2. Гранулометрический состав (Q) кубовых и дисперсных красителей некоторых зарубежных фирм и отечественного производства:

1 — Каледоны (АйСиАй); 2 — Теразилы (ЦИБА); 3 — Сетацилы (Гейги); 4 — Кубовые и Дисперсные (РХК).

данный метод непригоден, но находит применение в контроле гранулометрического состава или для характеристик готовых порошков (ГОСТ 11279—65) или гранул [3] (рис. 2.2).

Для определения суммарного весового содержания частиц красителей с размерами меньше заданных пользуются вариантом ситового анализа, в котором применяют специальные бумажные фильтры

со стандартным размером пор. Этот способ стали использовать за рубежом в 50-х гг. [28—30] для характеристики качества кубовых красителей для суспензионного крашения, хотя он был предложен в 40-х годах в НИОПиК [31] и позже включен в ГОСТ 6849—54. Разбавленную водную суспензию красителей фильтруют через стандартный бумажный фильтр на воронке Бюхнера при определенном разрежении [32] и фотометрически определяют величины оптической плотности или концентрации фильтрованной и исходной суспензий. Перед колориметрированием суспензии кубовых красителей переводят в лейкорастворы путем восстановления гидросульфитом в щелочной среде (ГОСТ 6849—54), а в случае дисперсных красителей готовят гидросульфо- или гидрацетозоли (см. 4.6.2).

Дисперсность системы характеризует так называемый показатель фильтраемости D_{\varnothing} (в %), который выражают отношением:

$$D_{\varnothing} = \frac{C_1}{C_0} \cdot 100 \quad \text{или} \quad \frac{D_1}{D_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

где C_0 и D_0 — соответственно концентрация и оптическая плотность суспензии до фильтрования; C_1 и D_1 — концентрация и оптическая плотность суспензии после фильтрования.

Для определения D_{\varnothing} пользуются стандартными фильтрами Ватмана № 3 и 4 [28, 29], а чаще фильтрами фирмы Шлейхер и Шюльц [33], размер пор которых установлен [34] по методикам [9] (табл. 2.1). Этот метод в различных вариантах широко применяется в контроле производства красителей в СССР [2, 31, 34], США [35], ЧССР, ГДР, ФРГ [30], Италии и других странах [29, 30].

Таблица 2.1

Определение размеров пор фильтров

Номер фильтра	Пропускная способность Т		Скорость фильтрования v , мл/с	Время подъема на 10 см, мин	Скорость подъема воды, см/мин	Коэффициент $k = v \cdot t_{25\%}$	$d_{\text{ЭКВ}}$ пор, мкм		
	найдено*	по Гану [9]**					по Гану [9]**	найдено*	принято
602 Ап	414	522/399	0,24	150,0	0,06	0,68	2,20/2,27	2,25	2,2
589 ³	295	347/241	0,34	95,0	0,10	0,725	2,34/2,45	2,38	2,4
589 ²	105	145/118	0,95	21,5	0,05	0,975	2,69/2,84	2,86	2,8
598	55	90/80	1,18	13,0	0,77	—	3,38/3,58	3,25	3,3
1450 ЦФау	35	—	2,86	2,5	4,0	1,34	4,3	—	4,3

* Средняя величина из 60 измерений, проведенных на 10 фильтрах, отобранных из разных коробок.

** В числителе пробой указаны результаты первого опыта, а в знаменателе — результаты второго опыта.

*** По кривой зависимости.

Для контроля качества выпускных форм дисперсных красителей определяют показатель фильтруемости [36] через три коллоидных фильтра с диаметром пор 5,1 и 0,5 мкм; дополнительно пользуются качественной оценкой фильтруемости через фильтры 1450ЦФау (фирма БАСФ). Иногда используют экспресс-метод, заключающийся в том, что через фильтр 589² с размером пор 2,8 мкм и диаметром 9 см отфильтровывают 250 мл 0,5%-ной суспензии красителя и судят о его качестве (тонине) по внешнему виду высушенного фильтра; оценивают по условной пятибалльной шкале. Определение показателя фильтруемости позволяет устанавливать суммарное весовое содержание частиц с размерами меньшими, чем средний размер пор фильтра.

Предел фильтруемости определяют по методике [37].

2.2.3. Седиментационные методы

Седиментационные методы анализа относятся к косвенным методам для определения дисперсного состава красителей. Они основаны на уравнении, вытекающем из закона Стокса, т. е. на зависимости скорости оседания однородных частиц, суспендированных в вязкой среде, от их размеров в гравитационном поле — седиментационные гравитационные методы, или методы отстаивания — или в поле центробежных сил — центрифугальные методы. Теоретические основы седиментационного анализа и описание приборов довоенного времени даны в монографии Фигуровского [10]. Приемы и приборы для этого анализа дисперсных систем теперь усовершенствованы и автоматизированы [15].

Седиментационные гравитационные методы, например пипеточный метод Андреасена [38], используемый для анализа пигментов и других минеральных материалов [13], находят ограниченное применение для анализа органических красителей и пигментов в водной среде, так как разность между их плотностями весьма мала (0,4—0,6 г/см³ [3, 8]), а частицы красителей в присутствии диспергирующих агентов и электролитов сильно гидратированы [39—40], вследствие чего скорость оседания незначительна. Данный метод применяется в случае суспензий с частицами \varnothing 2—3 мкм и более [41].

Для измерения частиц \varnothing 2 мкм и более рекомендуются гравитационные фотоседиментометры [17]. Электрофотоседиментометр системы Роуза [42] позволяет получить фракционный состав пигментов для лакокрасочной промышленности в пределах от 1 до 50 мкм.

Центрифугальные седиментационные методы анализа [15] основаны на предположении, что скорость движения частиц в центробежном поле описывается уравнением

$$\sigma \pi r^2 \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3} (\gamma_1 - \gamma_0) \pi r^3 \omega^2 x \quad (2.2)$$

которое получено приравнинанием силы сопротивления среды, взятой по Стоксу, центробежной силе, действующей на частицу в среде плотностью γ_1 , на расстоянии x от центра вращения; ω — угловая скорость, t — время.

Интегрирование уравнения (2.2) в пределах времени от 0 до t , которым соответствует оседание частиц с уровня x_1 до уровня x_2 , позволяет найти радиус частиц по уравнению Тальбо — Сведберга [43]:

$$\frac{dx}{x} = \frac{2r^2 (\gamma_1 - \gamma_0) \omega^2}{9\eta\nu} dt \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 (\gamma_1 - \gamma_0) \omega^2 t}{9} \quad (2.4)$$

Седиментация в поле центробежных сил применяется для изменения дисперсных систем с размерами частиц 0,1 мкм и выше.

Использование суперцентрифуг [44—47] не нашло применения в контроле красителей. Доступные и удобные в обращении пробирочные центрифуги [48—52] позволяют определять содержание частиц \varnothing от 0,1 до 2,0 мкм, но в некоторых случаях характеристика дисперсного состава кубовых красителей не соответствует действительности, что является следствием сложных расчетов и ложных представлений о выпускных формах красителей [49], так как при использовании этого способа другими авторами [53] были получены приемлемые результаты.

В центрифугальных способах пользуются отбором проб для определения веса остатка [49—51] или концентрации суспензии над осадком. В первом случае применяют весовой метод, а во втором — объемный. Принцип этих методов описан [9, 10, 38]. Заслуживают внимания центрифуги с автоматическим отбором проб во время центрифугирования по принципу, использованному Камком в своей центрифуге [54]; для дисперсионного анализа удобны разбавленные 0,2%-ные суспензии красителей. Интегральные кривые распределения кубовых красителей (АйСиАй) охватывают диапазон размеров от 0,5 до 3 мкм, при этом фракция частиц $\varnothing < 0,5$ мкм составляла 40%, а частиц $\varnothing < 3$ мкм — около 95%. Эти данные согласуются с дисперсным составом Каледонов [55]. За рубежом применяется дисковая центрифуга фирмы Джайс, Лебл и АйСиАй [56] с автоматическим отбором проб для определения частиц красителей и пигментов в диапазоне размеров от 0,01 до 10 мкм [22].

Следует иметь в виду, что при центрифугировании даже разбавленных ($< 0,25$ г/л) суспензий красителей имеет место соосаждение крупных, т. е. $\varnothing > 2$ мкм, частиц с более мелкими, что приводит к отклонению хода седиментации от закона Стокса, положенного в основу расчета стоксовского диаметра частиц.

При диспергировании исходных пигментов размер частиц уменьшается от 10—100 до 2—0,2 мкм и ниже. Применение только одного центрифугального метода для изучения этого процесса не позволяет получить воспроизводимые результаты анализов из-за наличия

грубодисперсной фракции частиц. Размер основной массы частиц в современных высокодисперсных формах не превышает 2—3 мкм. Уменьшение размеров частиц ниже 0,25 мкм практически не влияет на скорость восстановления [22, 55]. Таким образом, указанный диапазон является наиболее важным. Это относится и к выпускным формам дисперсных красителей [2, 57—59].

Рассмотрение количественных методов, приемлемых для анализа органических красителей, показывает, что они не охватывают полностью указанный диапазон размеров частиц красителей.

2.2.4. Метод радиальной хроматографии или капельной пробы

Этот метод оценки дисперсного состава выпускных форм является специфическим для органических красителей [22,

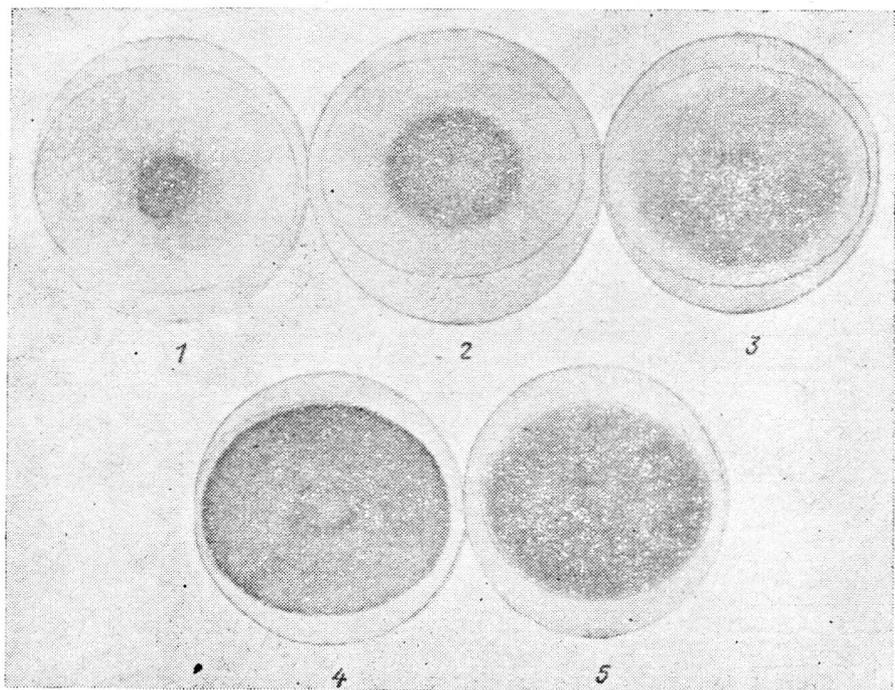


Рис. 2.3. Характер и оценка капельных проб по 5-балльной системе (5 — наивысший и 1 — низший балл).

55, 60]; он применяется и при оценке диспергирующей способности поверхностно-активных веществ [61]. Выпускные формы красителей должны характеризоваться максимальной однородностью, или м о -

по дисперсностью состава. Об этом важнейшем признаке качества красителей судят по характеру радиальных вытеков на бумажных хроматограммах. Пипеткой или микроворонкой наносят несколько капель суспензии красителя на бумажный фильтр. Наиболее однородные вытеки получаются на фильтрах Шлейхер и Шюльц 589²; удовлетворительные результаты в ряде случаев дают фильтры 1450ЦФау [62]; более твердые или мягкие сорта бумаг непригодны для данной цели. Чем выше дисперсность и больше однородность дисперсного состава, тем равномернее распределение частиц при их миграции от центра к периферии; при этом наиболее крупные частицы (>3 мкм) оседают у линии старта, образуя темное пятно в центре.

Оценка характера вытеков на хроматограммах производится в баллах по пятибалльной шкале (рис. 2.3), где балл 5 характеризует наиболее тонкие формы, а балл 1 — наиболее грубые. Благодаря наглядности, возможности непосредственно обнаружить грубодисперсные частицы и быстроте выполнения, этот метод экспресс-анализа используется на практике при контроле производства и качества выпускных форм. Информация в баллах о дисперсном составе выпускных форм использована при расчетах дисперсности в так называемом комплексном методе дисперсионного анализа.

2.2.5. Комплексный метод дисперсионного анализа

Комплексный метод дисперсионного анализа кубовых и дисперсных красителей [20], разработанный для изучения процесса их измельчения [63] и получения выпускных форм, состоит в определении весовой доли D_{σ} (в %) частиц и эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ в общей массе путем фильтрования суспензии красителей через бумажные фильтры с размерами пор от 4,3 до 2,2 мкм (табл. 2.2) и с помощью центрифугального седиментационного полифракционного анализа [64] для частиц с $d_{\text{экв}} < 2,2$ мкм. Метод позволяет получить дифференциальные кривые распределения частиц красителей $F(r) \div r$ в диапазоне 4,3—0,2 мкм и определять интегральное содержание частиц за пределами этого диапазона. Характерной его особенностью является то, что центрифугальному анализу подвергают суспензии, предварительно отфильтрованные через самый плотный фильтр 602Аш, т. е. не содержащие частиц с размером выше 2,2 мкм.

Для расчета используется уравнение Тальбо — Сведберга [43]. При относительно малых величинах седиментационного пути ($x_1 - x_2$), когда центробежная сила практически постоянна по всей высоте этого слоя, уравнение (2.2) может быть приведено к упрощенному виду [65]:

$$d_{\text{экв}} = \sqrt{\frac{18\eta(x_1 - x_2)}{(\gamma_1 - \gamma_0)\omega^2 x_1 t}} \quad (2.5)$$

где ω — угловая скорость вращения ротора центрифуги, равная $\omega = 2\pi n/60$, где n — число оборотов в минуту. Уравнение (2.5)

Таблица 2.2

Содержание частиц D_{ϕ} (в %)

Номер красителя	Краситель	$d_{ЭКВ}$, мкм										Капельная проба Q , баллы
		≤ 3,3	2,8	2,4	1,6	1,1	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	
1	Кубовый ярко-фиолетовый КД (гранулы) . .	99,3	98,4	97,2	95,6	95,0	92,8	91,6	89,8	86,3	86,2	5—
2	СКью Каледон ярко-фиолетовый 4Р (гранулы)	98,2	97,7	96,5	92,9	92,1	91,4	89,7	87,9	86,9	83,6	5
3	ФД Каледон нефритово-зеленый ИксН (порошок)	99,4	99,0	95,0	94,1	92,2	92,0	80,0	77,7	77,5	76,6	4—
4	ФДН Каледон синий ИксРН (гранулы) . . .	99,0	97,9	94,8	92,5	91,8	91,3	90,7	90,2	87,8	86,6	5—
5	ФД Каледон золотисто-желтый ГК (тонкий порошок)	83,8	82,1	67,0	62,9	62,3	61,4	60,4	59,2	57,0	56,2	3
6	ФДН Каледон нефритово-зеленый 2Г (гранулы)	98,1	98,0	96,3	88,0	87,0	86,6	84,5	77,6	70,3	69,5	4+
7	ФДН Каледон нефритово-зеленый Икс БН (гранулы)	98,5	97,6	95,7	93,5	91,9	86,9	78,9	73,4	66,7	57,9	5—
8	Кубовый ярко-зеленый СД (гранулы)	98,6	98,0	93,4	83,5	78,0	72,6	70,4	63,6	57,7	50,5	5
9	Кубовый ярко-зеленый ЖД (гранулы) . . .	98,7	98,5	97,0	96,0	96,0	96,0	96,0	95,5	94,8	94,0	5+
10	ФД Каледон нефритово-зеленый 2Г (тонкий порошок)	85,6	84,9	81,0	81,0	80,0	77,4	77,0	72,9	68,4	65,6	4

аналогично уравнению Стокса для гравитационной седиментации

$$d_{\text{ЭКВ}} = \sqrt{\frac{18\eta l}{(\gamma_1 - \gamma_0) g t}} \quad (2.6)$$

при условии замены величины ускорения силы тяжести g центробежным ускорением $\omega^2 x_1$. В основу расчета $d_{\text{ЭКВ}}$ частиц, времени и скорости центрифугирования принято упрощенное уравнение (2.6); абсолютная ошибка при этом методе не превышает 1% [5, 65]. Отбор проб производится с помощью приспособления, показанного на рис. 2.4, пипеточным способом, точным в данном диапазоне размеров частиц [63]. Пробы суспензий кубовых красителей, отобранные при всех режимах центрифугирования, включая и исходную суспензию, восстанавливают гидросульфитом в присутствии щелочи до получения лейкораствора; для этого можно применять и двуокись тимо мочевины [66].

Для дисперсных красителей готовят гидрацетозоли или гидросульфозоли [67]. Отношение величин оптической плотности проб суспензий до и после центрифугирования, умноженные на величину показателя $D_{\varnothing 2,2}$, полученного на фильтре 602 Аш, дает суммарное содержание (в вес. %) частиц вычисленного и меньшего размеров. Установлена связь [3, 21] между зависимостью $D_{\varnothing} = F(d_{\text{ЭКВ}})$ и значениями Q по капельной пробе в виде удобных для расчета уравнений, выведенных исходя из рассмотрения кинетики измельчения красителей (см. 3.3.2).

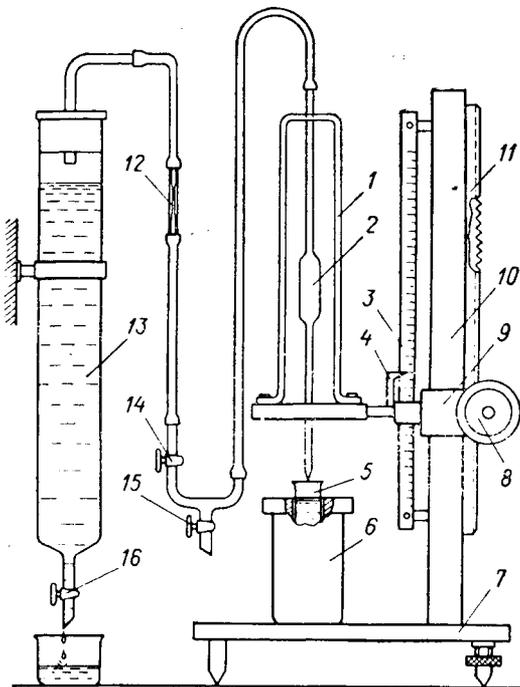


Рис. 2.4. Схема приспособления для отбора проб пипеточным методом:

- 1 — оправа для крепления пипетки; 2 — пипетка;
- 3 — шкала с делениями ценной 1 мм; 4 — указатель;
- 5 — пробирка; 6 — стакан; 7 — столбик;
- 8 — маховичок; 9 — ползун; 10 — направляющая;
- 11 — зубчатая рейка; 12 — капилляр; 13 — сосуд;
- 14 — кран; 15, 16 — сливные краны.

2.2.6. Методы расчета результатов дисперсионного анализа

Тонкодисперсные выпускные формы кубовых и дисперсных красителей. Для анализа дисперсного состава тонкодисперсных форм, например, кубовых красителей (порошков, гранул,

«текучих» паст марки «Д»), дисперсных красителей для крашения синтетических волокон использовали уравнение (2.8). Дисперсный состав 10 порошковых и гранулированных кубовых красителей для суспензионного крашения (см. табл. 2.2) определяли комплексным методом анализа с дополнительной оценкой Q (в баллах) по капельной пробе. Величина Q непосредственно связана с распределением частиц в выпускных формах. Эту зависимость можно выразить в виде уравнения:

$$Q = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_{12} \quad (2.7)$$

где Q — оценка по капельной пробе, баллы; x — относительное содержание частиц с $\varnothing < d_{э\text{кв}}$, доли единицы ($x = D_{\varnothing}/100$). В качестве точек, характерных для кривой распределения, выбраны значения показателей фильтруемости D_{\varnothing} при $d_{э\text{кв}} \leq 0,3$ мкм (x_1) и при $d_{э\text{кв}} \leq 2,2$ мкм (x_2), т. е. точки наиболее удаленные друг от друга. Составляя из указанных примеров систему уравнений и решая ее, получаем уравнение:

$$Q = 0,01D_{\varnothing 0,3} + 0,048D_{\varnothing 2,2} - 0,5 \quad (2.8)$$

В табл. 2.3 приведен пример расчета (по данным табл. 2.2). Значения Q , рассчитанные по уравнению (2.8), и фактические значения Q , найденные экспериментально, весьма близки.

Таблица 2.3

Значения Q , найденные экспериментально и рассчитанные по уравнению (2.8)

Номер красителя по табл. 2.2	x_1	x_2	$Q_{\text{расч.}}$ баллы	$Q_{\text{эксп.}}$ баллы
1	0,863	0,972	5,0	5
2	0,869	0,965	5,0	5
3	0,775	0,950	4,8	4
4	0,875	0,948	4,9	5
5	0,570	0,670	3,3	3 ÷ 4
6	0,703	0,963	4,8	4 ÷ 5
7	0,667	0,957	4,8	4 ÷ 5
8	0,577	0,934	4,6	5
9	0,948	0,970	5,1	5+
10	0,684	0,810	4,1	4

Анализ уравнения (2.8) позволяет утверждать, что для оценки дисперсного состава выпускных форм в баллах основное значение имеет дисперсность по D_{\varnothing} в области больших эквивалентных диаметров. Коэффициент при x_2 , характеризующий дисперсность D_{\varnothing} при $d_{э\text{кв}} \leq 2,2$ мкм, почти в 5 раз больше, чем коэффициент при x_1 . Можно считать вполне обоснованным использование величины D_{\varnothing} при $d_{э\text{кв}} \leq 2,2$ или 2,4 мкм для контроля процесса диспергирования и ориентировочного суждения о качестве выпускных форм краси-

телей. По уравнению (2.8) можно ориентировочно (с точностью 10%) рассчитать кривую распределения частиц красителей по размерам при условии их длительного диспергирования. Для этого экспериментально определяют значения D_{\varnothing} при $d_{экв} \leq 2,2$ мкм и Q .

Получим значение D_{\varnothing} при $d_{экв} \leq 0,3$ мкм из уравнения (2.8):

$$D_{\varnothing 0,3 \text{ расч}} = (Q + 0,5 - 0,048D_{\varnothing 0,2}) \cdot 100 \quad (2.9)$$

где $D_{\varnothing 0,3 \text{ расч}}$ — расчетное содержание частиц с $\varnothing \leq 0,3$ мкм, %; $D_{\varnothing 2,2}$ — показатель фильтруемости частиц с $\varnothing \leq 2,2$ мкм, %; Q — оценка по капельной пробе, баллы.

Уравнения (2.8) и (2.9) получены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Эти алгебраические уравнения линейны (т. е. уравнения плоскостей). Коэффициенты при квадратичных членах оказались малы, незначимы, и ими пренебрегли (квадратичные члены — x_1 , x_2 и др). Точность определения по этим уравнениям низка ($\pm 0,5$ балла), но точность капельной пробы не выше. Так был обнаружен физический смысл капельной пробы: необходимо, чтобы было мало крупных частиц и чтобы размеры их были однородны. В уравнениях коэффициенты при больших диаметрах больше остальных коэффициентов. Это означает, что на оценку влияет наличие крупных частиц. Зная значения $D_{\varnothing 0,3}$ и $D_{\varnothing 2,2}$, можно определить коэффициенты α и β , входящие в уравнение (3.9):

$$\beta = 1,16 \lg \left(\frac{100 - D_{\varnothing 0,3 \text{ расч}}}{100 - D_{\varnothing 2,2}} \cdot \frac{D_{\varnothing 2,2}}{D_{\varnothing 0,3}} \right) \quad (2.10)$$

Или в общем виде:

$$\beta = 1,16 \lg \left(\frac{0,5 - Q + 0,048D_{\varnothing 2,2}}{0,5 + Q - 0,048D_{\varnothing 2,2}} \cdot \frac{D_{\varnothing 2,2}}{100D_{\varnothing 2,2}} \right) \quad (2.11)$$

$$\alpha = \left(\frac{100 - D_{\varnothing 2,2}}{D_{\varnothing 2,2}} \cdot 2,2^3 \right). \quad (2.12)$$

Определив центрифугальным методом значение $D_{\varnothing 0,3}$ и фильтрованием значение $D_{\varnothing 2,2}$, подставляют их в уравнения (2.10) и (2.12) вместо расчетных данных и получают значения коэффициентов α и β из уравнения (3.9), затем рассчитывают остальные значения D_{\varnothing} , входящие в кривую распределения, а по уравнению (2.8) находят оценку по капельной пробе.

Пасты кубовых красителей для печати по однофазному способу. Учитывая относительно большую фракцию крупных частиц, т. е. размером более 5—10 мкм, в пастах кубовых красителей для печати по однофазному способу их дисперсный состав определяется вариантом комплексного метода анализа.

Сначала определяли значения D_{\varnothing} при $d_{экв} \leq 4,3$ мкм (по бумаге 1450 Ц ФАУ), а затем $D_{\varnothing 3,3}$, $D_{\varnothing 2,8}$, $D_{\varnothing 4,4}$, $D_{\varnothing 2,2}$ суспензии красителя, предварительно профильтрованной через фильтр 1450 Ц ФАУ с целью сепарации крупных частиц. Данные анализа дополняли оценкой Q по капельной пробе. Содержание фракции

частиц $\varnothing \leq 2,2$ мкм устанавливаются расчетным путем. Уравнение (3.8), описывающее распределение частиц по размерам в подобных системах, должно учитывать время диспергирования, поскольку оно невелико, т. е. $\tau \neq \infty$.

Обозначая произведение $k_1\tau = C$, где C — константа для данной выпускной формы, получим:

$$D_{\varnothing} = \frac{1 - e^{-Cd_{\text{экв}}^{\beta}} - C\alpha}{1 + \frac{\alpha}{d_{\text{экв}}^{\beta}}} \cdot 100 \quad (2.13)$$

Определение коэффициентов α , β и C , входящих в уравнение (2.13), из трех уравнений для трех каких-либо имеющихся в нашем распоряжении значений D_{\varnothing} невозможно, поскольку эти уравнения трансцендентальны. Поэтому можно пользоваться приближенным решением, основанным на следующем: пренебрегаем величиной α и считаем ее равной нулю. Действительно, $\alpha = k_2/k_1$ (k — коэффициент скорости диспергирования). При крупных частицах скорость диспергирования значительно больше, чем скорость агрегации, $k_1 \gg k_2$; отношение k_2/k_1 мало, и мы пренебрегаем $\alpha = 0$, заменив уравнение (2.13) уравнением упрощенного вида:

$$D_{\varnothing} = (1 - e^{-Cd_{\text{экв}}^{\beta}}) \cdot 100 \quad (2.14)$$

Составим по этому уравнению уравнение для $d_{\text{экв}} \leq 2,2$ мкм и $d_{\text{экв}} \leq 4,3$ мкм и, решая их совместно, получим значения коэффициентов β и C :

$$\beta = 3,44 \lg \frac{-\lg \left(1 - \frac{D_{\varnothing 4,3}}{100}\right)}{\lg \left(1 - \frac{D_{\varnothing 2,2}}{100}\right)} \quad (2.15)$$

$$C = 2,3 \frac{-\lg \left(1 - \frac{D_{\varnothing 4,3}}{100}\right)}{4,3^{\beta}} \quad (2.16)$$

При $d_{\text{экв}} \leq 2,2$ можно также пренебречь коэффициентом α , учитывая его малость, а также то, что он входит и в числитель, и в знаменатель уравнения (2.13). Таким образом, получим вытекающее отсюда расчетное уравнение:

$$D_{\varnothing} = 1 - e^{-Cd_{\text{экв}}^{\beta'}} \quad (2.17)$$

Следовательно, определив экспериментально $D_{\varnothing 4,3}$ и $D_{\varnothing 2,2}$, можно рассчитать по уравнению (2.17) все остальные величины D_{\varnothing} при любых значениях $d_{\text{экв}}$. Величины $D_{\varnothing 4,3}$ и $D_{\varnothing 2,2}$ являются определяющими при оценке качества Q в баллах по капельной пробе. Составляя для серии паст кубовых красителей для печати систему уравнений, связывающих значения Q в баллах и величины $D_{\varnothing 2,2}$ и $D_{\varnothing 4,3}$, получаем:

$$Q = 0,046D_{\varnothing 2,2} + 0,018D_{\varnothing 4,3} - 1,5 \quad (2.18)$$

Из этого уравнения расчетным путем получаем ориентировочные значения $D_{\varnothing 2,2 \text{ расч}}$, если известно $D_{\varnothing 4,3}$ и оценка Q по капельной пробе:

$$D_{\varnothing 2,2 \text{ расч}} = 21,8 (Q + 1,5 - 0,018 D_{\varnothing 4,3}) \quad (2.19)$$

Подставляя расчетное значение $D_{\varnothing 2,2 \text{ расч}}$ в уравнения (2.15) и (2.17), рассчитываем распределение частиц по фракциям определенных размеров. Уравнения (2.15) — (2.18) предназначены для обычных паст для печати с оценкой качества Q не выше 3 баллов. Как видно из приводимых ниже данных, точность расчетной оценки $Q_{\text{расч}}$ по уравнениям (2.18) и (3.9), по сравнению с оценками, найденными экспериментально по капельной пробе, вполне удовлетворительна:

	$D_{\varnothing 2,2} \%$	$D_{\varnothing 4,3} \%$	$Q_{\text{эксп.}}$ баллы	$Q_{\text{расч.}}$ по (2.18), баллы	$Q_{\text{расч.}}$ по (3.9), баллы
Кубовый ярко-зеленый ЖП (10%)	24,6	83,8	1	1,1	0,7
Кубовый золотисто-желтый ЖХП (20%)	19,4	84,3	1	0,9	0,4
Кубовый золотисто-желтый КХП (20%)	47,2	94,4	2	2,4	1,9
Кубовый ярко-фиолетовый КП (15%)	51,2	89,6	3	2,4	2,2
Кубовый бордо П	82,3	94,5	4	4,0	4,1

Дисперсный состав тонкодисперсных паст, характеризующихся значениями $D_{\varnothing 2,2} \geq 90\%$ и Q не ниже 3—4 баллов, можно рассчитывать по фракциям с $d_{\text{экр}}$ определенного размера, пользуясь уравнениями (2.9)—(2.12). Уравнения (2.8) и (2.9) показывают, что оценка дисперсности красителей может с достаточной точностью производиться и по капельной пробе, и фильтрованием, например, по величине D_{\varnothing} при $d_{\text{экр}} \leq 2,2$ мкм. Получив экспериментально значения Q капельной пробы в баллах и показатели фильтруемости D_{\varnothing} в процентах, можно, пользуясь уравнением (2.9), рассчитать зависимость $D_{\varnothing} = F(d_{\text{экр}})$ и построить полную кривую распределения.

Результаты дисперсионного анализа можно представить в табличной или графической форме: в виде интегральных кривых (рис. 2.5) весового распределения (в %) $Q = f(v)$ или в виде дифференциальных кривых распределения (см. рис. 3.23 на стр. 89 и рис. 4.2 на стр. 101) сглаженных гистограмм (рис. 2.6). Кривые распределения являются важной характеристикой дисперсных систем. Для нормального гауссовского распределения характерна симметричная колоколообразная дифференциальная кривая. Чем уже интервал радиусов кривой распределения и чем выше ее максимум, тем ближе система к монодисперсной. Чем кривая более растянута и чем ниже ее максимум, тем более полидисперсна система. Дифференциальные кривые распределения по размерам для порошковых материалов имеют один хорошо выраженный максимум асимметричной формы, т. е. сдвинутый влево с крутым спадом в сторону

малых радиусов и пологим — в сторону крупных частиц (см. рис. 3.23 на стр. 89). Построение дифференциальной кривой распределения дано Воюцким [31]. Основы математической статистики дисперсного состава порошков приведены Ходаковым [15]. Для

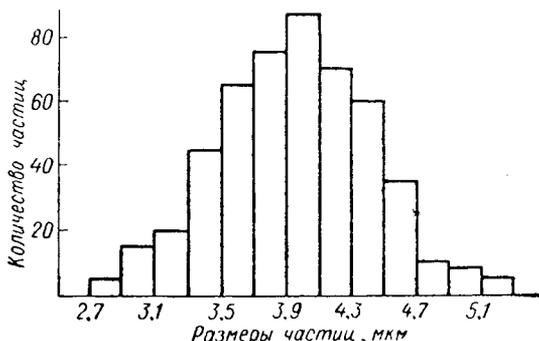
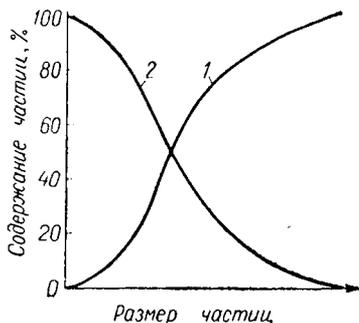


Рис. 2.5. Кумулятивная кривая распределения частиц по размерам (линейная шкала):

1 — содержание частиц ниже определенных размеров; 2 — кривая остатка

Рис. 2.6. Гистограмма распределения частиц дисперсной системы на примере порошка.

ряда выпускных форм кубовых красителей характерны кривые $F(r) - r$ с двумя максимумами, т. е. распределение частиц по размерам имеет две наименее вероятных фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А., Фигуровский Н. А. В кн.: Развитие физической химии в СССР. М., «Наука», 1967.
2. Голомб Л. М., Май Л. С., Морозова И. А. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 70.
3. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс., Рубежное, 1969.
4. Андросов В. Ф., Голомб Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1968.
5. Jelínek L. K., Steijskal V. Textil (CSSR), 1964, d. 19, 1964, s. 26.
6. Паттерсон Д. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Пер. с англ. М., «Химия», 1971.
7. Голомб Л. М., Шалимова Г. В. Текст. пром., 1962, № 9, с. 25.
8. Gupta A. K. J. Appl. Chem., 1959, v. 9, p. 987; Беленький Л. И. Автореф. докт. дисс. М., 1957.
9. Ган Ф. Дисперсионный анализ. Госхимиздат, 1940.
10. Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. Изд. АН СССР, 1948.
11. Rose H. E. The Measurement of Particle Size in very Fine Powders. London, 1953.
12. Cadle R. D. Particle Size Determination. N. Y., Intersci. Publ. Inc., 1955.
13. Orr C. J. Dalla valle J. M. Fine Particle Measurement. N. Y., Mac Millan, 1959.
14. Lauer O. Grain Size Measurement on Commercial Powders. Augsburg, Alpine, A. G., 1966.
15. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. Стройиздат, 1968.
16. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., «Химия», 1971.

17. Classification of Methods for Determining Particle Size (a review). *Analyst*, 1963, v. 88, p. 156; Davies R. *Ind. Eng. Chem.*, 1970, v. 62, № 12, p. 87.
18. Ермилов П. П. Диспергирование пигментов (физико-химические основы). М., «Химия», 1971.
19. Pilpel N. *Paint Manuf.*, 1967, v. 37, p. 25.
20. Голомб Л. М., Май Л. С., *Хим. пром., ИТИ Киев*, 1965, № 4, (24), с. 74.
21. Шнайдер А. Я., Голомб Л. М., Май Л. С. *Колл. ж.*, 1973, т. 35, с. 404—406.
22. Atherton E., Cooper A. C., Fox M. R. *JSDC*, 1964, v. 80, p. 521; Tough D. *ADR*, 1965, v. 54, p. 622; Atherton E., Tough D. *JSDC*, 1965, v. 81, p. 624.
23. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд. АН СССР, 1960; Сеи Д. Техника электронной микроскопии. М., «Мир», 1965.
24. Löfgren A. *MTV*, 1963, v. 44, p. 977.
25. Drummond D. G., Warwick J. O. J. *Text. Inst. Trans.*, 1959, v. 50, p. 487.
26. Marshall W. J., Peters R. H. *JSDC*, 1953, v. 68, p. 289.
27. Коринфская Е. Ф. Автореф. канд. дисс. М., 1971.
28. Caswell E. L. *ADR*, 1953, v. 42, p. 489.
29. Hampson H. *JSDC*, 1951, v. 67, p. 369.
30. Schlottmann A. *Textil-Praxis*, 1957, v. 12, p. 62.
31. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1960.
32. Применение стойких красителей и специальных видов отделок в текстильной промышленности. Киев, ИТИ, 1962.
33. *Filtrations in the Chemical Laboratory*, A. handbook for chemists. Dassel, C. Schleicher, & Schull, 1962.
34. Голомб Л. М. *Текст. пром.*, 1964, № 1, с. 68.
35. Woerner P., Fordemwalt F., Allen E. *Text. Res. J.*, 1958, v. 38, p. 103.
36. Wurz A. *Tinctoria*, 1964, т. 61, с. 521.
37. ГОУТ 13401—67.
38. Andreassen A. H., M., Berg H. *Angew. Chem.*, 1935, Bd. 48, S. 283.
39. Graham D., Venning A. J. *Phys. Coll. Chem.*, 1949, v. 53, p. 846.
40. Буклер Л. В. Автореф. канд. дисс. Л., 1972.
41. Голомб Л. М., Морозова И. А. *Легкая пром., Киев*, 1963, № 2 (14), с. 81.
42. Rotsch H. E. *Paint Techn.* 1958, v. 20, № 229, p. 364; *Paint. Manuf.*, 1958, v. 28, p. 81.
43. Talbot. *Paris Phil. Mag.*, 1915, v. 6 (30), p. 459; Svedberg *Koll. Z. Ergebnisse*, 1926, bd. 36, s. 53.
44. Хомиковский Л. М. *Зав. лаб.*, 1938, т. 7, с. 976.
45. Соколов В. Н. *Колл. ж.*, 1947, т. 9, с. 142; *Зав. лаб.*, 1947, т. 13, с. 590.
46. Саминский Л. С., Каюшина Р. Л. *Хим. наука и пром.*, 1956, т. 1, с. 205.
47. Цюрупа Н. Н., Шутова А. Н. *Зав. лаб.*, 1958, т. 24, с. 185.
48. Chmeliz M. *Chem. průmysl.*, 1962, d. 12, s. 655.
49. Войцеховский Р. В., Засимчук Т. К. *Укр. хим. ж.*, 1959, т. 25, с. 239.
50. Spiliadis A. *Rev. Chem. (RSR)*, 1961, v. 12, № 4, p. 220.
51. Цюрупа Н. Н., Железная Н. В. *Хим. пром.*, 1962, № 54.
52. Jelínek K. Z. *Chem. průmysl.*, 1963, d. 13, s. 70.
53. Као-Зуй-Чыонг, Садов Ф. И. *Изв. вузов. Технол. текст. пром.*, 1968, № 5, с. 100.
54. Katsak H. J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1951, v. 23, p. 844.
55. Fox M. R., Mawson J. E. *JSDC*, 1960, v. 76, p. 73.
56. Atherton E., Cooper A. C. *Англ. пат.* 983760, 1962; *Beresford J. JOCCA*, 1967, v. 50, p. 594.
57. Шмидлин Г. У. Подготовка и крашение синтетических волокнистых материалов. Пер. с нем. М., Гизлегпром, 1963.

58. Голомб Л. М. Ассортимент дисперсных красителей и пути его улучшения. Киев, КДИП, 1963.
59. Barwniki i barwienie wlokien syntetycznych. Red. F. Kasprzak. Warszawa, WNT, 1968.
60. Фоднман И. В., Шплова Г. И. АКП, 1966, вып. 2, с. 39.
61. Poguff V. G. МТВ, 1960, v. 41, p. 1014, 1147.
62. Шалимова Г. В., Голомб Л. М. АКП, 1972, вып. 6.
63. Голомб Л. М., Май Л. М. Хим. пром. Украины, 1966, № 6 (30), с. 13; АКП, сб. НИИТЭХИМ, 1968, вып. 1—2, с. 39.
64. Голомб Л. М. Пром. хим. волокон, ТВВ и красителей. М., ВНИИВ, 1964, вып. 2, с. 24.
65. Jacobsen A. E., Sullivan W. F. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946, v. 18, p. 360.
66. Голомб Л. М., Заботина Е. А. Текст. пром., 1966, № 10, с. 49.
67. Голомб Л. М. ЖИХ, 1959, т. 32, с. 1834.
68. Голомб Л. М., Карпов В. В. Текст. пром., 1959, № 8, с. 41.

ГЛАВА 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В ТОНКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

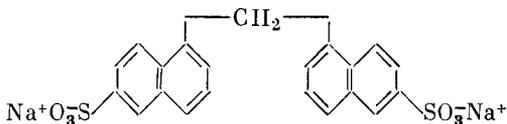
С 20-х годов на способы выделения исходных пигментов в тонкодисперсном состоянии, их измельчения и приготовления порошков и паст было взято множество патентов, но до сих пор недостаточно исследованы процессы диспергирования, влияющие поверхностно-активных веществ на устойчивость суспензий красителей, структурно-механические и реологические свойства паст и т. п. Анализ этих материалов показывает, что получение различных форм тонкодисперсных красителей сводится к использованию классических методов коллоидной химии — конденсационного и диспергационного, которые в ряде случаев совмещают [1]. Большая роль в этих процессах, протекающих на границе раздела фаз твердое тело/жидкость (т/ж), принадлежат поверхностно-активным веществам [2—8].

3.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Набор поверхностно-активных (ПАВ) и вспомогательных веществ, применяемых в процессах получения тонкодисперсных выпускных форм, довольно ограничен, это в основном анион-активные макромолекулярные вещества, обладающие относительно малой поверхностной активностью. Гидрофобной частью их дифильных молекул являются короткие алифатическо-ароматические цепи (реже алифатические), а гидрофильной — преимущественно остатки серной кислоты в виде сульфогрупп или кислых эфиров. Наибольшее значение приобрели диспергатор ПФ и аналогичные ему продукты — сульфитцеллюлозный щелок (лигносульфонат натрия), диспергатор

СС и др. Реже используются пенопотенные препараты — продукты поликонденсации окиси этилена.

Алкиларилсульфонаты. В 1913 г. описан способ получения синтетических дубителей для кожи на основе формальдегида и нафталисульфокислот. Позже было обнаружено, что они являются диспергирующими агентами в водных средах для многих твердых тел. Наиболее ценными свойствами обладает [6, 7, 13] динафтилметандисульфокислый натрий (ДНФ), широко известный также как Тамол ИНО и Лейканол [4].



выпускающийся под следующими названиями: Диспергатор НФ (Союзанилпром, СССР), Диспергатор ИНО (ЦИЕХ), Сетамол Дубль ВС (БАСФ), Вотамол Дубль ВС (Биттерфельд, ГДР), Картамол ИНО (Хемапол, ЧССР), Дисперсол АЦ, Лиссатаи АЦ (АйСиАй), Иргазол ДА (Гейги), Сальтетра С (АКНА), Морденте корилене (АКНА), Эриональ Н Дубль В (Гейги), Демол Н (Ханао сэккэи, Япония) и др.

Натриевая соль динафтилметандисульфокислоты — коллоидный электролит с ароматической дифильной молекулой, в которой обе полярные сульфогруппы отделены одна от другой гидрофобным остатком динафтиламина. Технический ДНФ — это смесь продукта, состоящего из двух молекул 2-нафталинсульфокислоты с более высокомолекулярными соединениями — от 2 до 8 нафталиновых ядер [14]. В водных растворах он образует мицеллы [15], которые содержат 20—40 дифильных молекул; мицеллярный вес 31800—35550; форма мицелл близка к сферической [16]. Судя по молекулярным моделям, полимерный продукт с количеством нафталиновых ядер $n = 5$ имеет сферическую форму. По данным Хаттори и Танино, которым удалось выделить все компоненты с $n = 2 \div 9$, отсутствие точек перегиба на кривых зависимости натяжения от концентрации различных продуктов конденсации (рис. 3.1) свидетельствует об отсутствии мицеллообразования, т. е. о том, что ДНФ не является истинным поверхностно-активным веществом, как лаурилсульфат или олеат натрия. Исследование электропроводности ДНФ разного молекулярного веса различных концентраций показывает, что соединения с $n = 1 \div 4$ ведут себя как низкомолекулярные электролиты, а содержащие 5 нафталиновых ядер обладают свойствами, характерными для высокомолекулярных электролитов.

ДНФ незначительно адсорбируется на границе раздела вода/воздух. В связи с малым понижением поверхностного натяжения водных растворов ДНФ в его присутствии не происходит сильного образования пены, что делает его основным диспергирующим агентом и вспомогательным веществом в технологии выпускных форм, но в связи с низкой биоразрушаемостью поднимается вопрос о замене ДНФ другими продуктами [18]. Из всех изученных продуктов

наименьшим поверхностным натяжением при 30° С обладает простейшее соединение ($\sigma = 60$ дин/см для 0,5% раствора), но оно почти лишено диспергирующей способности; с увеличением числа нафталиновых ядер и молекулярного веса поверхностное натяжение повышается до ~ 70 дин/см (когда $n = 9$), т. е. близко к поверхностному натяжению воды ($\sigma = 72,8$ дин/см при 20° С). Значения σ для 3%-ных растворов Диспергатора ПФ, Сетамола Дубль ВС,

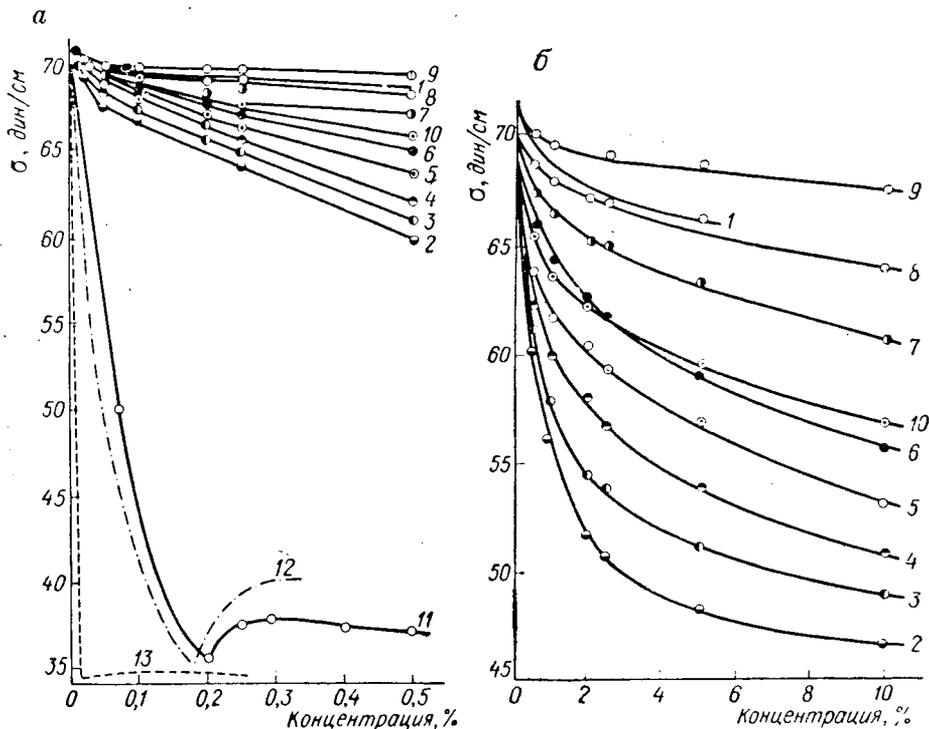


Рис. 3.1. Зависимость σ (в дин/см) от концентрации (в %) продуктов конденсации 2-нафталинсульфокислоты с формальдегидом [14] (а и б):

Соединения: 1 — одноядерные; 2 — двухъядерные; 3 — трехъядерные; 4 — четырехъядерные; 5 — пятиядерные; 6 — шестиядерные; 7 — семиядерные; 8 — восьмиядерные; 9 — девятиядерные; 10 — Демол Н; 11, 12 — лаурилсульфат натрия; 13 — олеилсульфат натрия.

Иргазола ДНА, Лиссатана АЦ составляют ~ 70 дин/см [17]. Таким образом, поверхностная активность ДНФ и его компонентов очень мала по сравнению с обычными ПАВ, у которых σ колеблется в пределах 30—40 дин/см для 0,01—0,2%-ных растворов. Товарный ДНФ приближается по свойствам к соединениям с 6 нафталиновыми ядрами.

Ряд авторов указывают, что ДНФ обладает свойствами сильного дефлокулянта [2, 7]. Из соединений разной степени конденсации только высокомолекулярные продукты ($n \geq 5$) обладают диспергирующей способностью (вернее, свойствами дефлокулянта и стабилизатора). Адсорбция товарного ДНФ на поверхности Кубового ярко-зеленого С составляет до 10 вес. % [19]. О способности ДНФ

разжижать пасты красителей упоминается в руководствах по поверхностно-активным веществам [3, 7]; экспериментальное доказательство приведено в работах [20—22]. При изучении структурно-механических свойств паст кубовых красителей методом погружения конуса [23] установлено, что с повышением концентрации ДНФ прочность их структуры снижается и тиксотропность паст уменьшается (рис. 5.15 на стр. 173). Этот процесс можно объяснить следующим образом: ДНФ адсорбируется гидрофобной частью молекулы на вершинах углов и гранях микрокристаллов красителя; силы Ван-дер-Ваальса между связанными молекулами воды и кристаллами красителя ослабевают, о чем судят по понижению прочности пространственной сетки и уменьшению тиксотропии. Кристаллы все больше сольватируются, их дефлокуляция усиливается и система разжижается. Когда грани частиц покрываются мономолекулярным адсорбционным слоем диспергатора, разжижение заканчивается и повышение концентрации диспергатора не приводит к изменениям прочности структуры.

Подобное действие ДНФ оказывает и на печатные краски кубовых красителей, загустевшие при стоянии в красковарках. Если для характеристики текучести и пластичности фаз использовать величину ψ , выраженную отношением предельного напряжения сдвига θ_0 к пластической вязкости системы η' , то оказывается, что с повышением концентрации ДНФ, например в пастах для печати Кубового ярко-зеленого Ж, величина ψ снижается и паста становится более подвижной (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Зависимость величины ψ системы от концентрации ДНФ

Паста	Содержание, вес. %		Температура застывания, °С	$\psi = \frac{\theta_0}{\eta'}$
	красителя	ДНФ		
1	14,4	0,7	12	2110
2	14,8	1,0	16	1270
3	15,1	2,0	17	250
4	15,3	3,0	18	215

Добавки ДНФ сильно влияют на прочность структуры эмульсий типа вода—масло, применяемых в качестве загусток при печати кубовыми красителями [26]. При концентрациях ДНФ выше 0,2% эмульгаторы переходят (Ксилан О, Эмульфор ФМ) в растворимое состояние в результате эффекта гидротропии, что ведет к разрушению систем.

Применение в качестве дефлокулянтов (диспергаторов) веществ более чем с одной гидрофильной группой частично обуславливается тем, что адсорбированный на поверхности твердого тела анион обладает меньшей склонностью обращаться своей гидрофобной

частью в сторону водной среды, т. е. способностью к «обратной ориентации» [27], под которой понимают адсорбцию ионогенных ПАВ на поверхности раздела т/в, сопровождающуюся ориентацией гидрофобной цепи в сторону воды, что приводит к дефлокуляции [3]. Методы анализа и идентификации ДНФ приведены в работах [33—38].

Лигносульфонаты (сульфитные щелока). Это — отход производства целлюлозы из древесины сульфитным способом [39]. Они относятся к группе веществ с высокой диспергирующей способностью, свойствами дефлокулянтов и защитных коллоидов. Они применяются при получении суспензий твердых тел в водных средах, в частности в различных процессах производства нерастворимых красителей [3, 7, 9—13, 39, 40]. В СССР выпускаются так называемые концентраты сульфитно-целлюлозной барды (ССБ) [41].

Строение этих веществ, представляющих собой смеси высокомолекулярных полимерных соединений с молекулярным весом от 4000 до 25000, рассмотрено в работах [42—44]. Сульфитные щелока состоят из кальциевых, магниевых, натриевых, аммониевых солей сульфоновых кислот, которые образуются при присоединении сульфитов по двойным связям и (или) гидроксильным группам лигнина; они содержат и различные углеводороды [42], белковые вещества и смолы. Их цепи, построенные из изопропилгваяколовых звеньев, имеют полярные сульфо- и карбоксильные группы, примерно одну на каждые два ароматических ядра.

Судя по вязкости водных растворов, они должны принадлежать к типичным полиэлектролитам, гибкие цепи которых при обычных концентрациях вытянуты, а при высоких (или в присутствии поваренной соли) свернуты в спирали. Низкомолекулярные компоненты агрегируют и образуют мицеллы. Считают, что лигносульфонаты занимают промежуточное положение между полиэлектролитами и типичными «коллоидными» электролитами [3, 45]. Очищенные от солей двухвалентных металлов или модифицированные обработкой аммиаком под давлением [46] сульфитные щелока в виде смеси натриевых (ЛСН) и аммониевых солей используются как анионактивные диспергирующие агенты в производстве и при применении выпускных форм кубовых и дисперсных красителей [5, 11, 14, 22, 47]. Для очистки водных растворов ССБ применяют осаждение содой с последующим удалением карбоната кальция и легколетучих примесей [48], упариванием и отделением осадка сульфата кальция фильтрованием [49]; затем обрабатывают серной кислотой, сульфатом натрия, известью [50] с отделением гипса или сульфата кальция. Фильтрат сушат в распылительной сушилке форсуночного типа при температуре входящих газов 205—260 и 120—125 °С на выходе [47]; другие авторы [51] считают допустимой температуру газов на входе до 500 °С, а на выходе 135 °С.

Свойства сульфитного щелока отечественного производства описаны в работе [52]; поверхностная активность 5%-ных растворов относительно мала: σ колеблется в пределах 57—61 дин/см, т. е. по свойствам он близок к ДНФ.

Очищенные и модифицированные сульфитные щелока выпускаются под следующими названиями: Вуазол, Лиргазол, Диспергатор Зет (ЧССР), Мофурит (ПНР), Молифтал (СРР), Орзан, Лигнозол (США), Декол (ФРГ), Юпизоль (Франция), Тотанин (Италия).

Так как при обработке сульфитных щелоков аммиаком под давлением некоторое число сульфогрупп отщепляется [49] и улучшаются свойства продукта, предположили [3], что содержание этих групп в некоторых сортах щелоков не является оптимальным с точки зрения поверхностной активности. Поэтому стали выпускать лигносульфонаты с различным содержанием SO_3Na -групп [34], например Марасперс ЦБ и Марасперс Н фирмы Маратон, содержащие соответственно 6,5 и 14,3%, а также Полифоны Аш, О. П. Г, содержащие от 6 до 32% сульфогрупп (Уэст Вирджиния Палп энд Пейпер Ко).

Д и с п е р г а т о р С С (ДСС) — продукт взаимодействия соли Шеффера (2-нафтол-6-сульфокислоты) со смесью *o*- и *n*-крезолов в присутствии формальдегида [4, 53]; строение ДСС не установлено, но, судя по строению исходных продуктов, он является сульфированной крезолоформальдегидной смолой и по свойствам близок к анионоактивным диспергирующим агентам (см. рис. 5.22 на стр. 182). Его применяют при диспергировании дисперсных красителей [53].

Схема методов идентификации ПАВ, применяемых в технологии получения выпускных форм, дана в работе [33]. Методы качественного и количественного анализа ПАВ систематизированы Розеном и Гольдсмитом [34]. Для идентификации анионоактивных ПАВ хроматографическим методом на бумаге в качестве элюентов используют водные системы на основе бутанола и пропанола; высушенные хроматограммы после обработки Пинакриптолом желтым просматривают в ультрафиолетовом свете: вещества типа ДИФ дают золотисто-желтые светящиеся пятна, а вещества типа ДСС — ярко-голубые (в этом случае хроматограмма не обрабатывается про-
живителем).

Алкиларилсульфонаты. Молекулы бензол- и нафталинсульфокислоты не обладают достаточной дифильностью, которая значительно повышается при введении в них одной или более коротких алкильных групп. Алкилированные (С=3 или 4) нафталинсульфокислоты типа некалей, первым представителем которых был некаль А, или натриевая соль динзопропилнафталинсульфокислоты [54], применяются в технологии выпускных форм красителей. Некаль Б Икс (натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты) добавляют для повышения смачиваемости пигментов при диспергационных и конденсационных методах получения тонкодисперсных красителей [55]. Аналогичными свойствами обладает отечественный препарат Смачиватель НБ—изобутилнафталинсульфонат [56], а также Неокал (ЧССР), Проводел Б Икс (БУНА, ГДР), Медеол Б Икс [57].

Добавка олеил-*n*-анизидид-2-сульфоната натрия или Лисапола ЛС (АйСиАй) способствует легкости образования водных суспензий порошков [3].

Неионогенные ПАВ. В технологии получения выпускных форм кубовых красителей находят применение и неионогенные ПАВ —

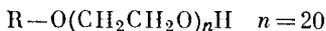
продукты поликонденсации окиси этилена с ароматическими или алифатическими спиртами [8]. Ионизирующиеся полярные группы анион-активных ПАВ ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$) гидратируются по отдельности значительно сильнее, чем полярные группы ($-\text{O}-$, $-\text{OH}$, $-\text{COO}-$) пеноногенных ПАВ. Требуемая общая степень гидратации их молекул достигается за счет наличия в них большего числа пеноионизирующихся полярных групп. Считают, что одна сульфогруппа по солюбилизующему эффекту равна примерно четырем группам $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ [3].

Пеноногенные ПАВ обладают следующими преимуществами: они мало подвержены влиянию высоких концентраций электролитов, и их степень солюбилизации можно варьировать в узких пределах. Из недостатков следует отметить сильную пенящую способность.

П р е п а р а т ОП-10 — смесь продуктов поликонденсации окиси этилена с моно- и диалкилфенолами; средний мол. вес 563:



П р е п а р а т ОС-20 — смесь продуктов поликонденсации окиси этилена с высшими алифатическими спиртами; средний мол. вес 1185:



Сорт А: R — октадециловый спирт; сорт Б: R — жирные спирты $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$; сорт В: R — спирты кашалотового жира.

Пеногасители. Характерное для растворов ПАВ возникновение пены [3, 7, 21] при выделении красителей конденсационными способами и при их диспергировании, пастосмещении и сушке, часто является препятствием для нормального ведения технологического процесса, контроля и получения высококачественных выпускных форм. Используемые диспергирующие агенты (ДДФ, ЛСН и т. п.) сами являющиеся слабыми пенообразователями, но суспензии красителей в их присутствии образуют устойчивые пены. Сильное пенообразование иногда наблюдается при приготовлении красильных растворов и суспензий, при крашении в циркуляционных аппаратах.

В качестве пеногасителей применяют различные спирты алифатического ряда, амины, смеси жирных и минеральных кислот. Наиболее распространены композиции на основе жидких силиконовых полимеров [58, 59] с высокой химической стойкостью в широком интервале температур и рН среды и большой эффективностью в весьма малых количествах — долях процента. Выпускаемые отечественной промышленностью силиконовые полимеры рекомендуются для пеногашения в виде растворов в органических растворителях, описано много способов приготовления силиконовых композиций. Удобными следует считать водные эмульсии [59]; для эмульгирования силиконов в качестве стабилизаторов используют препарат ОП-10 и поливиниловые спирты [60], которые образуют вокруг капелек вязкий поверхностный слой и придают эмульсиям стабильность. Применяют и анионактивные вещества, придающие эмульсиям агрегативную устойчивость.

Для определения пенообразующей способности ПАВ и эффективности пеногасителей [61] используют методы, основанные на измерении объема пен после механического перемешивания растворов ПАВ. Пеногаситель должен быть стабильным и равномерно распределяться в системе. Таковы эмульсии типа масло—вода, например, силиконовые жидкости, а в качестве эмульгаторов — анионоактивные и неионогенные ПАВ. Препарат ОП-10 (1% раствор) используют как эталон пенообразования. Вводя силиконовые эмульсии

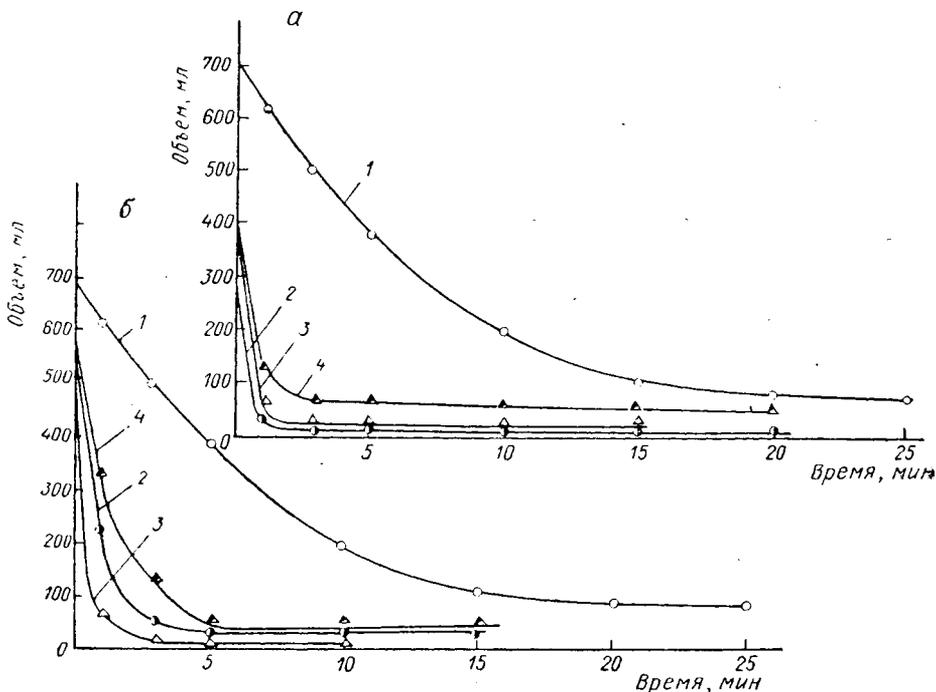


Рис. 3.2. Сравнение эффективности 30%-ных эмульсий (0,05%) различных силиконовых жидкостей как пеногасителей (а) и как антивспенивателей (б): 1 — без добавок; 2 — ПЭС № 3; 3 — ПМС-300; 4 — ПМС-200.

в систему до образования пены, устанавливают их эффективность как антивспенивателей, а после получения пены — как пеногасителей [62]. Изучение действия олеата натрия, олеата триэтанол-амина, поливинилового спирта, препаратов ОП-10, ОС-20 и ОС-2 в различных концентрациях показало, что тип эмульгатора не оказывает особого влияния на способность эмульсий разрушать пены, а обуславливает их стабильность во времени. Наибольшей стабильностью и текучестью обладают эмульсии, приготовленные на 3%-ном водном растворе препарата ОС-2. Эмульсия ПМС-1000 А, содержащая последний, характеризуется высоким значением вязкости в предельно неразрушенном состоянии ($\eta_0 = 7600$ сП) и относительно малой вязкостью в предельно разрушенном состоянии после

перемешивания ($\eta_{\infty} = 90$ сП). Такие эмульсии не коагулируют и не расслаиваются при центрифугировании (2500 об/мин, 10 мин) и хранении в течение многих месяцев. 30%-ная эмульсия ПМС-1000 А, названная «антивспениватель СЭ-6» (рис. 3.2), и является наиболее эффективным пеногасителем. Антифом ЕМ-30 и Силколапс-437 содержат также 30% силикона; как пеногасители они располагаются в ряд: Антифом → СЭ-6 → Силколапс, а как антивспениватели: СЭ-6 → Антифом → Силколапс. Препарат СЭ-6 при диспергировании и сушке красителей, а также в красильно-отделочном производстве [63] эффективен в малых дозах — от 0,01 до 0,09% и вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к противопенным препаратам.

3.2. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ

Конденсационные способы наиболее эффективны для получения дисперсных систем от зольей до суспензий и занимают важное место в современной промышленной практике. Процесс конденсации, или, как говорят, синтеза, например, зольей сводится к тому, что исходное вещество, подлежащее диспергированию, растворяют в подходящем растворителе и быстро выливают в среду, в которой оно нерастворимо, обычно в присутствии высокомолекулярных соединений, обеспечивающих коллоидную защиту. Конденсация состоит в соединении отдельных молекул растворенного вещества в кристаллы с образованием поверхности раздела фаз. Размеры кристаллов колеблются от сотых долей до нескольких микрометров, например при выделении технических красителей. Однако условия значительно отличаются [1] от методов приготовления или синтеза зольей кубовых и дисперсных красителей [64—66]: концентрация дисперсной фазы в суспензиях на 4—5 порядков выше, чем у зольей, отношение количества ПАВ к дисперсной фазе 1 : 5, в то время как у зольей оно равно 200 : 1. При синтезе зольей в качестве защитных веществ применяют неионогенные ПАВ типа препарата ОП-10, ОС-20 и т. п., а при выделении красителей в тонкодисперсном состоянии пользуются анионоактивными диспергирующими агентами, например ДНФ. Размер тонкодисперсных кубовых и дисперсных красителей на 1—2 порядка выше, чем у зольей [6], хотя у некоторых выпускных форм основная масса частиц достигает коллоидных размеров — менее 0,1 мкм [68].

Конденсационные способы подразделяются на три основные группы: 1) способы, в которых красители, находящиеся временно в растворенном состоянии, например кубовые в виде щелочных солей лейкосоединений, переводят в нерастворимое состояние путем окисления воздухом в присутствии ДНФ [10], ЛСПИ [11] или гипохлоритом натрия [69]; при подкислении лейкорастворов выделяют «кубовые кислоты» с размерами частиц менее 0,2 мкм [70]; в ультразвуковом поле дисперсность повышается еще больше; 2) способы получения дисперсных азокрасителей и пигментов, при которых азосочетание происходит в присутствии ПАВ [7]; 3) способы,

применяемые наиболее часто и состоящие в том, что красители растворяют в подходящем растворителе, обычно серной кислоте [69] или смеси кислот [71], а затем выделяют путем выливания раствора на воду, воду со льдом или раствор ПАВ, или же в насыщенный раствор сульфата железа [72]. Выделяемые в конденсационных способах частицы красителей получают тем более дисперсными, чем условия их образования жестче.

Кристаллизация состоит из образования зародышей и роста кристаллов. Зародыши возникают только при условии пересыщения выше оптимального предела; их образуется тем больше, чем больше степень пересыщения. Неодинаковая скорость роста кристаллов приводит к различию в их форме (игольчатая, пластинчатая, прямоугольная, ромбическая и т. п.). Анизометрия кристаллов, определяемая отношением длины l к ширине проекции кристалла d , уменьшается с увеличением скорости перемешивания и степени пересыщения. Величина частиц зависит от поверхностного натяжения раствора. Чем оно меньше, тем больше будет общая межфазная поверхность на границе раздела т/ж и будут образовываться преимущественно малые частицы.

Роль ПАВ в конденсационных способах сводится к усилению процесса образования тонкодисперсных частиц красителей в результате следующих явлений [3]. Если поверхностное натяжение на границе раздела краситель/вода понижено, растворимость тончайших частиц уменьшается; число эффективных центров кристаллизации увеличивается, а тенденция к росту кристаллов за счет более мелких снижается. Если сольватные оболочки образуются достаточно быстро, рост отдельных частиц прерывается и может быть даже приостановлен. Кроме того, сольватные оболочки уменьшают склонность частиц к агрегации и предупреждают образование скоплений агрегатов.

Конденсационные способы, иногда неправильно называемые химическим диспергированием, применяются чаще всего на последней стадии синтеза — выделении исходных пигментов. При этом возникает проблема фильтрования суспензии тонкодисперсных пигментов [73], отгонки растворителей, отмывки от кислот, солей и т. п., а также утилизации или обезвреживания сточных вод. Улучшение фильтрования должно осуществляться на основе использования коллоидно-химических приемов, позволяющих временно укрупнить дисперсную фазу для ее отделения от дисперсионной среды. Для этого рекомендуют применять белковые вещества в присутствии продуктов типа ДНФ в кислой среде [74] при оптимальном значении рН — ниже изоэлектрической точки белка; затем комплекс белок — ДНФ разрушают добавкой щелочей; для этой же цели иногда вводят коагулянты типа полиакриламида [75].

Морфологическое состояние — габитус и размеры частиц исходных пигментов, структура и прочность кристаллической решетки — зависят как от химического строения самого красителя, так и от способа и условий кристаллизации при его выделении на завершающей стадии синтеза.

3.3. ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ

Начальная стадия процесса получения выпускных форм красителей имеет целью повышение дисперсности исходных пигментов, выделяемых после синтеза в виде водных паст. Это осуществляется с помощью сверхтонкого или тончайшего диспергирования [76—78]. Под этим подразумевается повышение дисперсности крупных кристаллов красителей с применением механического воздействия в водной среде в присутствии ПАВ, которые способствуют смачиванию частиц и должны играть роль «понижителей прочности» и, наконец, служить стабилизаторами получаемых водных дисперсных суспензий.

Диспергирование органических красителей в водных средах изучено крайне недостаточно [17, 19, 28—32, 79, 80]. В фундаментальных монографиях по поверхностной активности [3, 7] диспергирование рассматривается в общетеоретическом плане; несколько больше освещены вопросы измельчения пигментов в неводных средах [81—85]. Некоторые авторы считают [81], что стадия диспергирования, под которой они понимают разрушение агрегатов и образование суспензий (дисперсий) в водной поверхностно-активной среде, в принципе может быть отделена от начальной стадии — измельчения кристаллов. Практически же эти стадии трудно дифференцировать, так как они протекают одновременно и зависят от агрегатного состояния и прочности частиц, их полидисперсности, условий смачивания, модификации их поверхности, изменения реологических свойств и т. п.

В основе применения механических способов диспергирования твердых тел в жидкой среде лежат два общих принципа [2]: 1) разрушение частиц за счет дробления, раздавливания, сдвигов со срезающими усилиями или трения; 2) разрушение частиц в результате их взаимного истирания. К ним следует добавить и косвенные способы получения суспензий: предварительное сухое измельчение; измельчение твердого тела в одной жидкости, например в воде, и перенос в другую (масло), в которой оно предпочтительнее смачивается — так называемый флэшинг-процесс, применяемый для получения некоторых пигментов, или же размол частиц твердого тела другими твердыми частицами (например, поваренной солью), которые могут быть удалены растворением [86].

3.3.1. Оборудование для диспергирования красителей

В производстве красителей применяется оборудование для мокрого диспергирования в водной среде и для сухого помола. Оборудование, используемое при мокром диспергировании, по характеру действующих сил подразделяется на пять групп.

I-я группа. Шаровые мельницы различных типов — горизонтальные, планетарные и вибрационные; атриторы; песочные и бисерные мельницы и турбоизмельчители. В этих машинах частицы измель-

чаются в результате ударного, раздавливающего и истирающего действия мелющих тел.

Шаровые мельницы [3, 28, 84—86] являются простым видом размольного оборудования и состоят из цилиндрического корпуса, наполненного на 0,5 объема мелющими телами — керамическими или металлическими шарами или цилиндрами, вращающегося вокруг горизонтальной оси. Объем суспензии несколько превышает межшаровое пространство. Угловая скорость вращения должна быть такой, чтобы мелющие тела поднимались в одну сторону, а затем скатывались, скользили и перекатывались (лавиннообразное движение, каскадирование) в сторону нижней части (рис. 3.3). Благодаря сильной турбулентности суспензии достигается требуемый эффект диспергирования. Если угловая скорость превышает так называемую критическую скорость, шары и суспензия распределятся по периферии корпуса и процесс диспергирования прекратится (рис. 3.4). Перекатывание с его истирающим действием более важно, чем раздавливание [3].

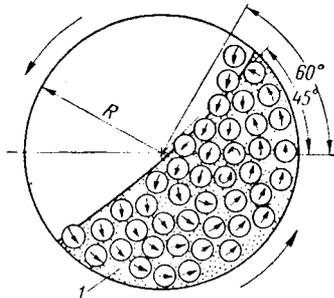


Рис. 3.3. Движение шаров в барабане мельницы в оптимальных условиях (1 — суспензия).

Эффективность диспергирования в шаровых мельницах определяется: диаметром и скоростью вращения мельницы; относительным объемом загрузки мелющих тел, их плотностью, диаметром и формой

и относительным объемом загружаемой суспензии (пасты), ее составом, плотностью и вязкостью. Взаимосвязь между этими факторами обсуждается в работах [84—86]. Производительность мельниц определяется: размером мелющих тел, вязкостью диспергируемых суспензий и разностью между плотностью мелющих тел и суспензии.

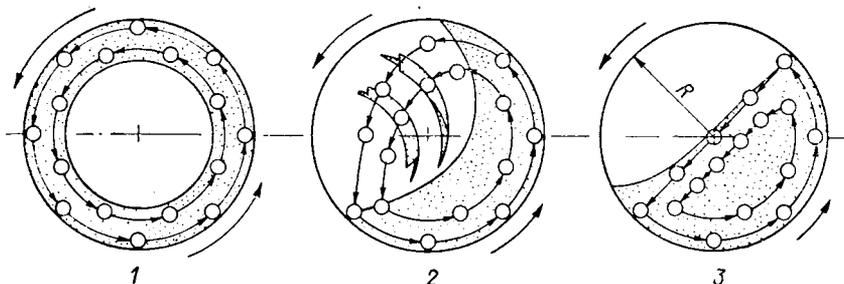


Рис. 3.4. Движение шаров в шаровой мельнице при различных скоростях вращения (n — об/мин):

1 — при $n > n_{кр}$ (центрифугирование); 2 — при $n = n_{кр}$ (катарактное); 3 — при $n < n_{кр}$ (лавиннообразное).

и относительным объемом загружаемой суспензии (пасты), ее составом, плотностью и вязкостью. Взаимосвязь между этими факторами обсуждается в работах [84—86]. Производительность мельниц определяется: размером мелющих тел, вязкостью диспергируемых суспензий и разностью между плотностью мелющих тел и суспензии.

С уменьшением размера шаров и увеличением вязкости суспензии быстро наступает предел, при котором перекачивание шаров прекращается. Для красителей, диспергируемых в водных средах, пользуются керамическими [53] или металлическими обрезиненными шарами.

Для достижения максимальной производительности шаровой мельницы мелющие тела должны иметь максимальную плотность и минимально допустимый размер; консистенция суспензии или пасты должна соответствовать размерам употребляемых шаров [2]; дисперсионная среда должна быть возможно менее вязкой; оптимальная угловая скорость n_0 должна составлять 60—65% от критической и быть равна $(37-3,3 R)/\sqrt{R}$, а критическая $n_c = 54,2/\sqrt{R}$ об/мин; шаровая загрузка должна составлять 40—50% от объема мельницы, что равно 27—30% абсолютного объема последней, так как она занимает ~40% межшарового пространства; соотношение суспензия/паста должно быть в пределах 2,0—2,5; объем пасты в этом случае составит 35—50% объема мельницы.

Производительность мельниц повышается с увеличением их диаметра; расход затрачиваемой энергии в мельницах большего диаметра компенсируется большей производительностью. В современных шаровых мельницах используются двигатели относительно небольшой мощности: 10 квт для мельницы диаметром 1,9 м, емкостью 4,4 м³ и весом ~12 т.

Шаровые мельницы находят широкое применение в лакокрасочной промышленности [88]. Например, время измельчения в мельнице объемом 1800 л при шаровой загрузке от 900 до 1100 л и суспензии 360—530 л составляет от 8 до 36 ч в зависимости от продукта и его назначения.

Преимущества шаровых мельниц: 1) не требуется предварительного приготовления суспензий перед загрузкой в мельницу; 2) отсутствуют потери вследствие испарения, улетучивания жидкости; 3) благодаря надежности, безопасности и простоте конструкции не требуется квалифицированного надзора за работой мельницы; 4) стоимость обслуживания очень мала; 5) в шаровых мельницах могут размалываться все виды кристаллов, за исключением очень вязких паст; 6) шаровые мельницы — стандартное оборудование, процесс измельчения хорошо моделируется в лабораторных мельницах. К недостаткам следует отнести: периодичность действия, некоторые неудобства при загрузке и выгрузке суспензии; низкий КПД, обусловленный тем, что мелющие тела выполняют полезную работу лишь в период их перекачивания.

В и б р а ц и о н н ы е мельницы [85, 89] (вибромельницы), мельницы, в которых лавинообразное движение шаров заменено встряхиванием, благодаря чему условия диспергирования близки к оптимальным. Вибромельницы горизонтального типа емкостью 200 л испытаны в производстве некоторых выпускных форм кубовых красителей на Рубежанском химкомбинате, однако они оказались непригодными для этой цели из-за загрязнения красителя намолотом железа, сильного шума, частых поломок, больших затрат электроэнергии и очень малой производительности.

Аттриторы представляют собой усовершенствованную конструкцию шаровых мельниц. Прототипом этого вида машин является аттритор Шегвари, предложенный в 1928 г. [91—93]. Перемешивание в нем осуществляется вертикальной мешалкой с 6 или более пальцами, закрепленными на валу мешалки под прямым углом. Благодаря перемешиванию шары находятся постоянно в контакте с частицами суспензии, т. е. непрерывно совершают полезную работу. Окружная скорость в аттриторах 3 м/с, а шаровой мельницы — 1,5 м/с. Дисперсность минеральных пигментов; получаемых в аттриторах, в два раза выше, чем в обычных мельницах, съем пасты с единицы объема почти в 30 раз больше, а расход электроэнергии значительно меньше [84]. Максимальная производительность достигается при равенстве объемов загружаемой пасты и межшарового пространства. Оптимальное время при непрерывном процессе составляет 2—5 мин. Аттриторы широко применяются в лакокрасочной промышленности. Есть сведения и об использовании их для диспергирования органических продуктов [29].

Песочные мельницы, в которых диспергирование осуществляется с помощью песка, впервые разработаны фирмой Дюпон в 1952 г. [87, 94—96]. Этот метод диспергирования отличается от измельчения в шаровых мельницах лишь сильно уменьшенным размером мелющих тел. Благодаря увеличению поверхности их контакта с частицами дисперсионной фазы и увеличению деформации сдвига суспензии, производительность песочных мельниц значительно выше, чем у других видов размольного оборудования первой группы. Они широко используются для диспергирования пигментов как в неводных средах при производстве лаков и красок [84, 85], так и в водных системах при получении дисперсных и кубовых красителей и органических пигментов [97—103]. Песочные мельницы

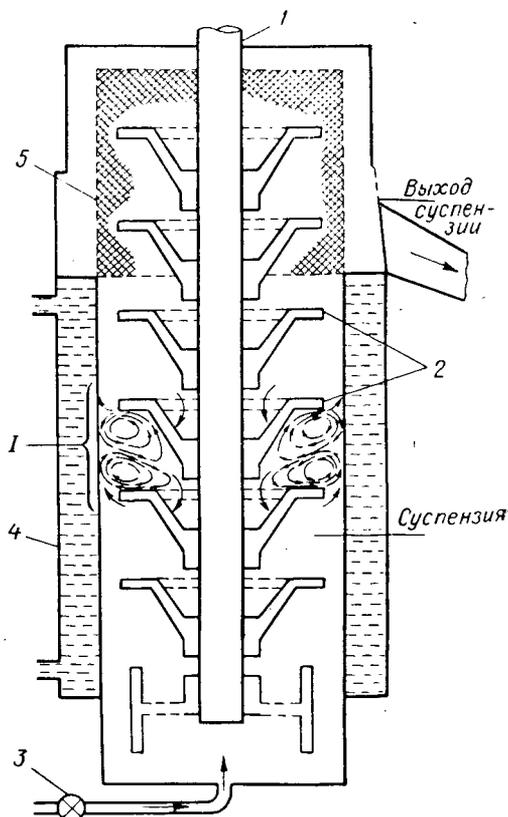


Рис. 3.5. Схема песочной мельницы:

1 — вал; 2 — диски; 3 — ввод суспензии; 4 — рубашка для охлаждения; 5 — отделительная сетка; 1 — схема движения мелющих тел с суспензией.

состоят из вертикального цилиндра — контейнера с рубашкой для охлаждения, который заполняется предварительно подготовленной пастой или суспензией и мелющими телами, приводимыми в движение быстро вращающейся дисковой мешалкой (окружная скорость 10 м/с), — привода и нагнетающего шестеренчатого насоса для подачи суспензии в нижней части контейнера; в верхней части предусмотрена сетка, которая задерживает песчинки, пропуская измельченные материалы (рис. 3.5).

Производительность мельницы емкостью от 13,5 до 135 л составляет от 45 до 1800 л/ч суспензии при скорости вращения мешалок от 2000 до 900 об/мин соответственно. При прохождении вверх через зону интенсивного перемешивания песка суспензия захватывается им и измельчается между песчинками благодаря сильным сдвиговым усилиям. При выходе из активной зоны она отделяется от мелющих тел на сетке и выходит из мельницы. Мелющие тела и суспензия, прилегающие к поверхности дисков, увлекаются ими и отбрасываются на стенки мельницы в турбулентном потоке. Максимальный эффект достигается между дисками и наружными их краями и внутренней поверхностью контейнера. Диспергирование проходит за счет центробежных сил песчинок, поэтому эти мельницы непригодны для измельчения очень твердых кристаллических продуктов.

Наилучшим из мелющих тел до сих пор считается оттавский песок с размерами 20—40 меш (номера сит 085—0355 по ГОСТ 2851—45, 3826—47, 3924—47, 3584—53). Для отделения мелющих тел необходимо применять тонкие сита с отверстиями в пределах 0,3—0,4 мм [10]. В отечественной практике пользуются волжским песком (ГОСТ 6139—52) с размерами 0,83 до 1,0 мм.

Кроме песка применяют керамические, фарфоровые, стеклянные (бисер) и стальные шарики. Оптимальное соотношение мелющих тел и суспензии составляет 1:1. При более высоком содержании песка возникает длительное течение, вся система скользит по поверхности дисков, расход энергии повышается, а производительность снижается. Уменьшение соотношения 1:1 приводит к резкому снижению эффективности мельниц. Мельница емкостью 50 л дает 140—560 л суспензии в час.

Преимущества и недостатки песочных мельниц. Незначительные затраты, малый расход энергии, малая производительная площадь, минимальные расходы на обслуживание, простота и безопасность оборудования — все это относится к преимуществам песочных мельниц. Кроме того, они не требуют специальной высокой квалификации операторов, можно регулировать выход суспензии. Рекомендуются для получения высокодисперсных суспензий пигментов. Удельный расход энергии при диспергировании одинаковых продуктов в 10 раз ниже, чем в шаровых мельницах, а затраты труда в два раза меньше.

К недостаткам песочных мельниц относится невозможность обрабатывать очень вязкие системы или неоднородные по дисперсности пасты, содержащие много твердых крупных частиц.

Т у р б и н н ы е мельницы [104] состоят из обычного аппарата

с рамной мешалкой объемом до 6 м³, в который погружают специальные турбинные мешалки; размеры последних должны соответствовать объему аппарата. Благодаря ротору-крыльчатке специальной конфигурации и статору с прорезями, в мешалках происходит интенсивное турбулентное перемешивание (со скоростью 5—20 м/с) водной суспензии красителя в тесном контакте с мелющими телами с размером зерен 0,1—1 мм из гидрофобных синтетических смол (при весовом отношении сухого красителя к последним 1 : 2—1,4) в присутствии диспергирующих агентов. Суспензии получают с величиной частиц 0,1—2,5 мкм [104]. После диспергирования мелющие тела отделяются от суспензии на специальных тончайших ситах. Кристаллы таких красителей, как Кубовый ярко-зеленый С, действуют как абразивы и сильно разрушают вследствие эрозии роторы и статоры мешалок. В ряде случаев получают порошки склонные к рекристаллизации в процессе хранения или коагуляции при крашении, особенно по высокотемпературным способам.

II группа. Эта группа включает коллоидные мельницы [90, 105—113] и некоторые типы вальцевых мельниц [114]. Диспергирование в этих машинах осуществляется за счет сдвиговых деформаций и ударов, претерпеваемых относительно тонкими слоями суспензий, проходящими между двумя поверхностями, из которых одна движется с большой угловой скоростью. Название коллоидные не соответствует возможностям оборудования данного типа, так как они не позволяют достигнуть коллоидных размеров частиц [3, 106]. Они бывают ударно-центробежные, виброкавитационные, дисковые, так называемые карборундовые [90].

Наиболее распространены в производстве выпускных форм мельницы первого типа, выпускаемые фирмой Дрейер-Голланд-Мартен (ГДР) модели 202, 805 и др. (рис. 3.6, а) [112, 113]. Они состоят из корпуса (статора), внутри которого вращается крестовина (ротор) с закрепленными на ней пальцами-ударниками. Суспензия с добавкой ПАВ предварительно подготовлена в другом виде оборудования, например в коленчатом смесителе. Благодаря быстрому вращению ротора (125 м/с) суспензия отстает от него и позади ударников по линии обтекания образует пространство, отделенное от основного объема жидкой пленкой, которая подвергается непрерывному разрыву за счет высокочастотного действия на нее частиц жидкости, отражаемых поверхностью ударников. Возникающие усилия невелики, но частота взаимодействия может приближаться к ультразвуковой. Благодаря возникновению турбулентности частицы красителей непрерывно соударяются и измельчаются. Эффективность этих мельниц при диспергировании высоковязких суспензий, в среде которых кавитация и гидравлический удар затруднены, весьма мала.

Коллоидная мельница 202 применяется в производстве паст; работает при 1200 об/мин, производительность ее 12—20 кг/ч (считая на суспензию). Модель 805 имеет скорость 3000 об/мин и производительность 60—100 кг/ч суспензии (или 12—20 кг/ч, считая на сухие вещества); расход энергии 1—2 квт·ч/кг тонкодисперсного красителя.

Виброкавитационные мельницы, применяемые в Англии и ФРГ для измельчения красителей, отличаются от описанных выше тем, что на внутренней поверхности статора и наружной поверхности ротора имеются цилиндрические канавки (рис. 3.6, б). Суспензия отбрасывается к периферии центробежной силой по каналам, образующимся при совмещении канавок. Измельчение происходит за счет гидравлических ударов большой частоты. К этому типу относится мельница МКИ-140.

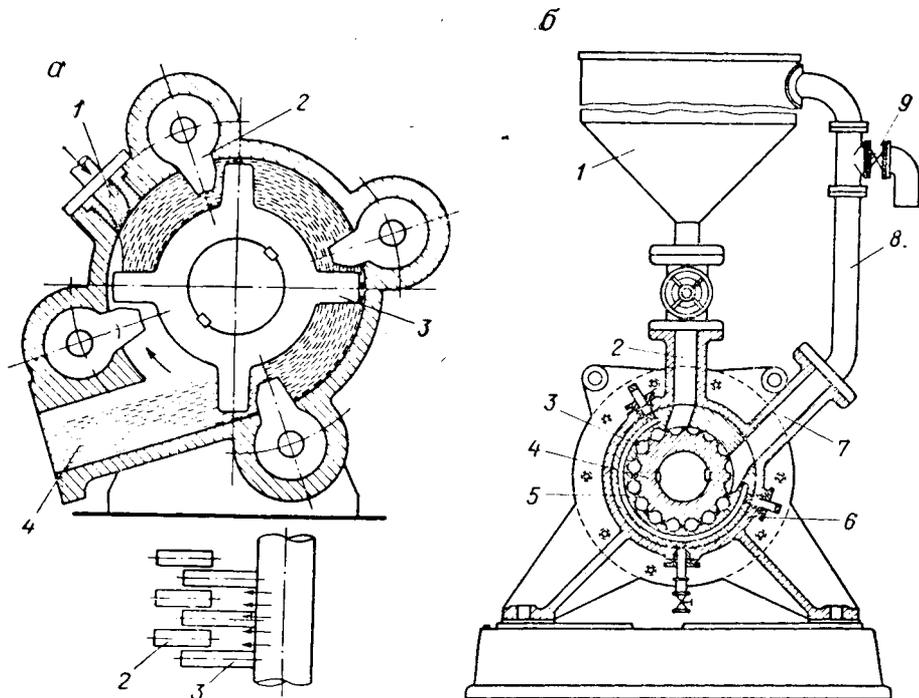


Рис. 3.6. Коллоидные мельницы:

а — ударно-центрифугальная, типа 805: 1 — ввод суспензии; 2 — отбойники; 3 — ударная крестовина; 4 — вывод суспензии.

б — виброкавитационная: 1 — напорный бак; 2 — штуцер для входа суспензии; 3 — зазор между статором и ротором; 4 — ротор; 5 — статор; 6 — охлаждение; 7 — штуцер для выхода суспензии; 8 — циркуляционная труба; 9 — кран для вывода суспензии

Дисковые и карборундовые мельницы оказались непригодными для диспергирования красителей.

Преимущества коллоидных мельниц: большая производительность, непрерывность процесса. Из недостатков наиболее важные — невозможность диспергирования крупнокристаллических твердых частиц и очень вязких систем; сильное пенообразование; перегрев суспензии.

III группа. В нее входят машины так называемого тяжелого типа: коленчатые смесители [3] общезвестного типа Вернер — Пфлейдерер, выпускаемые заводом «Тамбовхиммаш», Фастовским

заводом химического машиностроения; одночервячные экструзионные смесители, например фирмы Бусс (Швейцария), и двухчервячные экструзионные смесители [115] типа СНГ-100, а также валковые машины [116]. Они работают по принципу «тестосмещения» [4], при котором происходит взаимное истирание и разрушение частиц в процессе сдвигов вязкой, пластичной массы между лопастями. Способ известен под названием Knet verfahren (от нем. kneten — месить) или пластичного размола (от англ. Plastec milling), однако, по мнению автора, его правильнее назвать диспергированием или размолом в пластичном режиме.

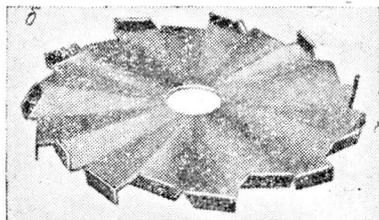
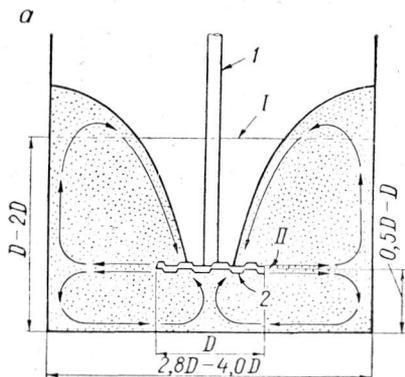


Рис. 3.7. Дисольвер (а) и диск-импеллер (б):

1 — вал; 2 — диск (б) I — начальный уровень суспензии; II — скорость 1200—1500 м/мин.

Измельчение в пластичном режиме находит применение в лакокрасочной и резиновой промышленности [118, 119].

Наиболее распространены смесители с Z- или Σ-образными лопастями, которые применяются с конца 20-х годов в производстве выпускных форм кубовых красителей [4, 120—123]. Необходимая дисперсность достигается при максимально возможной вязкости порядка 10^5 сП [125] массы, в которую добавляют связующие вещества, например декстрины [126]; если паста красителя достаточно вязкая и пластичная, измельчение происходит без связующих [121].

IV группа. К этой группе относятся различные дисольверы (рис. 3.7) — машины с высокоскоростными мешалками импеллерного типа [84, 85]. В цилиндрический контейнер с помощью подъемного механизма опускают вертикальный вал с насаженным на него импеллером — плоским металлическим диском с отогнутыми под определенным углом вверх и вниз поочередно зубцами, которые сообщают суспензии движение, направленное под углом $30—50^\circ$ к касательной диска. Диски изготавливаются плоскими и непрерывными. Около 75% кинетической энергии, развиваемой мешалкой, расходуется на периферии диска на расстоянии не более 5 см от зубца импеллера. Для получения удовлетворительного эффекта диспергирования окружная скорость должна быть 21—25 м/с. Центробежная сила, возникающая на зубцах при вращении диска, отбрасывает к стенке контейнера суспензию, которая при этом подвергается ударному

воздействию и действию сил сдвига. Чем больше скорость, с которой суспензия отбрасывается, тем интенсивнее и вероятнее разрушение рыхлых агломератов. Эффективность диспергирования определяется размером и углом наклона зубцов импеллера, а его угловая скорость обуславливается реологическими параметрами суспензии. Отношение диаметра D импеллера к диаметру контейнера должно составлять от 1 : 2 до 1 : 2,8; его глубина погружения должна быть равна от D до $2D$, а расстояние до днища аппарата $D/2 - D$.

Дисольверы эффективны для предварительной подготовки водных паст с добавкой ПАВ, например, перед диспергированием в песочной или бисерной мельницах или для разрушения крупных рыхлых агломератов. Установки с быстроходными мешалками выгодны для выпуска относительно малых партий и их смешения.

V группа. Отдельную группу составляют машины, в которых диспергирование происходит вследствие ударного действия частиц абразива [80] или самих частиц красителя в ультразвуковом поле [127], либо за счет мощных импульсов при электрогидравлическом эффекте [128]. Эти виды оборудования не нашли практического применения в промышленности красителей.

Для достижения максимальной эффективности и обеспечения однородности и высокой дисперсности частиц красителей конденсационные и диспергационные способы в ряде случаев совмещают. Так, рекомендуют проводить окисление лейкорастворов кубовых красителей одновременно с измельчением в мельнице [129] или с применением ультразвука [130], или диспергировать консистентные пасты красителей в присутствии минеральных и органических кислот [131] и т. п.

Для получения тонкодисперсных форм красителей пользуются, как правило, диспергационными способами; но лучше перерабатывать пигменты, полученные в достаточно тонкодисперсном состоянии и в соответствующей физической форме, еще на стадии их выделения одним из конденсационных способов.

3.3.2. Диспергирование красителей в адсорбционно-активных водных средах

Механизм и работа диспергирования. При диспергировании твердых тел в жидкой среде наблюдаются два противоположных процесса: уменьшение размеров частиц дисперсной фазы вследствие их разрушения внешней силой и процесс укрупнения тонкодисперсных частиц в результате самопроизвольных или вызываемых внешними силами явлений флокуляции, агломерации и агрегации [78, 132, 133]. В благоприятных условиях в присутствии дефлокулянтов, быстро адсорбирующихся на свежееобразованных поверхностях раздела фаз, процесс диспергирования превалирует над явлениями агрегации [33]. Акад. А. Ф. Иоффе установил, что при деформации твердого тела на его поверхности, особенно в слабых местах кристаллической решетки — дефектах структуры, образуются микротрещины, которые являются причиной резкого пони-

жения прочности твердых тел, по сравнению с теоретически рассчитанной. При сверхтонком измельчении скорость процесса замедляется по мере увеличения дисперсности (рис. 3.8). Это объясняется уменьшением числа микротрещин в частицах, а на поверхности кристаллов происходит упрочнение аморфизованного слоя, затрудняющее возникновение в частицах предельно напряженного состояния, за которым следует разрушение [78, 134, 135].

Работа A , затрачиваемая на разрушение и измельчение, в общем случае выражается суммой двух слагаемых:

$$A = \sigma \Delta S + K \Delta V \quad (3.4)$$

Первый член — энергия, расходуемая на образование новых поверхностей при разрушении твердого тела, — является произведением удельной поверхностной энергии σ и образующейся при этом поверхности ΔS .

Второй член — энергия деформации (где K — работа упругой и пластической деформации на единицу объема твердого тела, ΔV — часть объема, подвергшегося деформации) во много раз меньше первого члена, например, в случае сверхтонкого измельчения красителей, когда начальный размер частиц исходных пигментов не превышает 100—200 мкм, а конечный достигает долей микрона.

Образуемая поверхность ΔS очень велика, поэтому этим членом можно пренебречь, и расход энергии, затрачиваемой на измельчение, будет пропорционален образовавшейся в конечном счете поверхности, т. е. $A = \sigma S$.

Продифференцированная во времени эта зависимость дает уравнение

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{dA}{dt} \quad (3.2)$$

выражающее приближенную зависимость, так как в нем не учтены изменения свойств фаз при измельчении и под воздействием внешних факторов (температуры, давления и др.). Скорость измельчения dS/dt теоретически можно повысить путем увеличения мощности dA/dt , определяемой конструктивными особенностями оборудования. Практически это невозможно, так как коэффициент использования полезного размольного оборудования еще весьма

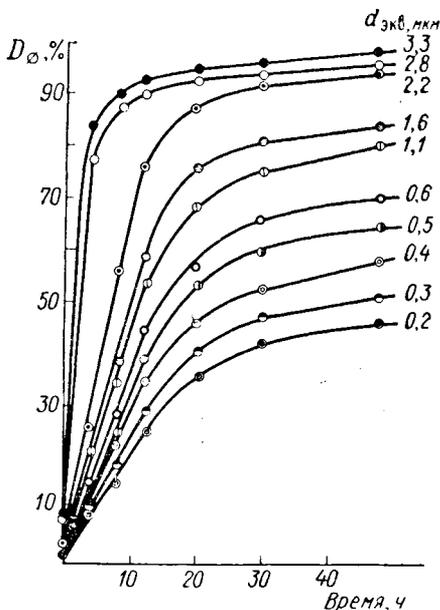


Рис. 3.8. Кинетика диспергирования 50%-ной суспензии Кубового ярко-зеленого С в шаровой мельнице в присутствии ДНФ (10%).

мал, а расход энергии огромный. Увеличение скорости возможно, если уменьшить величину σ путем использования поверхностно-активных веществ.

Роль ПАВ и эффект Ребиндера. О существенной роли ПАВ в диспергационных процессах, издавна получивших наибольшее распространение при измельчении твердых тел в жидкой среде, можно судить в общих чертах по известной термодинамической зависимости $\Gamma = S\sigma_{т/ж}$, из которой следует, что для образования в условиях равновесия (при постоянной температуре, давлении, составе системы и т. п.) новой поверхности S требуется понижение межповерхностного натяжения $\sigma_{т/ж}$ с целью сохранить постоянство общей свободной энергии системы Γ . При адсорбции ПАВ на поверхности твердого тела из внешней среды работа, необходимая для разрушения частиц,

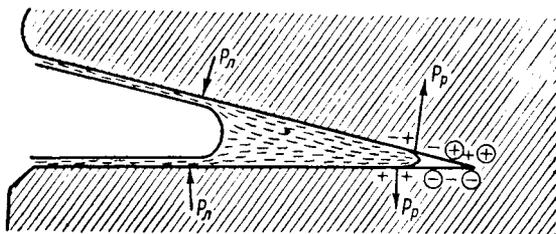


Рис. 3.9. Развитие микротрещин под влиянием расклинивающего действия адсорбционного слоя. Расклинивающее давление $P_{р}$; лапласово давление $P_{л}$; + — — электрические заряды; + — — заряды диполей.

должна понизиться. Механизм действия ПАВ получил объяснение в работах Ребиндера и его школы [78, 136—144].

Согласно современным представлениям о влиянии среды на механические свойства твердых тел, мономолекулярный слой ПАВ, адсорбированный на поверхности твердого тела в отсутствие какого-либо химического воздействия, уменьшает во много раз работу по преодолению молекулярных сил при образовании новых поверхностей. Это обусловлено двумерной миграцией молекул или ионов ПАВ в клиновидные микротрещины, статистически распределенные в объеме твердого тела обычно на расстояниях порядка 10^{-5} — 10^{-6} см одна от другой, т. е. один микродефект структуры встречается через 100—1000 правильных межмолекулярных расстояний.

Адсорбированный слой раствора ПАВ, достигая устья микротрещин, образует жидкий клин (рис. 3.9), который приводит к возникновению расклинивающего давления $P_{р}$, которое действует противоположно стягивающему действию вогнутого мениска жидкости $P_{л}$ и значительно больше последнего [145]. Наиболее эффективное действие ПАВ проявляется в результате расплывания кристаллических структур по слабым местам — дефектам структуры. Это

явление, обнаруженное впервые у металлов и минералов [134, 138, 139, 141], графита [144] и других систем [146], приводит к понижению упругости, прочности и твердости, благодаря чему увеличивается пластичность металлов и облегчается диспергирование твердых тел. Оно получило название адсорбционного понижения прочности или эффекта Ребиндера [146]. Диспергирование твердых тел в водной среде протекает эффективно только при условии, когда на границе раздела фаз обеспечивается смачиваемость частиц, понижается поверхностное натяжение жидкости и происходит адсорбционное понижение твердости кристаллов, приводящее к их разрушению с последующей дефлокуляцией мелких частиц.

Поверхностно-активные вещества не только определяют скорость восстановления и эффективность образования новых поверхностей в дисперсных системах, но и обеспечивают их агрегативную устойчивость [147].

В адсорбционно-активной среде ионогенные ПАВ повышают потенциал двойного электрического слоя и тем самым увеличивают силы отталкивания между частицами благодаря возникновению на их поверхности соответствующего заряда. Эти же вещества могут адсорбироваться на границе раздела, например, т/в таким образом, что их неполярные углеводородные цепи ориентируются в сторону жидкой фазы и, как следствие, происходит агрегация частиц. Те ПАВ, которые при малом содержании способствуют агрегации частиц в водных средах, часто действуют как дефлокулянты при более высокой концентрации. Считают, что это явление связано с образованием второго адсорбционного слоя, в котором полярные группы ориентируются в сторону водной фазы. Во избежание этого нежелательного явления обратной ориентации в водных суспензиях твердых тел в качестве дефлокулянтов применяют вещества, которые содержат несколько гидрофильных групп и в силу своего молекулярного строения менее склонны к обратной ориентации.

В дефлокуляции и стабилизации суспензий участвуют также и сольватные оболочки дисперсионной среды вокруг частиц. У ионогенных ПАВ гидратация частиц происходит за счет самих ионизирующихся групп ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $\equiv\text{N}^+$). Неионогенные ПАВ типа полигликолевых эфиров алкил $(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_x$ OH создают гидратные слои благодаря тому, что эти цепи, по крайней мере частично, ориентируются в сторону дисперсионной среды и образуют за счет водородных связей оболочки из молекул воды. Они препятствуют флокуляции частиц благодаря сопротивлению сдвигу и отсутствию заметного поверхностного натяжения на границе сольватного слоя и свободной среды и в связи с расклинивающим давлением.

Математическое описание процесса диспергирования в оборудовании периодического действия. Диспергирование полидисперсных исходных пигментов в водной среде является статическим процессом разрушения, в котором участвуют частицы разного размера и формы. В шаровой мельнице они подвергаются хаотическим и прерывистым механическим воздействиям, сильно изменяющимся и во времени

и по интенсивности. В любой взятый короткий отрезок времени одни частицы разрушаются, а другие — только деформируются. В технологии приготовления выпускных форм красителей максимально допустимый верхний предел размеров частиц предопределяется условиями их применения. Например, для порошковых форм кубовых красителей для суспензионного крашения он составляет 3 мкм, при этом основная масса частиц, т. е. ~ 90 вес. %, должна иметь меньшие размеры. Необходимость использования ПАВ должна рассматриваться с точки зрения экономической выгоды процесса диспергирования, иначе говоря, за приемлемое время необходимо исключить их суспензий частицы, выходящие по своим размерам за допустимый предел, так называемый остаток или over-size [83].

В простейшем случае можно принять, что в каждый данный момент скорость разрушения частиц определенного вида прямо пропорциональна числу частиц в системе и выразить уравнением

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (3.3)$$

где N — число частиц, присутствующих во времени t ;

k — коэффициент, характеризующий эффективность диспергирования.

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln N = \ln N_0 - kt \quad (3.4)$$

где N_0 — число частиц тех размеров, которые были во время, равное 0. Из уравнения (3.4) следует, что N является асимптотической функцией времени t и, чтобы довести N до 0, потребуется время t_{∞} . В практике нет необходимости в уменьшении N до 0, а только до такого предела, который можно назвать максимально допустимым значением N' (его размеры определяются назначением выпускной формы) и которое будет достигнуто во время t' . Оба значения связаны отношением:

$$t' = \frac{\ln N_0 - \ln N'}{k} \quad (3.5)$$

При введении ПАВ увеличивается частота разрушения частиц и величина коэффициента k станет больше. Время, необходимое для достижения такого состояния дисперсной фазы в суспензии, которое характеризуется величиной N' , соответственно уменьшается. Если начальное значение коэффициента эффективности процесса k было малым, а соответствующее его увеличение достаточно большим, то экономический эффект процесса может оказаться весьма значительным. Так, асимптотическое значение для величины N , при котором она становится уже заметно постоянной, может быть уменьшено в пределах близких к значениям N' , и тогда процесс становится технически выгодным.

С целью упрощения трактовки процесса предполагается, что величина k не изменяется при увеличении числа очень тонких частиц

во время диспергирования и что рассматриваемый вид частиц не образуется при разрушении еще больших частиц [132]. Таким образом, данная трактовка относится строго к конечной стадии процесса, когда речь идет об устранении тех частиц, размеры которых выходят за допустимый верхний предел. Измельчение в оборудовании периодического действия, например в шаровых мельницах (т. е. без отбора тонкой фракции), может быть описано уравнением первого порядка [143]. Агрегацией частиц, протекающей при этом одновременно с их разрушением и измельчением [132, 138], можно пренебречь [143, 148]. Между тем влияние агрегации при измельчении красителей весьма существенно (см. рис. 3.8). Учитывая ее наличие и полагая, что скорость размола в шаровой мельнице снижается по мере уменьшения размеров частиц, а скорость агрегации при этом возрастает, уменьшение относительного веса частиц с размером меньше $d_{ЭКВ}$ за счет агрегации должно быть пропорционально весу. Исходя из этих соображений, получено дифференциальное уравнение [17, 149]:

$$\frac{dD_{\varnothing}}{d\tau} = k_1 d_{ЭКВ}^{\beta'} \left(1 - \frac{D_{\varnothing}}{100}\right) - \frac{k_2}{d_{ЭКВ}^{\beta''}} \cdot \frac{D_{\varnothing}}{100} \quad (3.6)$$

где k_1 — коэффициент скорости диспергирования; k_2 — коэффициент скорости агрегации ($k_2/k_1 = \alpha$). Это уравнение отличается от предложенного ранее [143], а также и от уравнения Пападакиса [133] тем, что в нем учитывается процесс агрегации частиц. Поскольку неизвестно, каким образом размеры и форма частиц разных красителей могут влиять на процесс измельчения, их диаметр взят в самом общем виде в какой-то степени $\beta = \beta' + \beta''$, где β' и β'' — постоянные коэффициенты.

Приведя это уравнение к нормальному для линейного дифференциального уравнения виду

$$\frac{dD_{\varnothing}}{d\tau} + (k_1 d_{ЭКВ}^{\beta'} + k_2) D_{\varnothing} = k_1 d_{ЭКВ}^{\beta'} \quad (3.7)$$

и решая его, получают значение D_{\varnothing} (в %):

$$D_{\varnothing} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{d_{ЭКВ}^{\beta}}} \left[1 - e^{-k_1 \left(d_{ЭКВ}^{\beta'} + \frac{d}{d_{ЭКВ}^{\beta'}} \right) \tau} \right] \cdot 100 \quad (3.8)$$

Это общее выражение описывает динамику изменения дисперсности в процессе диспергирования. Как частный случай из него можно получить уравнение, описывающее зависимость показателя дисперсности D_{\varnothing} от величины $d_{ЭКВ}$ после длительного измельчения, когда величина D_{\varnothing} становится const. При длительном измельчении ($\tau = \infty$)

$$D_{\varnothing} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{d_{ЭКВ}^{\beta}}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Распределение множества частиц в зависимости от их размера подчиняется нормальному закону распределения Гаусса.

Обозначив $x = \ln d_{\text{экв}} - \ln d_{\text{экв. ср. г}}$ (где $d_{\text{экв. ср. г}}$ — средний геометрический эквивалентный диаметр частиц для зависимости установившегося значения D_{\varnothing} (в %), найдем уравнение:

$$D_{\varnothing} = \frac{h}{\sqrt{x}} \int_{-\infty}^y e^{-h^2 y^2} dy \cdot 100 \quad (3.10)$$

где $y = x - \frac{3}{2h^2}$; h — мера точности.

Уравнение (3.10) отражает истинный характер распределения частиц. Полученное из упрощенного рассмотрения кинетики диспергирования уравнение (3.9) описывает кривую, в общих чертах сходную с кривой, описываемой этим уравнением. Пользование последним затруднительно из-за необходимости приближительно производить интегрирование. Поэтому в дальнейшем пользовались уравнением (3.9), которое более просто и удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными в динамике и в установившемся режиме диспергирования суспензий красителей (см. рис. 3.8). Входящий в уравнение (3.9) коэффициент β выполняет роль величины, обратной мере точности.

Пользуясь уравнением (3.10), можно с достаточной точностью (не превышающей 10%) рассчитать кривую распределения частиц красителей по размерам при условии их длительного диспергирования.

При получении выпускных форм природа дисперсной фазы и дисперсионной среды заранее predeterminedены и технология сводится к выбору наиболее эффективного вида оборудования, правильному построению режима диспергирования и рациональному применению ПАВ и вспомогательных веществ. Суспензии требуют стабилизации, особенно, когда они являются конечными товарными продуктами, такими, как пасты для печати или для крашения. В суспензиях, в частности концентрированных, проявляются структурно-механические свойства. Наконец, необходимо, чтобы технология диспергирования была производительной и экономичной.

Особенности диспергирования красителей в различных видах размольного оборудования. Эффективность диспергирования красителей в водных средах зависит от начальных размеров, формы и морфологических особенностей исходных пигментов, активности дисперсионной среды, реологических свойств диспергируемой системы, типа применяемого оборудования и других факторов, изучению которых стали уделять внимание лишь в последнее время [17, 19, 28—32, 79, 80, 150, 151]. Сухой размол готовых товарных форм красителей описан рядом авторов [52, 76, 77, 90]. Далее рассматриваются процессы мокрого диспергирования в различных видах размольного оборудования, применяемого в производстве выпускных форм органических красителей.

Диспергирование мелющими телами в оборудовании I-й группы. Интенсивность диспергирования, например, Кубового ярко-зеленого С в шаровой мельнице увеличивается в присутствии ДНФ от 0,5 до 5 вес. % от сухого красителя, достигая максимального значения при 10 вес. %, практически не изменяясь при 20—30 вес. % [30]. Увеличение концентрации ДНФ до 50% приводит к противоположному эффекту в связи с повышением вязкости и структурированием системы, что препятствует движению шаров и замедляет процесс измельчения. Основываясь на результатах диспергирования красителей в присутствии 50—175 вес. % ДНФ (от сухого пигмента),

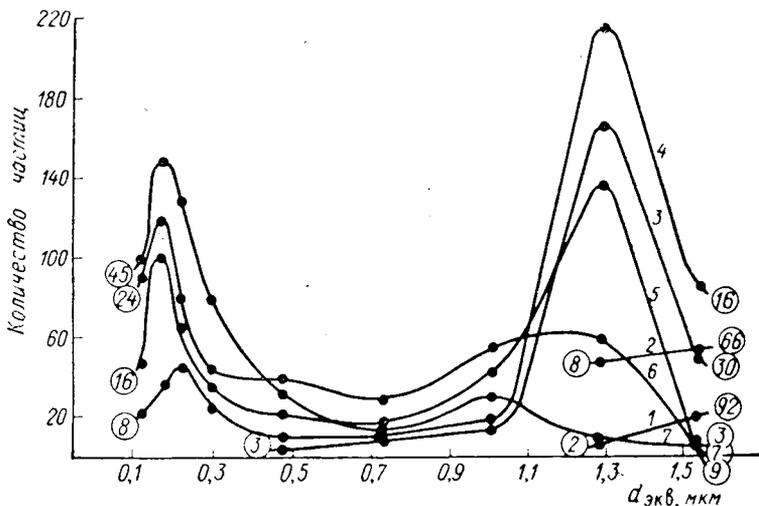


Рис. 3.10. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам или диспергирования. (Цифры в кружках — содержание частиц за пределами диапазона измерений, в %):

1 — исходная суспензия; 2 — после 15 мин; 3 — после 2 ч; 4 — после 4 ч; 5 — после 8 ч; 6 — после 12 ч; 7 — после 48 ч.

некоторые авторы [29] делают вывод о том, что интенсивность диспергирования в о о б щ е не зависит от количества добавляемого ПАВ, так как действие ДНФ проявляется лишь при 10—20 вес. %.

Определение величины адсорбции ДНФ из водных растворов на поверхности кристаллов представляет значительные экспериментальные трудности. Сложным аналитическим приемом удалось определить [19] количество натриевой соли динaftилметандисульфокислоты (соответствующего ДНФ) в растворе после его адсорбции кристаллами Кубового ярко-зеленого С и установить, что величина поверхностного натяжения соответствует адсорбции $2,8 \cdot 10^{-5}$ эквивалента ДНФ на 1 г адсорбента. Для образования мономолекулярного слоя на поверхности высокодисперсных частиц этого красителя необходимо не менее чем 5 вес. % ДНФ. Для успешного измельчения красителя концентрация ДНФ должна быть значительно выше, чем для образования мономолекулярного слоя; 10 вес. % ДНФ с

содержанием 84,5 вес. % активного вещества обеспечивают образование его мономолекулярного слоя при равновесной адсорбции на частицах, 95 вес. % которых меньше 3 мкм.

Электрофоретическим и фотометрическим методами доказано [32], что минимально необходимое количество ДНФ в суспензиях составляет для ряда красителей и пигментов 5—15 вес. %. При данной концентрации величина адсорбции не зависит от содержания ДНФ в растворе, хотя оно уменьшается в процессе измельчения, поскольку удельная поверхность частиц увеличивается. Диспергирование при оптимальной концентрации ДНФ (т. е. 10 вес. % от красителя) протекает наиболее интенсивно в первой фазе — до 20 ч (см. рис. 3.8).

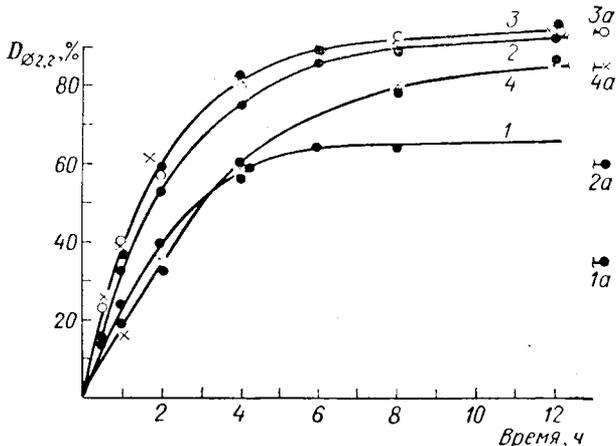


Рис. 3.11. Кинетика диспергирования Кубового ярко-зеленого С в песочной мельнице.

Влияние концентрации ДНФ: 1 — без ДНФ; 2 — 0,5%; 3 — 5, 10 и 20%; 4 — 30 и 50%; 1а, 2а, 3а, 4а — содержание частиц $D_{\varnothing 2,2}$ после 24 ч стояния.

Крупные частицы разрушаются быстрее, чем мелкие: после 20 ч измельчение частиц $\varnothing > 3$ мкм практически завершается, а для частиц $\varnothing < 0,5$ мкм оно заканчивается только через 50 ч.

Процесс диспергирования характеризуется и изменениями хода дифференциальных кривых распределения частиц по размерам (рис. 3.10). Максимум в зоне $r_{\text{ЭКВ}} = 1,3$ мкм сначала растет по мере увеличения продолжительности процесса (кривые 3, 4), а затем уменьшается (кривая 5), сдвигаясь в зону более тонких частиц. В зоне, где $r_{\text{ЭКВ}} = 0,2$ мкм, максимум появляется после 4 ч размола и возрастает с одновременным уменьшением максимума в зоне более грубых частиц. Максимум грубой фракции находится в зоне $r_{\text{ЭКВ}} = 1,1 \div 1,3$ мкм, а максимум тонкой — в зоне $r_{\text{ЭКВ}} = 0,1 \div 0,2$ мкм.

Линейные размеры частиц в измеряемом диапазоне уменьшаются примерно в 8—10 раз. При диспергировании этого же красителя в песочной мельнице максимальная интенсивность достигается при 5% ДНФ.

Особенность диспергирования в шаровых мельницах состоит в том, что в данный момент времени измельчаются частицы, попавшие между столкнувшимися массивными шарами (см. рис. 3.3 и рис. 3.4); в суспензии, находящейся в межшаровом пространстве, возникают давления, способствующие сближению и агрегации частиц.

В песочной мельнице происходит истирание частиц большим числом относительно малых и легких мелющих тел, что должно препятствовать вторичной агрегации частиц. Поэтому скорость диспергирования красителя в песочной мельнице значительно выше, чем в шаровой, даже в тех случаях, когда процесс идет в отсутствие ДНФ или при его малой концентрации (рис. 3.11, кривые 1, 2). Это связано с адсорбционным понижением прочности, зависящим не только от концентрации и активности ПАВ, но и от условий напряженного состояния измельчаемых кристаллов красителя. По истечении некоторого времени отсутствие диспергирующего агента или его недостаток проявляется в том, что частицы агрегируют, следовательно, ДНФ играет роль и стабилизатора-дефлокулянта суспензии.

Оптимальная концентрация для других агентов (ДНФ, ДСС, ЛСН, препаратов ОП-10, ОС-20, олеата натрия) также находится в пределах 10—20 вес. % от красителя [17]. В процессе диспергирования имеет место некоторый предел концентрационного насыщения поверхности частиц диспергаторами, выше которого их влияние на повышение дисперсности перестает сказываться, что свидетельствует об адсорбционном характере взаимодействия красителя с участвующим в процессе ПАВ, т. е. о проявлении эффекта Ребиндера [17].

По степени эффективности ПАВ распределяются в таком порядке: диспергатор НФ, лигносульфонат натрия, диспергатор СС, препараты ОП-10 и ОС-20, олеат натрия. У перечисленных веществ поверхностная активность на границе раздела вода/воздух возрастает в порядке обратном их диспергирующему действию на границе т/ж (краситель/вода).

В ряду ДНФ → олеат натрия способность к адсорбции на гидрофобных поверхностях в системе гидрофобный краситель — вода уменьшается и возрастает способность к адсорбции на гидрофильных поверхностях. Олеат натрия эффективно понижает прочность при диспергировании гидрофильных твердых тел — кварца, кальцита и др. [141].

Добавка к ДНФ препарата ОП-10 не только не повышает интенсивность диспергирования, а в большинстве случаев даже уменьшает ее. Это происходит вследствие поверхностной активности среды (σ для 10%-ного раствора ДНФ с добавкой 0,2% препарата ОП-10 достигает уже 40—45 дин/см) и обильного образования пены. Подобные ПАВ склонны к пенообразованию и в данных условиях на границе раздела краситель/жидкость образуют эластичные пленки, препятствующие нормальной работе мелющих тел и действию дефлокулянтов. Это ограничивает возможность их применения при диспергировании красителей, особенно в песочных и коллоидных мельницах.

Вода, являясь полярной жидкостью, играет роль понизителя прочности при измельчении твердых тел [138]. Диспергирование красителей в водной среде без каких-либо добавок протекает значительно эффективнее, чем при сухом помоле. Если же краситель измельчать в чистой воде, а затем ввести диспергирующий агент, то за короткое время происходит скачкообразное повышение содержания фракции тонких частиц, например \varnothing меньше 2,2 мкм. Промежуток времени после добавки ПАВ до возникновения этого резкого понижения дисперсности суспензии — скачка дезагрегации, выражаемого величиной $D_{с22}$

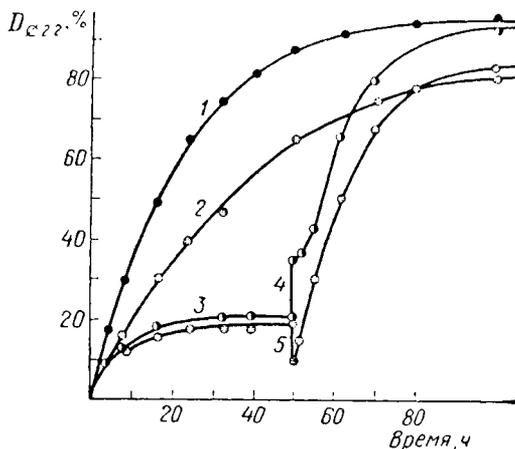


Рис. 3.12. «Скачки дезагрегации» (повышение $D_{с2,2}$ в %) в процессе диспергирования 50%-ной суспензии Кубового ярко-зеленого С в шаровой мельнице под влиянием ПАВ:

1 — 10% ДНФ; 2 — 10% олеата натрия; 3 — в воде; 4 — в воде +10% ДНФ; 5 — в воде +10% олеата натрия.

пости суспензии вследствие возможного возникновения так называемой обратной ориентации. В дальнейшем образуется второй слой, уже обращенный полярными группами к воде, что приводит к дефлокуляции образовавшихся агломератов. Скачки дезагрегации большой величины наблюдались при диспергировании азокрасителей [29].

Сравнение кинетики диспергирования при постоянном содержании ДНФ с картиной процесса, протекающего при все возрастающем его содержании за счет добавления небольших порций (по 0,5—1,0%), показывает, что при такой ступенчатой дезагрегации (рис. 3.13) конечный результат диспергирования такой же, как и при постоянном содержании ДНФ (20%). Это согласуется с положением об адсорбционном понижении прочности твердых тел при их измельчении в присутствии ПАВ.

По величине скачков дезагрегации и по их эффективности при

измельчении диспергирующие агенты располагаются в порядке убывания величины в ряд: ДНФ → ЛСН → ДСС → ОП-10 → ОС-20 → олеат натрия.

Для одних и тех же диспергирующих агентов и красителей эта величина зависит от типа размольного оборудования. Так, величина скачка дезагрегации ΔD_{Σ} при диспергировании кристаллов Кубового ярко-оранжевого КХ, имеющих выраженную игольчатую форму, в песочной мельнице больше, чем в шаровой, и составляет 20% для ДНФ, а в пластичном режиме достигает 60%.

При диспергировании красителей важно контролировать реологические параметры их водных суспензий.

Большая роль принадлежит вязкости: при прочих равных условиях, чем выше вязкость суспензий, тем интенсивнее измельчаются частицы. При измельчении в шаровой мельнице в растворе ДНФ Кубового ярко-зеленого Ж, склонного к структурообразованию в пастах, обнаружено [109] возникновение и развитие тиксотропной структуры. Для ее характеристики пользовались методом петли гистерезиса, что позволяло определить меру тиксотропности [102], т. е. отношение величины вязкости, соответствующей началу разрушения структуры, к величине вязкости, соответствующей состоянию равновесия, в которое испытываемая система приходила после разрушения структуры. Площадь петли гистерезиса (рис. 3.14), характеризующая тиксотропное структурирование суспензии, увеличивается по мере диспергирования красителя. Мера тиксотропности суспензии после 20 мин, 8, 20 и 32 ч измельчения составляла соответственно 1,2; 2,0; 3,0 и 3,6, т. е. она возрастала со временем в соотношении 1; 1,6; 2,5; 3,0. Содержание тонкой фракции частиц красителя менее 3 мкм составляло соответственно 40,6; 72,0; 83,7 и 91% от общей массы дисперсной фазы. Таким образом, содержание частиц тонкой фракции в процессе измельчения возрастало в соотношении 1 : 1,8 : 2,1 : 2,3.

Возникновение тиксотропных структур свойственно системам с анизометрическими частицами. Исходные крупные кристаллы Кубового ярко-зеленого Ж имеют дефекты структуры, располагающиеся по плоскостям спайности. В процессе диспергирования они служат началом развития новых поверхностей с адсорбционно-активной средой (ДНФ).

Связь между структурно-механическими свойствами суспензий и эффективностью диспергирования показана на рис. 3.15 и 3.16.

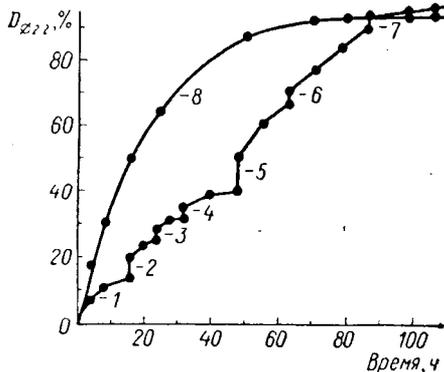


Рис. 3.13. Ступенчатая дезагрегация в присутствии ДНФ.

Добавки: 1 — в воде без добавок; 2 — добавки ДНФ 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2%; 5 — 5%; 6 — 10%; 7 — 20%; 8 — 40% ДНФ.

По мере увеличения дисперсности величина предельного напряжения сдвига P_{k2} системы увеличивается. В начале размола повышение P_k происходит линейно, затем кривая приобретает вид обычной изотермы. На последней стадии размола величина предельного напря-

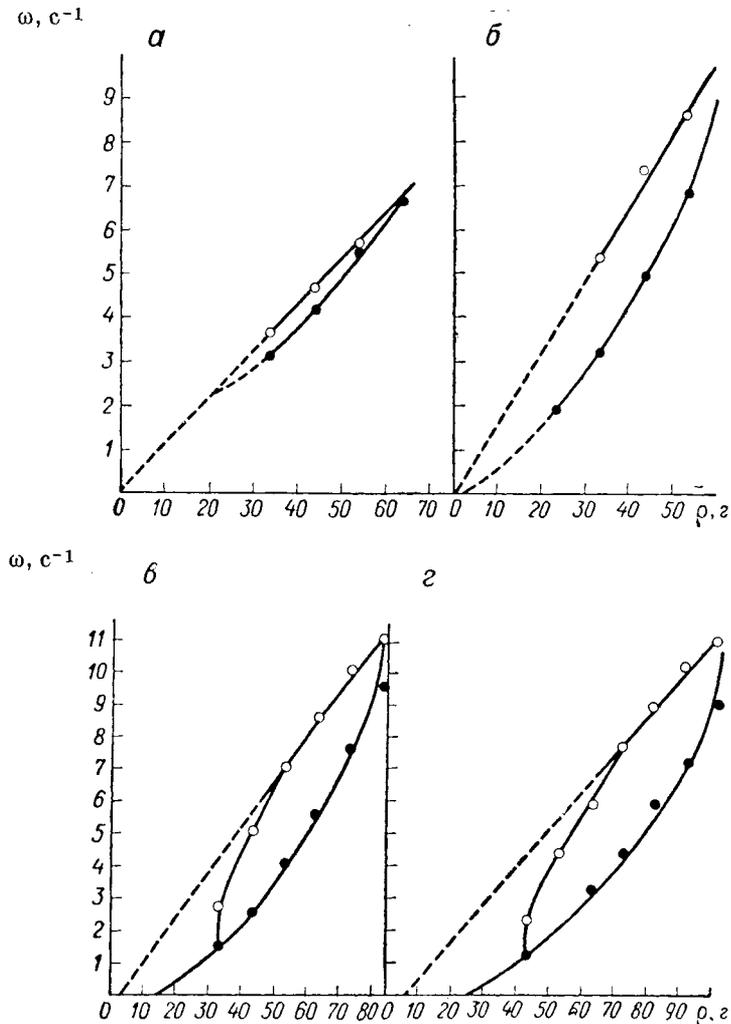


Рис. 3.14. Тиксотропное структурирование суспензии Кубового ярко-зеленого Ж в процессе диспергирования в шаровой мельнице (кривые ω — ρ) после 20 мин (а); после 8 ч (б); после 20 ч (в); после 32 ч (г).

жения сдвига почти удваивается за счет повышения содержания очень тонких частиц, хотя суммарное содержание частиц диаметром менее 2,8 мкм повышается незначительно. С увеличением дисперсности частиц красителя структурообразование может достигнуть такой степени, что энергия перекачивания шаров станет недоста-

точной для разрушения и перемешивания тиксотропной массы. Движение шаров постепенно замедлится, эффективная межшаровая загрузка уменьшится и процесс структурирования начнет преобладать над процессом разрушения структуры. В предельном случае шары полностью увязнут в массе и диспергирование прекратится. Продолжать размол можно, только разбавив массу водой (см. рис. 3.15 и 3.16).

Для получения тонкодисперсных частиц пользуются телами с малым радиусом кривизны. Так, продолжительность измельчения 50%-ной суспензии Кубового ярко-зеленого С в шаровой мельнице диаметром 1 м шарами диаметром 9—12 мм, поверхность которых в 2,8 раза больше поверхности шаров диаметром 19—20 мм, сократилась более чем в 2,5 раза. Дальнейшее уменьшение диаметров шаров привело бы к еще большему увеличению поверхности, но одновременно и к понижению кинетической энергии падения шара в связи с уменьшением веса.

Из данных табл. 3.2 следует, что продолжительность диспергирования при одинаковой шаровой загрузке сильно зависит от материала и плотности применяемых неметаллических шаров.

Явление структурообразования в процессе размола характерно, но в меньшей степени и для красителей, содержащих большое количество крупных агрегатов, таких, как Кубовый ярко-голубой З и Тиоиндиго красно-коричневый Ж. Диспергирование красителей, склонных к структурообразованию, в песочной мельнице вызывает затруднение, однако происходит более эффективно, чем в шаровой, благодаря большой скорости движения мельющих тел и большой частоте их столкновений с частицами красителя.

Таким образом, диспергирование красителей, склонных к структурообразованию, является неэффективным или мало эффективным в шаровой и песочных мельницах.

Подобно тому, что происходит при измельчении графита, кристаллы Кубового ярко-зеленого Ж, Кубового ярко-оранжевого КХ, Дисперсного желтого 63 и др. ($U/d = 8 \div 30$) в процессе диспергирования в шаровых и песочных мельницах разрушаются соответственно резкой анизотропии сил связи в разных кристаллических

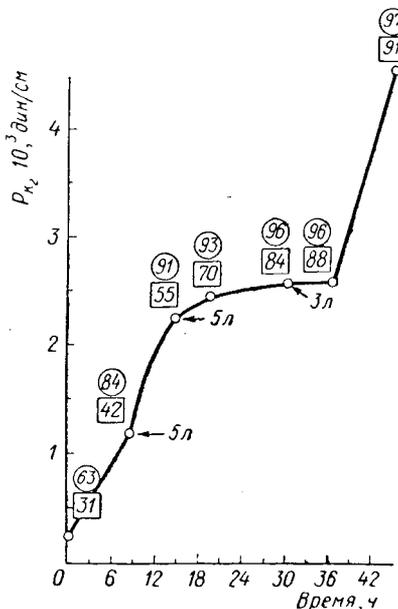


Рис. 3.15. Зависимость предельного напряжения сдвига от продолжительности диспергирования 50%-ной суспензии Кубового ярко-зеленого С в присутствии ДНФ в шаровой мельнице (емкость 400 л, содержание частиц в %: $\circ - d_{э\text{кв}} \leq 2,8 \text{ мкм}$; $\square - d_{э\text{кв}} \leq 2,4 \text{ мкм}$; \leftarrow добавлено воды).

Таблица 3.2

Зависимость времени размола от типа мелющих тел

Шаровая загрузка 30% от объема мельницы; загрузка суспензии 36 и 39% соответственно; содержание ДНФ 20%.

Тип мелющих тел	Время размола, ч	D ₉₀ , %	Дисперсный состав * при микроскопировании (×600), мкм		
			1	2	3
<i>Кубовый ярко-зеленый С — 46%</i>					
Стальные, диаметр 9—12 мм (плотность 7,8)	48	86,0	1—2	4	10
Ситалловые ГИС, диаметр 19—20 мм (плотность 2,5)	78	88,8	1—2	4	—
Стеклоянные, диаметр 16—20 мм	78	88,8	0,5—1,5	3—5	—
<i>Кубовый темно-синий О — 47%</i>					
Стальные, диаметр 9—12 мм	39	89,0	2	4	10
Ситалловые, диаметр 19—20 мм	66	85,6	1—2	4	—
Стеклоянные, диаметр 19—20 мм	66	85,2	2	3—4	—

* 1 — Основная масса частиц; 2 — встречаются в поле зрения; 3 — отдельные агрегаты.

направлениях. Деформация и разрушение облегчается вдоль плоскости спайности в тончайших поверхностных слоях в результате того, что напряжения превышают предел их прочности. Это приводит

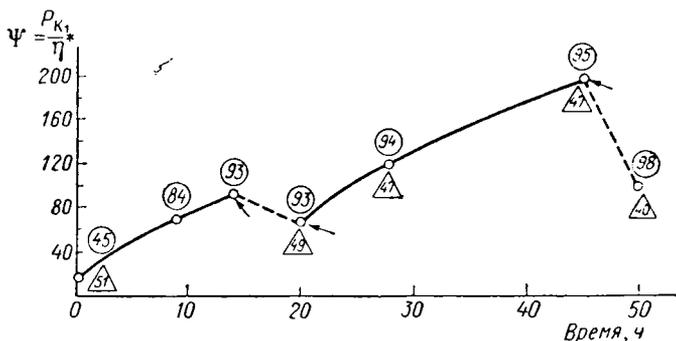


Рис. 3.16. Изменения пластичности суспензии Кубового ярко-зеленого С в процессе диспергирования (содержание в %: ○ — $d_{90} \leq 2,8$ мкм; △ — красителя; ← добавлено воды).

к отщеплению тончайших плоских кристаллов, которые ориентируются преимущественно параллельно, что затрудняет возникновение напряженного состояния во всем объеме диспергируемых частиц. Примером такого поведения может служить дисперсный желтый 63 (3-метоксibenзантрон), выделенный из метапола, который при длительном измельчении в шаровой мельнице в присутствии ДНФ образует иглы длиной до 100 мкм и толщиной порядка 0,5—1 мкм, очень гибкие и образующие нитевидные клубки, не поддающиеся

дальнейшему разрушению. Поэтому необходимо изменить его кристаллическую структуру конденсационным способом путем пересадки из серной кислоты.

Диспергирование в оборудовании II группы. Быстроходные коллоидные мельницы марок 202 и 805 используются для диспергирования кубовых красителей [90]. Суспензия красителя, предварительно смешанная с диспергирующим агентом, например ДНФ [112, 113], подается из напорного аппарата в сборник, снабженный мешалкой. Из сборника она перекачивается в напорный аппарат и т. п. Количество циклов, необходимое для достижения требуемой дисперсности, устанавливается экспериментально для каждого красителя (8—10 и более). Этот способ позволяет получать более 90% частиц размером < 2 мкм [77, 90], но он менее производителен, чем измельчение в песочных мельницах.

Коллоидные мельницы могут использоваться при получении выпускных форм, для которых не требуется такая высокая дисперсность, как для марок Д (пасты для печати, пасты для крашения).

В процессе диспергирования в коллоидной мельнице М-202 15%-ная водно-глицериновая паста Кубового красно-коричневого 4ЖМ, содержащая 10 вес.% ДНФ (от пигмента), из очень грубодисперсной вязкой (3,8П), но неструктурированной становится структурированной по мере повышения дисперсности, о чем свидетельствует повышение пластичности ϕ после каждого цикла (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Влияние диспергирования на пластичность пасты

Число циклов * диспергирования	P_{k1} , дин/см ²	P_{k2} , дин/см ³	η' , П	$\psi = \frac{P_{k1}}{\eta'}$
До диспергирования . . .	—	—	3,80	—
После цикла				
I-го	30	30	0,36	83
II-го	50	140	0,36	138
III-го	50	170	0,35	140
IV-го	140	190	0,40	350

* Цикл — время, необходимое для прохождения (в данном случае 600 л) пасты через мельницу.

Диспергирование в пластичном режиме. Диспергирование красителей в так называемом пластичном режиме в колленчатых смесителях издавна используется при получении выпускных форм [1—3, 120]. Распространено мнение, что данный тип оборудования способен выполнять лишь роль пастосмесителя [76, 77]. Изучение кинетики этого процесса на примере органических красителей (крайне мало освещенного в литературе) позволило установить ряд

закономерностей в отношении влияния формы частиц на эффективность диспергирования и показать возможность получения дисперсных систем с субмикроскопическими (коллоидными) размерами [17, 31, 150]. В качестве диспергирующих агентов для этой цели применяют соли лигносульфоновых кислот [123], оксиэтилированные неионогенные препараты [124], продукты аналогичные ДНФ [13]. Наиболее высокую дисперсность получают при обработке масс максимально возможной вязкости, достигающей значения 10^6 сП [125]. Для повышения вязкости и придания пластичности применяют связующие вещества [121, 126]; если же масса достаточно

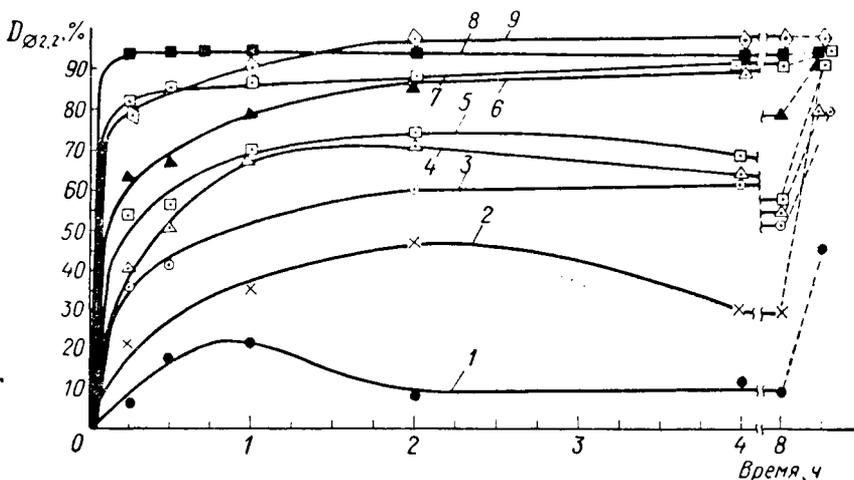


Рис. 3.17. Кинетика диспергирования Кубового ярко-оранжевого КХ в пластичном режиме:

1 — без добавок; 2 — 30% декстрина; 3 — 0,5% ДНФ; 4 — 1% ДНФ; 5 — 2% ДНФ; 6 — 5% ДНФ; 7 — 10% ДНФ; 8 — 20% ДНФ; 9 — 30%; --- скачок после добавки 10% ДНФ.

консистентна, то диспергирование проводят без добавления связующих [95]. Так, процесс диспергирования Кубового ярко-оранжевого КХ в виде водной пасты без добавок (рис. 3.17) протекает медленно, показатель дисперсности вначале повышается до 20%, а затем снижается вследствие агрегации частиц.

Добавка ДНФ (0,5%) резко увеличивает интенсивность размола, но через некоторое время наступает агрегация, которая прекращается при содержании ДНФ 10% и более. В процессе диспергирования общая поверхность частиц сильно растет. Для обеспечения их агрегативной устойчивости необходима добавка ПАВ, которое адсорбируется на поверхности частиц. В этот момент слой ПАВ близок к мономолекулярному. Если количество ПАВ недостаточно, начинается процесс агрегации, который длится до тех пор, пока общая поверхность твердой фазы не будет близка к площади мономолекулярного слоя ПАВ. В условиях пластичного режима агрегация менее выражена, так как большая вязкость массы препятствует

самопроизвольному сближению частиц и агрегация заканчивается лишь после переменывания диспергированной массы с ПАВ, взятым в недостаточном количестве. Количество ДНФ, соответствующее

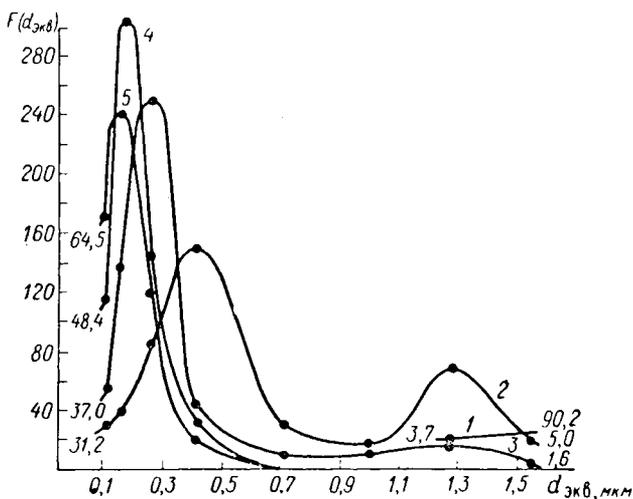


Рис. 3.18. Дифференциальные кривые распределения частиц красителя Кубового ярко-оранжевого КХ (измельчение в пластичном режиме в присутствии 30% ДНФ):

1 — исходный; 2 — 30 мин; 3 — 1 ч; 4 — 2 ч; 5 — 8 ч.

○ — содержание (в вес. %) частиц за пределами измеряемого диапазона размеров.

10%-ной концентрации, достаточно для образования монослоя, который препятствует агрегации частиц [103]. Максимальная дисперсность достигается при концентрации ДНФ 20–30%, так как

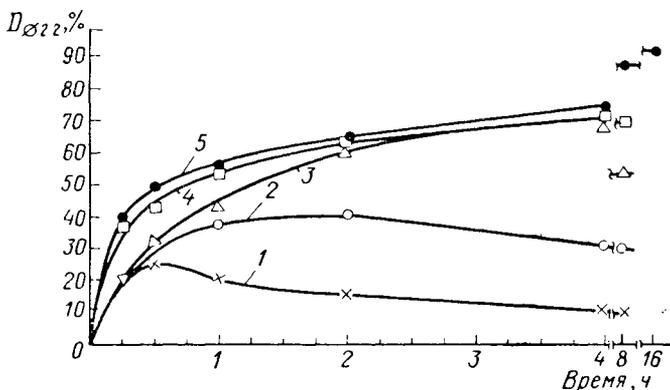


Рис. 3.19. Кинетика диспергирования Кубового ярко-зеленого Ж в пластичном режиме:

1 — 2% ДНФ; 2 — 5% ДНФ; 3 — 10% ДНФ; 4 — 20% ДНФ; 5 — 30% ДНФ.

придает массе большую вязкость и пластичность, т. е. ДНФ в этих условиях выполняет и функции связующего пластифицирующего

вещества. Увеличение концентрации до 50% и более не приводит к росту дисперсности, и процесс идет нестабильно: масса часто пересыхает, крошится.

Дифференциальные кривые распределения частиц в процессе измельчения в пластичном режиме Кубового ярко-оранжевого КХ (рис. 3.18) показывают, что оно протекает интенсивно и уже после 2 ч (кривая IV) практически заканчивается; максимум кривой находится в зоне значений $r_{экр} = 0,1 \div 0,3$ мкм, т. е. близким к коллоидным.

Диспергирование Кубового ярко-зеленого Ж (рис. 3.19) идет медленнее. При концентрации ДНФ 30% показатель дисперсности выше 90% достигается лишь после восьмичасового размола. Изучение влияния концентрации ДНФ на процессы диспергирования в пластичном режиме ряда других красителей показало, что оно протекает наиболее эффективно в присутствии 30% ДНФ. Из табл. 3.4 видно, что не все красители одинаково успешно поддаются диспергированию в данных условиях. Оно осуществляется за счет сдвига друг относительно друга частиц твердой фазы. Деформация сдвига обусловлена градиентом скорости течения массы, возникшего в результате вращения лопастей. Скорость вращения последних невелика, и большая

Таблица 3.4

Интенсивность диспергирования в пластичном режиме кубовых и дисперсных красителей

Краситель	l/d	Значения $D_{\varnothing 2,2}$ при продолжительности диспергирования в пластичном режиме, r						
		0	0,25	0,5	1	2	4	8
Кубовый								
ярко-зеленый С	1—3	0	26,0	35,5	40,8	38,5	34,0	29,5
ярко-зеленый Ж	8—15	0	39,5	48,3	58,0	63,1	73,3	88,0
ярко-оранжевый КХ	20—30	0	78,8	82,0	88,1	94,5	95,1	95,2
ярко-фиолетовый К	2—4	9,0	28,0	52,3	64,5	74,4	85,4	91,5
	и агрегаты							
золотисто-желтый ЖХ	1—3	3,2	35,1	41,5	44,9	46,0	39,1	35,5
ярко-голубой З	Агрегаты	8,2	55,0	78,1	83,5	85,2	90,0	93,5
красно-коричневый 2ЖМ	5—7	20,4	43,0	50,6	76,1	83,0	89,6	96,6
красно-коричневый 4ЖМ	Агрегаты	10,6	66,4	77,3	83,1	89,0	90,4	94,3
Тиоиндиго красно-коричневый Ж	Агрегаты	5,7	21,2	45,3	63,2	69,2	85,4	88,2
Дисперсный								
желтый 63	5—15	35,2	40,7	52,1	63,4	73,2	84,4	85,0
желтый З	8—20	1,0	19,6	22,7	61,6	80,0	85,7	91,3
силе-зеленый	4—6	21,0	53,4	62,3	74,7	89,2	92,1	93,2
желтый прочный 2К	2—4	6,5	30,0	56,8	62,0	74,6	80,5	89,6
	и агрегаты							

часть массы находится в зоне перемешивания. С учетом высокой вязкости системы можно допустить, что в пластичном режиме размола на частицы действуют статические нагрузки.

При ламинарном течении анизометрические частицы ориентируются в направлении потока и режим течения тем ближе к ламинарному, чем меньше его скорость и больше вязкость среды. Скорость течения массы в коленчатом смесителе мала, а вязкость велика. Тем не менее режим течения в этом случае нельзя считать ламинарным, так как конфигурация лопастей такова, что слои массы при перемешивании меняют направление течения во всех трех измерениях. Анизометрические неориентированные кристаллы, расположенные в общем случае под углом к направлению потока, испытывают деформации изгиба, приводящие к разламыванию кристаллов поперек длины в месте наибольшего микродефекта. Затем обломки кристалла разрушаются также поперек, и так до тех пор, пока величина изгибающего момента из-за малой длины кристалла будет уже недостаточна для его разрушения. На ориентированные вдоль направления потока анизометрические кристаллы действуют тангенциальные усилия, приводящие в предельном случае к сдвигу и отщеплению слоев кристалла вдоль плоскостей спайности по трещинам, проходящим в осевом направлении.

Термин диспергирование в пластичном режиме или пластичный размол недостаточно точно характеризует процесс диспергирования в данных условиях. Деформациям как таковым подвергается при перемешивании вся масса благодаря ее пластичности вследствие присутствия диспергирующих и связующих агентов. Отдельные же части дисперсной фазы — кристаллы красителя — в соответствии с эффектом Ребиндера подвержены хрупкому разрушению. Только в самом конце процесса размола, когда большинство дефектов структуры уже реализовано, могут проявляться следствия пластических деформаций частиц, которые носят все же поверхностный характер: аморфизация и упрочнение, подобное наклепу поверхностного слоя.

Решающее влияние на интенсивность процесса измельчения оказывает (при прочих равных условиях) форма кристаллов исходных красителей. Для данного случая ее наиболее удобно характеризовать величиной отношения длины кристалла l к толщине d (см. табл. 3.4). Так, частицы исходного Кубового ярко-оранжевого КХ имеют игольчатую форму, $l/d = 20 \div 30$ и при встрече в вязкой массе с соседними частицами разрушаются вероятнее всего поперек длины кристалла. Размеры получившихся тонких сглаженных сферических и яйцевидных частиц близки к толщине игольчатых кристаллов, $l/d = 1 \div 2$, что соответствует для Кубового ярко-оранжевого КХ размеру частиц 1—2 мкм.

Разрушение палочкообразных кристаллов красителей, например у Кубового ярко-зеленого Ж (см. рис. 3.20) с величиной $l/d = 8 \div 15$, происходит труднее, но за более длительное время, и в этом случае достигается высокая дисперсность. Частицы имеют трещины вдоль длины кристалла. Разрушение в этом направлении еще больше

уточняет кристалл и затем легче он разламывается поперек. Диспергирование в пластичном режиме мало эффективно для красителей с кристаллами, у которых $l/d = 1 \div 3$, например Кубовый ярко-зеленый С. После длительного размола кристаллы приобретают сглаженную сферическую яйцевидную форму, практически не изменяясь в размере (см. рис. 3.20).

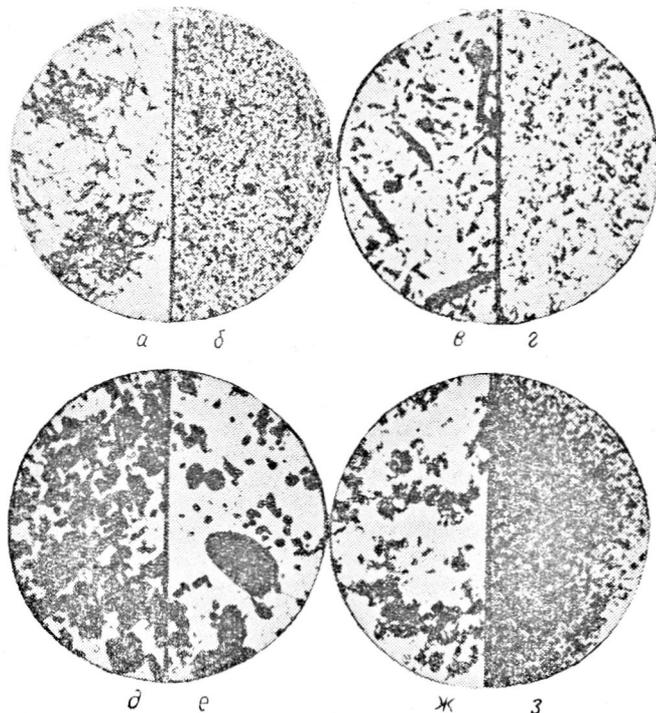


Рис. 3.20. Морфологические изменения кристаллов красителей до (слева) и после (справа) диспергирования в пластичном режиме ($\times 672$):

а, б — Кубовый ярко-оранжевый КХ; в, г — Кубовый ярко-зеленый Ж; д, е — Кубовый ярко-зеленый С; ж, з — Кубовый ярко-голубой З.

Исходные пигменты некоторых красителей представляют собой агрегаты тонкодисперсных частиц (см. рис. 3.20, ж и з), относительно легко разрушающиеся в пластичном режиме.

Таким образом, диспергирование в коленчатом смесителе в пластичном режиме эффективно для красителей с кристаллами игольчатой и палочкообразной формы и агрегатами тонкодисперсных частиц.

Скачки дезагрегации при пластичном размоле имеют значительно большую величину, чем в шаровой мельнице. Это является следствием более высоких напряжений, возникающих в частицах некоторых красителей при их диспергировании в пластичном режиме,

и способствует раскрытию большего числа микротрещин в их кристаллах. После восьмичасового пластичного размола водной пасты Кубового ярко-оранжевого КХ (см. рис. 3.17) без других добавок скачок дезагрегации при введении 10% ДНФ составил более 30%. Время после введения ДНФ до определения скачка дезагрегации настолько мало (15 мин), а паста красителя настолько сильно разжижается, что измельчением в этом случае можно пренебречь. Скачок дезагрегации наблюдается и в случаях размола с ДНФ, взятым в количестве, недостаточном для полной стабилизации тонких частиц. В опытах начиная от 2% диспергатора дисперсность возрастает до одной и той же величины ($\sim 90\%$); а при 20 и 30% ДНФ после добавки еще 10% последнего, никакого скачка не наблюдалось, так как первоначального количества ПАВ достаточно для полной стабилизации тонких частиц.

При малых количествах ДНФ (0,5—1%) дисперсность в результате скачка дезагрегации повысилась лишь до 80%. Это объясняется тем, что, как и в опыте без добавок, не удалось достигнуть необходимой консистенции массы из-за отсутствия или малого количества диспергатора. Некоторые красители, например Кубовый ярко-зеленый Ж, даже с 30% ДНФ не образуют достаточно консистентную массу. В этих случаях эффективна небольшая (до 2%) добавка декстрина, который способствует повышению интенсивности размола за счет увеличения вязкости и пластичности массы.

Диспергирование в пластичном режиме состоит в том, что пасту красителя, загруженную в смеситель, разжижают диспергатором и унаривают в вакууме до получения консистентной массы, содержащей от 15 до 40% влаги в зависимости от марки красителя. Затем при охлаждении диспергируют до необходимой дисперсности. По окончании диспергирования массу разжижают водой и полученную суспензию *эвакуируют* из смесителя. Загрузка смесителя должна быть оптимальной; при ней масса перебрасывается с одной лопасти на другую.

Унаривание массы является дополнительной операцией, необходимой лишь для достижения определенной концентрации, и следует изыскивать способы ее интенсификации.

Кривые кинетики пластичного размола в лабораторном смесителе (рис. 3.21) показывают, что при использовании предварительно подсушенной пасты размол идет интенсивно уже в начальной фазе

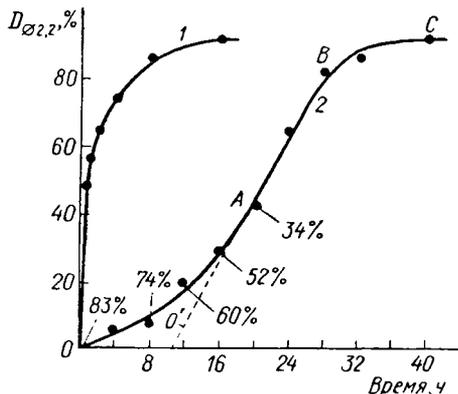


Рис. 3.21. Кинетика диспергирования Кубового ярко-зеленого Ж в пластичном режиме:

1 — в лабораторном смесителе с рабочей емкостью 1 л; 2 — в смесителе с рабочей емкостью 800 л и Z-образными лопастями.

процесса. В производственном смесителе кривая имеет S-образный характер. Участок OA соответствует периоду упаривания; интенсивность диспергирования возрастает с уменьшением влагосодержания массы; точка A соответствует концу выпаривания, а участок AB — периоду наиболее интенсивного размола. Экстраполяция прямолинейного участка AB до пересечения с осью абсцисс (пунктир O_1A) дает кривую O_1ABC , примерно соответствующую пластичному размолу предварительно подсушенной пасты, аналогичную кривой процесса в лабораторном смесителе.

Контролировать вязкость массы в процессе пластичного размола чрезвычайно затруднительно; для этого требуются специальные приборы, позволяющие измерять вязкость в широком диапазоне величин, ибо консистенция массы изменяется от жидкой легкоподвижной (в начале упаривания) до тестоподобной. По данным, полученным при использовании приспособления «пластина — конус» вискозиметра «Ротовиско» [150], предельное напряжение сдвига массы в процессе интенсивного пластичного размола составляет $\sim 130\ 000$ дин/см².

Исходя из имеющегося опыта, весьма удобным, простым и достаточно точным для производственных условий является косвенный метод контроля вязкости массы по величине электрической нагрузки привода смесителя, измеряемой амперметром. Метод особенно чувствителен при большой вязкости массы, т. е. в конце стадии упаривания и при размоле. Даже при постоянной вязкости наблюдаются колебания стрелки амперметра, обусловленные изменением взаимного расположения лопастей, вращающихся с разными скоростями. При этом максимальное показание амперметра соответствует моменту встречи лопастей, т. е. максимальному усилию, при котором размол идет наиболее интенсивно. Практически следует ориентироваться на некоторое среднее значение показаний стрелки прибора. Для каждой марки красителя устанавливают значение нагрузки привода (тока), соответствующее оптимальной консистенции массы, и поддерживают его в течение всего размола. При увеличении нагрузки сверх допустимой в массу добавляют небольшое количество воды.

Дисперсность красителя на промежуточных стадиях процесса контролируют по капельной пробе 1%-ной суспензии на бумаге Шлейхер и Шюль № 589², а также под микроскопом при увеличении $\times 600$. На завершающей стадии процесса размола следует применять более точный метод фильтруемости через бумагу Шлейхер и Шюль № 589³ или № 602 Аш. Диспергирование в пластичном режиме протекает наиболее интенсивно до достижения дисперсности, характеризуемой показателем фильтруемости $D_{\varnothing 2,2}$ 90—92%. По окончании диспергирования для разбавления массы добавляют воду небольшими порциями (примерно 20% всего количества воды), затем после равномерного перемешивания массы в смеситель заливают остальную воду. Для интенсификации процесса диспергирования красителей в пластичном режиме целесообразно применять [24] двухлопастные смесители с реверсивным шнеком типа СРШ [25].

Благодаря сочетанию быстроходной Σ -образной лопасти с тихоходной Z -образной достигается оптимальная степень смещения материалов и их перетираание.

Некоторые закономерности диспергирования красителей. На большом экспериментальном материале установлено [17, 117], что эффективность диспергирования не зависит от принадлежности красителей к тому или иному классу (кубовые или дисперсные), а определяется физическими свойствами исходных пигментов и типом размольного оборудования, т. е. характером диспергирующих сил.

При прочих равных условиях форма исходных пигментов оказывает решающее влияние на диспергирование. Морфологическое строение — габитус и размер частиц исходных пигментов, структура и прочность кристаллической решетки зависят от химического строения самого красителя и от условий кристаллизации при его выделении на завершающей стадии синтеза. Учитывая полидисперсность пигментов, размеры частиц которых колеблются от долей до десятков микрометров, практически учитывают два крайних предела величины l/d , которая характеризует степень анизотрии преимущественной фракции каждого красителя (см. табл. 3.4). Кристаллы многих пигментов (Кубовый ярко-зеленый Ж, 2Ж, Дисперсный желтый 63 и др.) имеют выраженную анизометрическую форму, игольчатую или прямоугольную, с крупными дефектами структуры по плоскостям спайности. В процессе измельчения эта начальная форма сохраняется и у тонких частиц.

Кристаллы ряда полициклических кубовых красителей, таких, как Виолантрон, Изовиолантрон, Индантрон, Антаитрон, Флавантрон и других, состоят из элементарных ячеек моноклинной пространственной группы и имеют плоскую структуру, близкую к графиту, и слагаются из пакетов плоских молекул, расположенных зигзагообразно друг к другу под углом 130° (см. рис. 1.2). В пакетах молекулы сдвинуты таким образом, что соответствующие атомы в близлежащих один над другим слоях находят друг на друга. Расстояние между слоями равно $3,4-3,45 \text{ \AA}$, т. е. лишь немного больше, чем расстояние между чешуйками в графите ($3,36 \text{ \AA}$). Взаимная ориентация слоев в последнем такова, что под и над центром шестиугольника (с расстоянием $C-C \approx 1,42 \text{ \AA}$) расположены атомы углерода двух близлежащих слоев и полная вертикальная трансляция равна удвоенному расстоянию между слоями. Атомы в шестигранной сетке графита, образующей каждый слой, связаны весьма прочными гомеоплярными связями. Связи между атомами углерода, расположенными в разных слоях, Ван-дерваальсовы, т. е. сила сцепления между чешуйками слабая. Все это сближает структуру графита со структурой многих красителей. Исходя из функциональных групп на поверхности твердых тел, решетку графита, слоистая структура которого обуславливает его легкую расщепляемость по плоскостям спайности [144], считают прототипом структуры ароматических соединений [96]. Благодаря «графитоподобному» строению некоторые кубовые красители, например Индантрон, нашли применение в высокотемпературных

силиконовых смазках [87]. Поведение кубовых и дисперсных красителей при их диспергировании подобно тому, которое наблюдается при измельчении графита в адсорбционно-активных водных средах.

Естественно ожидать при диспергировании и изменения важных колористических свойств красителей; так, высокая дисперсность и однородность размеров частиц с рыхлым аморфизованным поверхностным слоем способствует повышению скорости восстановления кубовых красителей и солюбилизации дисперсных красителей и, других свойств, существенных для процессов крашения.

На настоящем этапе исследований в области сверхтонкого измельчения можно полагать, что при хрупком разрушении кристаллов

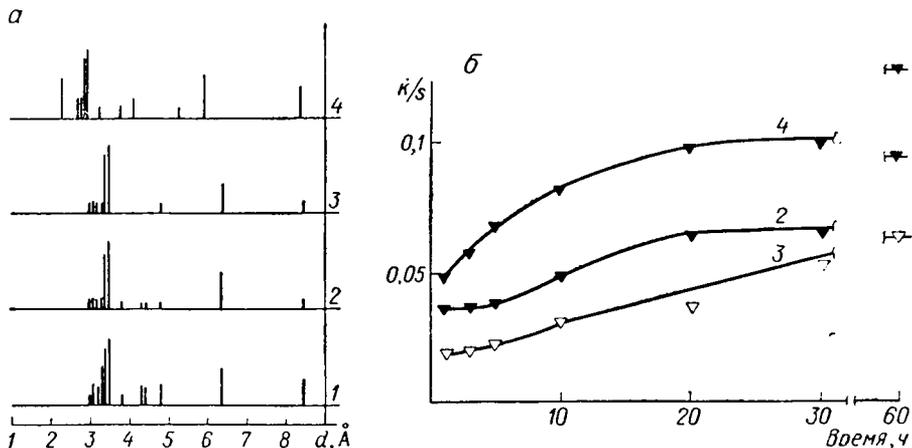


Рис. 3.22. Штрих-диаграммы Кубового ярко-зеленого С, диспергированного в различных видах размольного оборудования (а), и зависимость K/S от продолжительности измельчения (б):

1 — исходный; 2 — турбинная мельница; 3 — шаровая; 4 — песочная мельница.

красителя, аморфизация должна вызываться, в большей или меньшей степени, предшествующей ему пластической деформацией частиц.

Сравнительное изучение [104] влияния диспергирования в турбинной [99, 100], шаровой и песочной мельницах на морфологические особенности и колористические характеристики Кубового ярко-зеленого С показало определенные преимущества измельчения песком.

В шаровой мельнице процесс измельчения металлическими шарами диаметром 10,5—12,5 мм протекает наиболее интенсивно в течение первых 20 ч. Если после указанного промежутка времени частицы диаметром $> 3,3$ мкм практически отсутствуют, то, чтобы основная масса частиц имела диаметр $< 2,2$ мкм, потребуется еще 30 ч; такое поведение обусловлено резким уменьшением числа микротрещин кристаллов. В турбинной мельнице процесс измельчения заканчивается уже после 3 ч, а в песочной — лишь через 8 ч. Дисперсный состав полученных в разных условиях суспензий практически одинаков: диапазон размеров частиц от 0,2—0,4 до 3 мкм, содержание частиц $\varnothing < 0,5$ мкм составляет более 90 вес. %.

Рентгенографически установлено, что в шаровой и турбинной мельницах не происходит изменений кристаллической структуры красителя, однако имеет место ее искажение, о чем свидетельствует уширение линий на дефектограммах и исчезновение некоторых линий слабой интенсивности (рис. 3.22, а). При измельчении песком наблюдается образование новой кристаллической структуры, отличной от структуры исходного пигмента, не подвергавшегося измельчению. Такой краситель, судя по зависимости K/S Кубелки и Мунка [67] от продолжительности проявления окраски в расплавленном металле [97], дает наибольший колористический эффект (рис. 3.22, б).

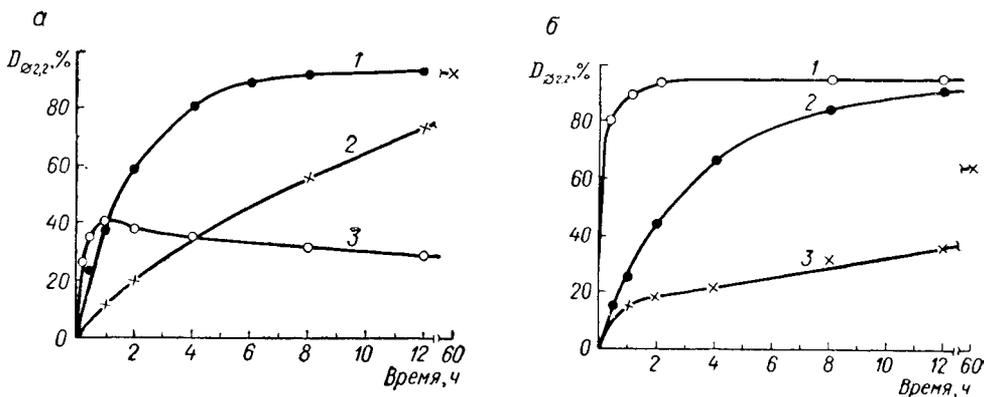


Рис. 3.23. Зависимость эффективности диспергирования красителей разной кристаллической структуры от применяемого типа оборудования (в оптимальных условиях).

а — Кубовый ярко-зеленый С ($l/d = 1 \div 3$): 1 — песочная мельница; 2 — шаровая мельница; 3 — коленчатый смеситель.
 б — Кубовый ярко-оранжевый КХ ($l/d = 20 \div 30$): 1 — коленчатый смеситель; 2 — песочная мельница; 3 — шаровая мельница.

Красители, выделенные из органических растворителей в виде грубодисперсных кристаллов, плохо поддаются восстановлению (см. табл. 4.10 на стр. 134). С повышением дисперсности процесс восстановления ускоряется благодаря увеличению поверхности и появлению новых доступных для восстановления, например, в щелочно-гидросульфитной среде $>C=O$ групп.

Кристаллы красителей после их превращения в полиморфные модификации конденсационными способами и дополнительными механическими воздействиями приобретают развитую рыхлую и аморфизированную поверхность, подобную той, которая наблюдается сразу же после окисления лейкосоединений на волокне до мыльной обработки [64]. Число доступных $>C=O$ групп значительно увеличивается, растворимость кристаллов повышается и скорость восстановления становится больше той, которая наблюдается даже у высокодисперсного красителя, но обладающего кристаллической структурой.

В свете приведенных выше представлений о кристаллической

структуре полициклических хинонов и дефектах структуры может пайти объяснение наблюдавшееся Маршаллом и Питерсом [55] явление «коррозии» у Кубового ярко-зеленого С при его восстановлении, когда скорость перехода в лейкосоединение была больше, чем следовало ожидать исходя из размера частиц. Если при диспергировании последний из начального относительно аморфизированного состояния переходит в более кристаллическое под влиянием сильных механических воздействий в местах контакта мелющих тел, то несмотря на повышение дисперсности скорость восстановления снижается (табл. 3.5 — по данным [46]). Это свидетельствует о большем значении структуры красителя, чем его дисперсности, для процесса восстановления.

Следовательно, высокая дисперсность частиц с рыхлой структурой способствует повышению скорости восстановления кубовых красителей, благодаря большей доступности карбонильных групп молекулы, как было постулировано автором ранее [17].

Чем больше степень анизотрии кристаллов, тем быстрее происходит их разрушение в условиях пластичного режима (рис. 3.23, а). Интенсивность диспергирования в шаровой мельнице уменьшается с повышением степени анизотрии кристаллов красителей, т. е. в порядке, обратном тому, который имеет место при размоле в пластичном режиме (рис. 3.23, б). Это объясняется механизмом диспергирования. Скорость падения шаров и их кинетическая энергия зависят, при прочих равных условиях, от реологических свойств суспензии, подвергаемой диспергированию. У Кубового ярко-зеленого С и других, кристаллы которых имеют почти изометрическую форму, значительное повышение вязкости в условиях эксперимента обнаруживали лишь в конце процесса, что практически не оказывало влияния на его течение в лабораторных условиях. Суспензия красителей с анизотрическими кристаллами (Кубовый ярко-зеленый Ж, Кубовый ярко-оранжевый КХ, Дисперсный желтый 63 и т. п.) имеют склонность к структурированию и вскоре после начала измельчения наблюдается резкое увеличение вязкости. Образование

Таблица 3.5

Влияние продолжительности диспергирования на скорость восстановления

Характеристика восстановления	Продолжительность диспергирования, ч		
	0,5	10	50
Содержание частиц, вес. %			
0,2 мкм	5,9	12,0	57,4
0,5 мкм	19,0	27,0	66,9
3,0 мкм	84,0	92,0	98,9
Скорость восстановления при 40 °С, с			
50%	50	47	63
95%	120	130	1250
	Повышение кристалличности		

тиксотропных структур характерно для красителей, содержащих большое количество агрегатов тонкодисперсных частиц. Диспергирование в песочных мельницах красителей, склонных к образованию пространственных структур, также вызывает затруднения.

Таким образом, диспергирование красителей, склонных к образованию структур, т. е. имеющих анизометрические кристаллы, не эффективно или мало эффективно в шаровых и песочных мельницах, но легко протекает в пластичном режиме, когда образование пространственных сеток только способствует повышению концентрации и пластичности массы.

Некоторые красители по способности диспергироваться занимают промежуточное место. Диспергирование красителей, кристаллы которых имеют разную структуру и степень анизометрии, например игольчатую или кубическую, необходимо сначала проводить в пластичном режиме, чтобы разрушить игольчатые кристаллы и агрегаты, а затем в шаровой или песочной мельнице. Таким образом, выбор оборудования и режима диспергирования зависит от формы кристаллов красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голомб Л. М., Май Л. С. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 70.
2. Moilliet J. L. Proc. 2nd International Congress on Surface Activity, 1957.
3. Moilliet J. L., Collie, Black W. Surface Activity. N. Y. — London, Van Nostrand Co., 1961.
4. FIAT 970, 1040, 1313, II.
5. Diserens L. Progrès réalisés dans l'application des matières colorantes. Paris, 1950.
6. Фротшер Г. Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов. М., Гизлегпром, 1958.
7. Шварц А., Парри Дж. Поверхностноактивные вещества. М., Издательство, 1953.
8. Шёнфельд Н. Непоногенные моющие средства. Пер. с нем. М., «Химия», 1965.
9. Герм. пат. 222191, 1910.
10. Герм. пат. 274970, 1914.
11. Герм. пат. 265536, 1912; англ. пат. 256205, 1927; франц. пат. 682566, 1930; швейц. пат., 148451, 1932; бельг. пат. 622176, 1962.
12. Англ. пат. 258551, 1927.
13. Герм. пат. 292531, 1913; англ. пат. 7137, 1913.
14. Nattori K. e. a., Kogyo Kagaku Zasshi, 1963, v. 66, p. 55, 59, 65; 1964; v. 67, p. 1576.
15. Ambler A. E. 14th Intern. Congress of Pure and Appl. Chem. London, 1947; С. А., 1950, v. 44, p. 8140.
16. Кучер Р. В., Ковбуз М. А. Колл. ж., 1956, т. 18, с. 193.
17. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс. Рубежное, 1969.
18. Malou M. Teintex, 1972, № 3, p. 147; Kölbél U. Tenside, 1964, № 1, p. 7.
19. Нагрег Н. Р., Seaman D. Koll. Z., 1965, Bd. 204, S. 83.
20. Голомб Л. М. Труды Межвузовской научно-технической конференции по вопросам синтеза и применения органических красителей. ИХТИ. Иваново, 1962.
21. Голомб Л. М. Колл. ж., 1962, т. 24, с. 537.

22. Гол о м б Л. М. АКП, 1966, вып. 1, с. 42.
23. Реббиндер П. А., Семенченко И. А. ДАН СССР, 1949, т. 64, с. 835.
24. Schulz. Chem.-Ingr.-Techn., 1968, Bd. 46, S. 1141.
25. Багрицев И. И. Автореф. канд. дисс. Северодонецк, 1972.
26. Коваль В. В., Сенахов А. В., Садов Ф. И. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 1966, № 2 (51), с. 120.
27. Moilliet J. L. JOCCA, 1955, v. 38, p. 463.
28. Chmeliz M. Chem. průmysl, 1962, d. 12 (37), s. 655.
29. Spliadis A. e. a., Rev. chem. (RSR), 1963, v. 14, p. 84, 336.
30. Май Л. С., Гол о м б Л. М. Хим. пром. Украины, 1969, № 4, с. 18.
31. Май Л. С., Гол о м б Л. М. Хим. пром. Украины, 1966, № 6, с. 13.
32. Коринфская Е. Ф. Автореф. канд. дисс. М., 1971.
33. Морозова И. А., Гол о м б Л. М. АКП, 1966, вып. 2, с. 41.
34. Rosen N. J., Goldsmith H. A. Systematic Analysis of Surface Active Agents. London, Intersci. Publ., 1960.
35. Holness H., Stone W. Nature, 1955, v. 176, p. 604.
36. Franks F. Nature, 1955, v. 176, p. 693.
37. Drewry J. Analyst, 1963, v. 88, № 3, p. 225.
38. Borecky J. Coll. Czech. Chem. Comm., 1963, d. 28, S. 229.
39. Сапожников С. А. Использование сульфитных щелоков. М., «Лесная пром.», 1965.
40. Prazak G. ADR, 1970, v. 59, № 11, p. 44.
41. ГОСТ 8518—57.
42. Shaw A. C., Dingam M. Can. J. Chem, 1957, v. 35, p. 322.
43. Brauns F. E. In. Cellulose and Cellulose Derivatives, vol. V. 2nd. Ed. Intersci, 1954, p. 48.
44. Erdtman H., Lindgren B. O., Pettersson T. Acta Chem. Scand., 1950, bd. 4, s. 228.
45. Gardon J. L., Mason S. G. Can. J. Chem., 1955, v. 33, p. 1477, 1491.
46. Atherton E., Cooper A. C., Fox M. R. JIDC, 1964, v. 80., p. 521.
47. Chem. Age (India), 1964, v. 15, p. 953.
48. Герм. пат. 313840, 1919.
49. Meyer H. MTB, 1932, Bd. 13, S. 546.
50. Пат. США 2445838, 1948.
51. Лыков М. В., Леончик Б. И. Распылительные сушилки. М., «Машиностроение», 1966.
52. Гол о м б Л. М., Май Л. С., Королева З. М., Морозова И. А. АКП, 1968, вып. 1—2, с. 44.
53. Fourness R. K. JSDC, 1956, v. 72, p. 513.
54. Герм. пат. 336558, 1917.
55. Marshall W. J., Peters R. H. JIDC, 1952, v. 68, p. 289; Bull. Inst. Text. France, 1952, № 30, p. 415.
56. Текстильные вспомогательные вещества. Справочник НИОПтК. М., «Химия», 1965.
57. Kertess A. F. Index to Textile Auxiliaries. Manchester, 1967.
58. Бажант В., Хваловски В., Ратауски П. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.
59. Англ. пат. 631507, 1949; 835332; 892787, 1960, 903565, 918456, 988937, 1961; франц. пат. 1210092, 1960; белг. пат. 623408, 1963; яп. пат. 8856, 1956; пат. ФРГ 1002360, 1957; 1052943, 1959; пат. США 2595928, 1952; 2894913, 1959; авт. свид. СССР 119530, 1959.
60. Табунченко Ф. Н., Кремлев Л. Я. Пластмассы, 1965, № 12, с. 40; 1966, № 4, с. 34; № 5, с. 48.
61. Методы испытаний водных растворов ПАВ. М., НИИТЭИ, 1965, вып. 1, с. 96; Agster H. Färberei und Textilchemische Untersuchungen. Berlin, Springer Verlag, 1956; Götte E., MTB, 1951, v. 32, p. 210.
62. Гол о м б Л. М., Май Л. С., Гончарова Г. Г. Хим. пром. Украины, 1970, № 2, с. 41.
63. Гол о м б Л. М., Гончарова Г. Г. Текст. пром., 1972, т. 32, № 3, с. 60.
64. Гол о м б Л. М. Физико-химические основы заключительных операций крашения кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1964.

65. Голомб Л. М. ЖПХ, 1959, т. 32, с. 1834; Голомб Л. М., Карпов В. В. Текст. пром., 1959, № 8, с. 41.
66. Голомб Л. М., Морозова И. А. Легкая пром., Киев, 1963, № 2 (14), с. 81.
67. Применение цветоведения в текстильной промышленности. Ч. 2, Под ред. Л. И. Белецкого и Н. С. Овечкиса. М., «Легкая индустрия», 1971.
68. Schwaб H. Deutscher Farber Kalender. Eder Verlag, 1964.
69. Пат. США 2893994, 1954.
70. Англ. пат. 694473, 1953; пат. ФРГ 888991, 897541, 1953.
71. Англ. пат. 810980, 1955.
72. Пат. ГДР 23854, 1962; пат. ЧССР, 94180, 1960.
73. Малиновская Т. А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. М., «Химия», 1971.
74. Stewart A., Vunburg H. M. Trans. Faraday Soc., 1935, v 31, p. 214.
75. Малиновская Т. А. Хим. пром., 1961, № 2, с. 113.
76. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971.
77. Беркман Б. Е. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 93.
78. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 1070; Ходаков Г. С., «Успехи химии», 1963, т. 32, с. 860; Автореф. докт. дисс., М., 1968.
79. Плановская М. А., Реутский В. А., Соловьев В. П. АКП, 1966, вып. 1, с. 17.
80. Соловьев В. П., Кафаров В. В., Плановская М. А. Хим. пром., 1967, № 12, с. 908.
81. Crowl V. T. ЮССА, 1963, v. 46, p. 169.
82. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Под ред. Д. Паттерсона. Л., «Химия», 1971.
83. Parfitt G. D. Dispersion of Powders in Liquids (with special reference to pigments). Amsterdam — London — New York, Elsevier Publ. Co., 1969.
84. Patton T. C. Paint Flow and Pigment Dispersion. New York — London, Intersci. Publ. J. Wiley & Sons, 1964.
85. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971.
86. Jebens R. H. Chem. Eng. Proc., 1959, v. 55, № 8, p. 59.
87. Пат. США, 2848417, 1958.
88. Slinger J. V. ЮССА, 1971, v. 54, p. 252.
89. Моргулис М. А. Хим. наука и пром., 1956, т. 1, № 2; Журн. ВХО им. Менделеева, 1965, т. 10, № 1, с. 67.
90. Плановская М. А. Хим. наука и пром., 1958, т. 3, № 2, с. 249.
91. Англ. пат. 293071, 1928; 716361, 1954.
92. Англ. пат. 293896, 1929.
93. Paint Manuf., 1959, p. 57, Brownlie G. Paint Technol, 1962, v. 26, № 6, p. 38.
94. Пат. США 2581414, 1952, англ. пат. 686234, 1952.
95. Франц. пат. 649551, 1928.
96. Bosch H. P. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 617.
97. Шнайдер А. Я., Голомб Л. М., Май Л. С. Колл. ж., 1973, т. 35, с. 404—406.
98. Коринфская Е. Ф., Кураченко В. И., Ходаков Г. С. АКП, 1967, вып. 1—2, с. 92; Коринфская Е. Ф., Реутский В. А., Ходаков Г. С. АКП, 1967, вып. 1, с. 86.
99. Пат. США 3104068, 1960.
100. Англ. пат. 883742, 1961.
101. Пат. ЧССР, 101391, 1961.
102. Вальдман В. Л., Фомина А. М. Зав. лаб., 1945, № 11, с. 1077; 1959, № 5, с. 549.
103. Май Л. С., Голомб Л. М. Тезисы Всесоюзной межвузовской конференции по вопросам синтеза и применения органических красителей, Иваново, 1966.
104. Голомб Л. М., Май Л. С., Королева З. М., Рачинская Н. С. АКП, 1968, вып. 1—2, с. 39.

105. Chwala. Koll. Chem. Beihefte, 1930, Bd. 31, S. 237.
106. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
107. Schaeffer W. D., Schiesser R. Off. Dig. Fed. Soc. Paint Techn., 1965, v. 37, № 1, p. 136.
108. Rauners Chem-Ingr.-Techn., 1960, Bd. 32, № 3, S. 136.
109. Голомб Л. М. Хим. пром., 1961, № 8, с. 13.
110. China L. P. Paint Manuf., 1959, v. 29, p. 205.
111. Rees L. H. Paint a. Varnish Prod., 1959, v. 49, p. 43, 44, 96.
112. Авт. свид. СССР 170138; Бюлл. изобр., 1965, № 8, с. 43.
113. Пат. СССР 108332, 1963.
114. Thornton J. E. Am. Paunt. J., 1954, v. 38, p. 61.
115. Хим. пром. за рубежом. НИИТЭХИМ, 1964, вып. 5.
116. Швейц. пат. 350654, 1960.
117. Май Л. С. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1967.
118. Martinait L. Plaste u. Kaut., 1960, Bd. 7, S. 609.
119. Алексеев И. И. Хим. наука и пром., 1959, т. 4, с. 365.
120. Muller J., MТВ, 1963, Bd. 44, S. 64.
121. Англ. пат. 473058, 474827, 1937.
122. Англ. пат. 882334, 1958; пат. США 2090511, 1937.
123. Пат. США 2734793, 1956.
124. Пат. ФРГ 949284, 1956; франц. пат. 1193828, 1958.
125. Пат. США 2902385, 1959.
126. Англ. пат. 478618, 1937.
127. Туманский С. С., Максимов Н. Колл. ж., 1938, № 5; Фридман В. М. Ультразвуковая химическая аппаратура, М., «Машиностроение», 1967; Пособ В. А. Ультразвук в химической промышленности. Киев, Гостехиздат УССР, 1963, с. 72.
128. Болг. пат. 10236, 1962.
129. Пат. США 2893994, 1959.
130. Пат. ФРГ 897541, 1953.
131. Пат. США 2766244, 1956; англ. пат. 800704, 1956.
132. Theimer O. Koll. Z., 1952, Bd. 128, S. 1; 1953, Bd. 132, S. 134.
133. Гийо Р. Проблема измельчения материалов и ее развитие. М., Стройиздат, 1964.
134. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 1315.
135. Ребиндер П. А. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., «Наука», 1966.
136. Ребиндер П. А. и др. В кн.: Исследования в области поверхностных явлений. ОНТИ, 1936, с. 290; Ребиндер П. А. Доклад на V съезде русских физиков. М., 1928.
137. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М., «Знание», 1958.
138. Ходаков Г. С., Эдельман Л. И. Колл. ж., 1967, т. 29, с. 130, 594; 1963, т. 25, с. 728; Курчевцева Н. А., Ходаков Г. С. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 524.
139. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. Колл. ж., 1961, т. 23, с. 482.
140. Лихтман В. Н., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. Изд. АН СССР, 1962.
141. Ходаков Г. С. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., «Наука», 1966.
142. Венстрем Е. К., Лихтман В. Н., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1956, т. 107, с. 105.
143. Мацкевич Е. В., Бутягин Ю. И. Колл. ж., 1958, т. 20, с. 665.
144. Фейгин Л. А. Хим. наука и пром., 1956, т. 1, № 2; ДАН СССР, 1956, т. 115, с. 946.
145. Дерягин Б. В., Обухов Е. В. Колл. ж., 1935, т. 1, с. 385; Дерягин Б. В., Кусаков М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, с. 741, 1937, с. 1119; ЖФХ, 1960, т. 16, с. 1.
146. Горюнов Ю. В., Перцов П. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. М., «Наука», 1966.
147. Ребиндер П. А. Хим. наука и пром., 1959, т. 4, с. 554.

ТВЕРДЫЕ ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ

ГЛАВА 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Твердые выпускные формы органических красителей — порошки и гранулы — состоят из тонкоизмельченных гидрофобных кристаллов с гидрофилизированной диспергаторами и наполнителями поверхностью, чем они и отличаются от пигментов, применяемых в неводных средах. Порошковые материалы представляют собой аэрогели, размеры их элементарных частиц колеблются в очень широком диапазоне и могут быть отнесены как к типичным коллоидным (канальная газовая сажа), так и к микрогетерогенным системам (крахмалы, пигменты, красители). Порошки сильно пылят, что осложняет их применение. Способность порошков к течению и распылению, флюидизации и гранулированию описана в монографии Фукса [1]. Пыление (распыляемость) порошков определяется величиной сил сцепления между частицами и сильно зависит от их влажности; гидрофобные порошки распыляются сильнее гидрофильных или гидрофилизированных, монодисперсные распыляются лучше полидисперсных. Распыляемость порошков тем выше, чем более выражена их кристалличность. Все эти закономерности могут быть перенесены и на порошковые формы красителей и органические пигменты; особенно сильно пылят обыкновенные порошки, не содержащие гидрофилизующих добавок — диспергаторов (Индиго, Броминдиго, Тиоиндиго красный С). Пыление в случае выпускных форм красителей является отрицательным явлением.

4.1. РАЗВИТИЕ ТВЕРДЫХ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ

Кубовые красители до конца 20-х гг. выпускались в виде порошков, получаемых размолотом высушенных исходных паст без добавок [2]; будучи гидрофобными и грубодисперсными, они плохо смачивались водой и медленно и неполностью восстанавливались и обладали низкой красящей способностью. С внедрением тонкого измельчения в производстве красителей появились

порошки для крашения, легче поддающиеся восстановлению благодаря их гидрофилизации за счет введения смачивателей и наполнителей — соды, глауберовой соли (10—30 вес. % от порошков). Выпускавшиеся в те годы Индантрены Порошки тонкие для крашения (БАСФ), Каледоны Тройные порошки (АйСиАй) и другие содержали наряду с частицами размером до 3 мкм и более крупные — до 20 мкм и более, так как после диспергирования суспензии не подвергались сепарации.

Для крашения по суспензионному плюсовочно-джиггерному способу эти порошки оказались непригодными из-за возникновения крапины (крапа), что привело к выпуску Индантренов в виде Порошков тонких для крашения типа 8059 [2], в состав которых входили диспергаторы.

В 40-х гг. был разработан непрерывный плюсовочно-запарной способ крашения [3]. Для получения устойчивых суспензий для плюсования тканей и избежания крапа перешли на применение паст. Европейские же фирмы начали выпускать близкие по качеству к Порошкам типа 8059 так называемые ФД Каледоны (АйСиАй) [4], Солантрены неопудр (Франколор) [5] и др. Для аппаратного крашения хлопчатобумажной пряжи в паковках тонина Порошков типа 8059 оказалась недостаточной. Удовлетворительные результаты получают тогда, когда размеры основной массы частиц меньше 2 мкм [6], хотя считают [7], что размер частиц не является в данном случае главным фактором, определяющим ровноту крашения. Частицы кубовых красителей в суспензиях сильно гидратированы, как было обнаружено электрокинетическими измерениями [8], что приводит к высокой устойчивости их к электролитам. Благодаря сольватации частицы склонны к миграции на ткани во время ее промежуточной сушки после плюсования, что приводит часто к разнооттеночности на обеих сторонах ткани [9]. По данным Валько [10] некоторые Индантрены содержат 80 вес. % (от красителя) частиц с размерами $< 0,15$ мкм.

Кроме дисперсности, скорость восстановления определяется агрегатным состоянием частиц: при одинаковой дисперсности, чем выше кристалличность кубовых красителей, определяемая электронно-микроскопически или методом порошковой рентгенографии, тем медленнее они восстанавливаются [11—13].

В 50-х гг. появились так называемые сверхтонкие порошки для этих же целей: Индантрены коллоизоль (БАСФ), Индантрены ультрафайн (Байер) и т. д., а также Солантрены неоредокс [5] с основной массой частиц размером до 2 мкм.

Кубовые и отечественного производства выпускаются в виде обыкновенных порошков, порошков для крашения, соответствующих Тонким порошкам для крашения (БАСФ), и тонкодисперсных порошков для суспензионного крашения марки Д, аналогичных Порошкам типа 8059; однако многие из них близки по дисперсности сверхтонким маркам В (для крашения вискозы в массе), подобным Романтренам УД, Каледонам СКью и ФДН, Индантренам коллоизоль, Остантренам субмикрон (Хемапол) и т. п.

Отечественный ассортимент порошковых форм насчитывает в настоящее время ~ 50 марок [14].

Производство пылящих порошков приводит не только к механическим их потерям, но и к ухудшению санитарно-гигиенических условий труда [15]. Для устранения пыления были разработаны порошки в непылящей форме и в виде гранул разных типов; кроме того, появились специальные жидкие формы.

С целью получения непылящих порошков в готовые порошки вводят различные добавки (именуемые далее ингибиторы пыления), предупреждающие или снижающие ее выделение: арилалкилалкоголи, силиконовые масла, полярные жидкости с вязкостью менее 50 сП, содержащие 15—30 атомов углерода и их алкильный радикал — додецилбензол и др.; алкилфосфаты; минеральные масла [16—22]. В СССР кубовые красители в непылящей форме выпускаются в последние годы [23, 24] по способу, принципиально отличающемуся от известных [17—22, 26] тем, что ингибитор вводится в виде эмульсии в суспензию до ее сушки [25].

Гранулы выпускают с конца 50-х гг.; они практически не пылят, легче дозируются, смачиваются и суспендируются, при хранении не слеживаются и не разрушаются при транспортировке. Частицы красителей, из которых состоят гранулы, высокодисперсны. Для придания необходимой механической прочности в их состав вводят метилцеллюлозу, изопропиловый спирт, сульфат и карбонат натрия [27—31]. Гранулы бывают двух типов: ломаные неправильной формы и шарообразные. В последнее время выпускаются гранулы второго типа, например Цибаноны МД (микродисперс) [11], Каледоны марки РД (readily dispersible — легкодиспергируемые) [32].

В СССР кубовые красители в виде гранул стали выпускать только недавно по способу, предложенному в 1967 г. [16, 33—35]; ассортимент гранулированных красителей состоит из 7 марок [14].

Первые дисперсные красители для крашения ацетатного шелка выпускались в виде 10%-ных паст, так как применявшаяся в качестве диспергатора и смачивателя соль сульфированного касторового масла не поддавалась сушке [36]. В 1924 г. пасты были вытеснены порошками, в состав которых входил продукт, соответствующий ДНФ [37]. Позже в порошки стали вводить сульфитцеллюлозный щелок [38]. В некоторые порошки кроме этих веществ входит как наполнитель глауберова соль [1]. Применяют и диспергатор СС [1, 27].

До 50-х гг. порошки с размером частиц до 2—4 мкм удовлетворяли техническим требованиям; даже наличие крупных частиц до 10—15 мкм не приводило к образованию крапа после крашения [27, 39]. Когда же дисперсными красителями стали окрашивать полиэфирные волокна по высокотемпературному способу, приемлемыми размерами начали считать 0,5—2 мкм [40, 41]. Повысились требования к красителям, применяемым для окрашивания чулок на циркуляционных аппаратах типа тэнтофикс или колорпласт. Подобно кубовым красителям их выпускают в виде непылящих

порошков и гранул [16, 27, 28, 33—35, 42]. Считают, что при приготовлении красильных суспензий для плюсования тканей, например по термозольному способу, применение гранул, особенно синих марок антрахинонового ряда, может привести к образованию комков на дне баков, в связи с чем предложено применить жидкие формы (см. далее). Развитие выпуска гранул шарообразного типа продолжается. Так, фирма АйСиАй выпускает ассортимент Дисперсолов и Дюранолов в виде гранул РД, как и в случае кубовых красителей — Каледонов [32].

4.2. ВНЕШНИЙ ВИД И ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКОВ И ГРАНУЛ

Размеры и форма отдельных микрочастиц порошков (порошинок) и гранул определяют такие важные эксплуатационные свойства, как пыление, смачиваемость и суспендируемость. По внешнему виду частиц можно судить о способах их получения. Например, Романтрены и Микросетилы (АКНА) в виде тонких порошков для крашения (МФ — микрофине) и высокодисперсных порошков (УД — ультрадисперс) имеют форму шариков (диаметром до 150 мкм), с блестящей поверхностью, которая представляет собой пленку из дефлокулянтов и диспергаторов. Аналогичный вид и форму имеют Сетацилы (Гейги). Частицы порошков кубовых и дисперсных красителей меньше названных выше и имеют вид пылинок с матовой шероховатой поверхностью. Такое различие обусловлено тем, что после сушки эти порошковые красители подвергаются сухому помолу в штифтовых мельницах типа Эксельсюр, тогда как Романтрены лишь просеиваются через сита. Гладкая поверхность шарообразных частиц красителей подобных Романтренам способствует более легкой флюидизации и меньшему пылению. Эти свойства порошков АКНА

Таблица 4.1

Насыпная плотность некоторых красителей

Краситель	Выпускная форма	Насыпная плотность, г/см ³	D _φ , %					Q, баллы
			≤4,3 мкм	3,3 мкм	2,8 мкм	2,4 мкм	2,2 мкм	
Кубовый коричневый СКД	Порошок	0,5	98,6	98,4	98,0	98,0	98,1	5
	Гранулы	0,7	99,0	99,0	98,8	99,0	98,0	5+
коричневый КД	Порошок	0,6	97,6	97,6	97,5	90,5	94,0	4—
	Гранулы	0,7	98,3	98,0	97,5	98,5	97,9	5—
бордо Д	Порошок	0,4	93,0	94,0	92	90,0	91,2	3
	Гранулы	0,6	94,5	94,1	94,1	91,2	91,0	4
голубой КД	Порошок	0,75	91,4	92,8	91,4	93,9	93,9	5+
	Гранулы	0,80	93,5	94,3	94,3	94,0	92,5	5+
Дисперсный оранжевый 5К полиэфирный	Порошок	0,53	99,5	97,5	96,5	94,5	91,5	4—
	Гранулы	0,92	100,0	99,0	97,5	96,5	96,0	5+

и других фирм делают их близкими к гранулированным красителям, в частности Теразилам и Сетацилам (рис. 4.1).

Гранулированные красители бывают двух видов — ломаные гранулы неправильной формы и шарообразные гранулы [11]. Последние лучше смачиваются, и скорость образования красильных суспензий у них больше; они легче пересыпаются и дозируются. Насыпная плотность гранулированных красителей на 0,1—0,2 г/см³ больше, чем у порошков (табл. 4.1) [55].

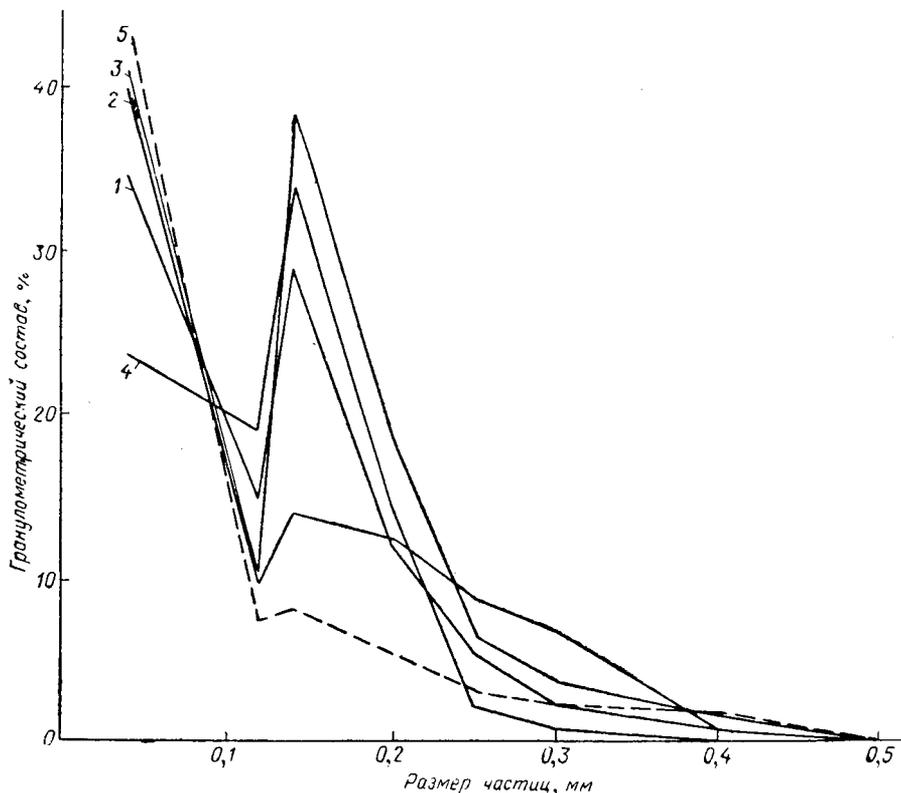


Рис. 4.1. Гранулометрический состав Теразилов и Сетацплов.

Исходя из классификации дисперсных систем по признакам агрегатного состояния фаз [43], порошки и шарообразные гранулы следует отнести к аэрогелям; ломаные гранулы — к уплотненным порошкам.

Единственно возможным способом сохранения в твердой выпускной форме той высокой дисперсности «элементарных» частиц, которая достигается в процессе мокрого диспергирования исходных пигментов, можно считать кратковременную сушку в мягком режиме полученных после измельчения суспензий, поставленных на тип. В момент распыления образуется аэрозоль, который практически одновременно с испарением влаги коагулирует и превращается в аэрогель

с частицами диаметром 15—100 мкм и выше. Крупные частицы оседают первыми, а тонкие вследствие интенсивного броуновского движения в газовой среде сталкиваются и, в тех случаях, когда их размер ниже некоторой критической величины, соединяются в агломераты и агрегаты (аутогезия) [44, 45]. В связи с особенностями диспергирования в пластичном режиме испарение влаги при сушке в присутствии необходимого количества диспергаторов должно приводить к минимальной агрегации частиц, что и наблюдается в ленточной сушилке.

Для процессов крашения большое значение имеют размеры частиц дисперсной фазы красильных суспензий,готавливаемых из порошковых и гранулированных красителей. Эти суспензии характеризуются полидисперсностью в определенном диапазоне размеров — от долей до нескольких микрометров.

Твердые выпускные формы занимают промежуточное положение между коллоидными и микрогетерогенными связанно-дисперсными системами. Важнейшим показателем эксплуатационных свойств суспензий является их устойчивость. Вследствие процесса сушки порошковые формы отличаются по дисперсности от соответствующих им жидких форм. Эта разница тем менее выражена, чем жидкие формы — пасты менее концентрированы и, следовательно, менее структурированы, т. е. приближаются к свободно-дисперсным системам. Так, основная масса частиц, более 90 вес. %, Вискофилей (Сандоз) имеет размеры < 2,4 мкм (табл. 4.2). Особенно высокой дисперсностью (97—99,5% частиц диаметром < 2,4 мкм) обладает паста, характеризующиеся оценкой Q по капельной пробе на 1 балл выше, чем у соответствующих порошков [55]. Дисперсный состав современных выпускных форм красителей наиболее полно представлен (рис. 4.2) дифференциальными кривыми распределения, построенными по результатам, полученным комплексным методом дисперсионного анализа [46, 47].

Таблица 4.2

Дисперсный состав красителей Вискофиль

Вискофиль	Дисперсионный состав (× 600) *, мкм		D _{0.2,4} , %		D _{0.1} , % (по устойчивости к оседанию в течение 1 ч)	D _{0.2} , % (по центрифугальному способу, ϕ = 2,0 мкм)	Q, баллы	
	диапазон размеров частиц	размер основной массы частиц	порошок	паста			порошок	паста
Желтый ГЛ	До 5	До 3	97,5	96,9	93,6	96,4	4—5	4—5
Красный РЛ	5	3	93,5	97,5	95,2	96,8	4	4
Алый ГЛ	3	3	87,5	98,9	97,0	96,2	3—4	4
Синий РЛ	3—10	3	89,2	97,6	95,2	94,7	4	4—5
Желто-коричневый ГЛ	3	3	95,0	99,5	87,6	94,3	4	4—5
Красно-коричневый РЛ	5—8	3	96,6	99,2	95,3	96,6	4	4—5

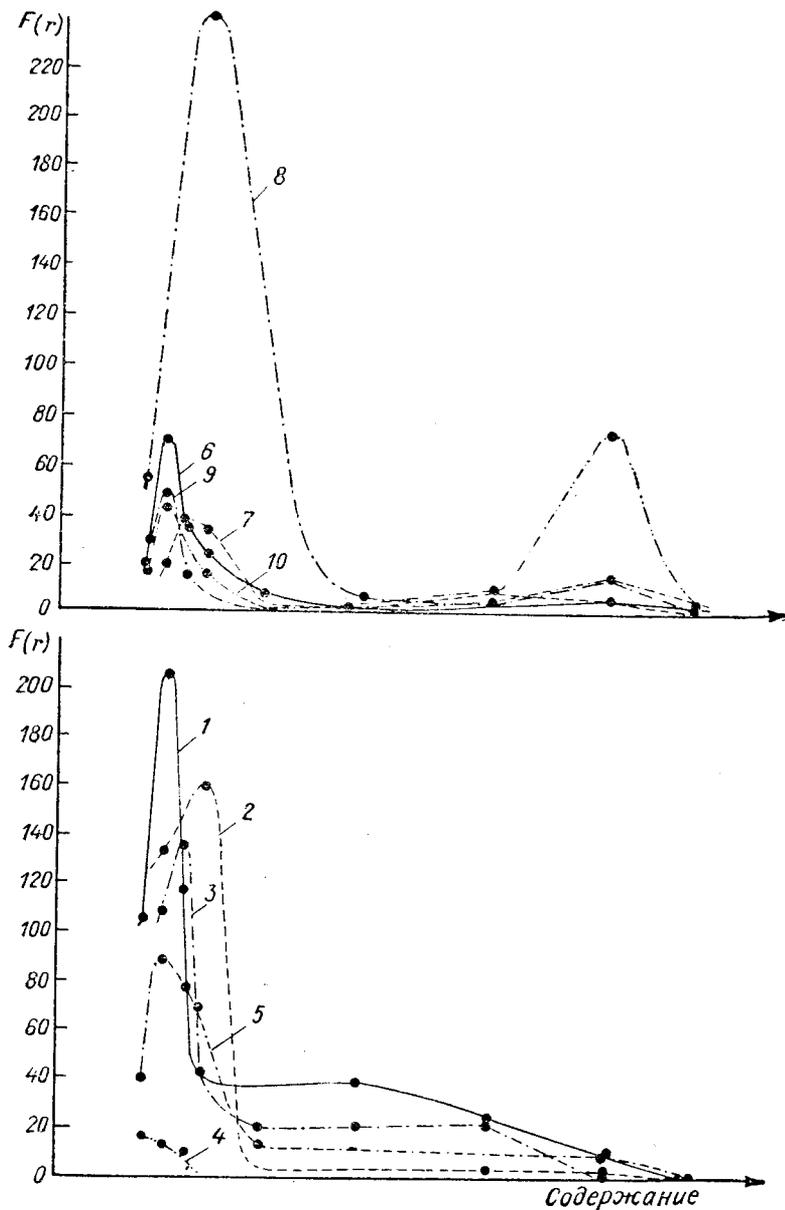


Рис. 4.2. Дифференциальные кривые распределения частиц Каледонов и Кубовых красителей в форме гранул:

- 1 — Кубовый ярко-фиолетовый КД, гранулы; 2 — Каледон ярко-фиолетовый 4Р, гранулы;
- 3 — Каледон нефритово-зеленый НН, тонкий порошок; 4 — ФД Каледон золотисто-желтый ГР, тонкий порошок; 5 — Каледон синий Икс РН; 6 — ФДН Каледон нефритово-зеленый 2Г, гранулы; 7 — Каледон нефритово-зеленый Икс БН, гранулы; 8 — Кубовый ярко-зеленый СД, гранулы; 9 — ФД Каледон нефритово-зеленый 2Г, тонкий порошок; 10 — Кубовый ярко-зеленый ЖД, гранулы.

Сопоставление дисперсного состава порошковых и гранулированных кубовых красителей марки Д и Каледонов (АйСиАй) показывает, что Каледон нефритово-зеленый 2Г ФДН в форме гранул «более монодисперсен», чем тонкий порошок ФД, так как в первом случае зона максимума кривой уже (0,12—0,25 мкм), а сам максимум выше, чем у порошковой формы. Соответствующий ему Кубовый ярко-зеленый ЖД в виде гранул является более дисперсным: частицы диаметром $> 3,0$ мкм полностью отсутствуют. Начиная с размеров частиц $r_{э\kappa\text{в}} = 0,3$ мкм, кривая повышается и после 0,1 мкм выходит за пределы измерений, т. е. ее максимум находится в коллоидной области размеров ($< 0,1$ мкм). Интегральные кривые, характеризующие дисперсный состав ряда красителей, показывают, что ~ 97 —98 вес. % частиц имеют диаметр < 3 мкм [48].

Дисперсность характеризуют следующими параметрами: показателем фильтруемости D_{\varnothing} (в %) через фильтры с размерами пор 2,2 и 2,4 мкм, показателем седиментационной устойчивости в гравитационном поле D_y (в %) ($\varnothing < 2$ —3 мкм) [49, 50] и в центробежном поле $D_{\text{ц}}$ (в %) для частиц $\varnothing = 2$ мкм и меньше [51]. Для кубовых красителей можно использовать показатель D_{κ} (в %) [49—53]. При сравнении кубовых красителей марки Д (РХК) с соответствующими Романтренами МФ и УД оказалось, что красители марки МФ менее тонкие и однородные ($D_{\varnothing} = 50 \div 80\%$, $D_y = 50 \div 90\%$, $Q = 3 \div 4$ балла), чем красители марки УД, которые характеризуются $D_{\varnothing} = 93 \div 99\%$, $D_y = 90 \div 99\%$ и $Q = 4 \div 5$. Они близки соответствующим маркам Д ($D_{\varnothing} = 88 \div 95\%$, $D_y = 80 \div 95\%$, $Q = 4 \div 5$).

Дисперсность твердых форм, предназначенных для суспензионного крашения, характеризуется показателями D_{\varnothing} , D_y и $D_{\text{ц}}$ не менее 90%. Капельной пробой удается обнаружить качественное различие дисперсного состава: Вискофили в порошке менее дисперсны, чем в форме паст, и несколько превосходят по тонине Индантрены коллоизоль. Каледоны ФД уступают последним, в то время как Каледоны ФДН и Скью близки к ним. Кубовые красители марки Д не уступают им. Для общей технической характеристики этих показателей достаточно. Способы, основанные на определении суммарного содержания частиц с $\varnothing < 2$ —3 мкм, не позволяют дифференцировать красители близкие друг к другу по содержанию частиц с размерами около верхнего предела. Необходимо использовать точные способы и расчеты (см. 2.2) и применять для определений более совершенные приборы, например дисковые центрифуги [13].

Отмечается общая тенденция к повышению дисперсности и однородности дисперсного состава твердых выпускных форм кубовых и дисперсных красителей. Красители с основной массой (более 90%) частиц $\varnothing < 2,2$ мкм содержат значительную фракцию частиц с субмикроскопическими размерами. Полученные с помощью комплексного метода дисперсионного анализа результаты показывают, что максимум этой фракции находится в области 0,2—0,3 мкм, что соответствует литературным данным [54].

Гранулированные красители однородны по дисперсному составу в пределах до 3 мкм и ниже и преимущественно содержат фракции частиц субмикроскопических размеров (до 80—85%). Это достигается путем комбинированного диспергирования на нескольких видах размольного оборудования и с применением сепарации, отделяющей те частицы, размеры которых выходят за определенные пределы, например $\varnothing > 3$ мкм в твердых выпускных формах кубовых красителей для суспензионного крашения.

Вопрос о предельном увеличении содержания частиц коллоидной фракции определяется равновесием между процессами разрушения и агрегации в ходе измельчения и критическим радиусом частиц, ниже которого они слипаются во время распылительной сушки. Поверхность раздела продолжает существовать и после агрегации частиц в порошках и гранулах. Во время образования красильных водных суспензий путем суспендирования выпускных форм имеет место самопроизвольное (или с участием слабых сил в случае перемешивания) диспергирование твердых выпускных форм. Суспензия обладает большой агрегативной и седиментационной устойчивостью. Все это объясняет тенденцию к некоторому снижению концентрации красителей в тонкодисперсных выпускных формах по сравнению с обычными или тонкими порошками; отношение содержания красителя к содержанию диспергаторов и наполнителей составляет в первом случае 1 : 3—1 : 2 (т. е. 25—30 вес. % пигмента), а во втором 1 : 1,5—1 : 1 (т. е. 40—50 вес. % пигмента). Судить о пригодности кубовых красителей для крашения по тому или иному способу не представляется возможным только на основании показателей дисперсности — D_{\varnothing} , D_y , D_c , D_k . Требуется дополнительные характеристики дисперсного состава по капельной пробе в баллах. Располагая значениями D_{\varnothing} (в %) при $d_{эжв} = 2,2$ мкм и Q (в баллах), можно рассчитать кривую распределения частиц по размерам тонкодисперсных форм красителей (см. уравнения в разделе 2.2). Это положение действительно и для дисперсных красителей. Для кубовых красителей необходимо располагать еще данными о скорости восстановления (см. 4.6).

4.3. НЕПЫЛЯЩИЕ ПОРОШКИ

4.3.1. Определение пылящей способности порошковых красителей

Пыление порошковых красителей приводит к запыленности помещений, часто превышающей допустимые санитарные нормы. Это зависит не только от склонности порошков к пылению, но и от вида технологической аппаратуры (мельницы сухого помола, сушилки, сита и т. п.), скорости и характера перемещения воздушных потоков, температуры окружающей среды и других непостоянных и трудноучитываемых факторов. Следовательно, степень запыленности воздуха помещений [56] не может служить количественным показателем склонности порошков к пылению.

Ряд методик позволяет проводить измерения в стандартных условиях. Андреасен [57] первый попытался разработать методику, не зависящую от внешних воздействий. Он всыпал навеску порошка через узкую щель в вертикальную трубу известного диаметра и длины и взвешивал порошок, осевший на дно трубы за определенный промежуток времени. Критерием распыляемости порошка служило количество осадка (в %). Фирма Кассела для определения пыления тонкодисперсных порошков типа 8073 применяет способ, основанный на фотометрическом измерении облака пыли, создаваемого навеской испытываемого порошка в специальной камере.

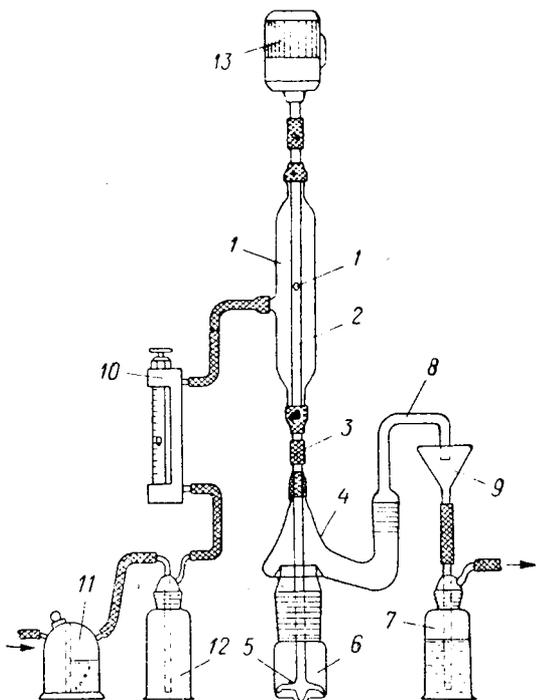


Рис. 4.3. Схема установки для определения пылящей способности порошков.

Измерительный стаканчик 6 с подпятником соединен шлифом с Ч-образной насадкой 4, через прямой отрезок которой проходит мешалка 5. Воздухоподводящая трубка 2 с боковым отверстием 1, вмонтированная с помощью резиновых затворов в кожух, соединяется резиновой трубкой 3 с мешалкой и эластичной муфтой с электродвигателем 13 (1420 об/мин 80 Вт). Сжатый воздух, поступающий из компрессора или баллона, осушается в склянке Тищенко 11 с серной кислотой, затем через ловушку 12 и ротамер 9 направляется в кожух. Система улавливания пылевого потока состоит из отводящей трубки 8, соединенной шлифом с боковым отверстием Ч-образной насадки, улавливающей поронки 9 и водяной ловушки 7, соединенной вакуум-насосом (система улавливания предназначена для работы с сильно пылящими и токсичными веществами).

В случае растворимых в воде кислотных и активных красителей и некоторых органических полупродуктов предложена методика, по которой через навеску порошка, помещенную в сосуд специального прибора, продувается воздух. Пылевое облако выводится потоком воздуха из сосуда и улавливается. По количеству порошка, улетевшего в виде пыли, судят о его пылящей способности [21]; принцип продувки воздуха был использован и фирмой АКНА для контроля пыления порошков красителей [58].

Особенности реконструированной автором установки [22] следующие (рис. 4.3): мешалка сделана двухлопастной, двухструй-

ной. В центре дна стаканчика углубление — подпятник для установки и стабилизации мешалки в осевом и радиальном направлении. Струи воздуха из нее направлены вниз для создания псевдооживленного слоя порошка, чем обеспечивается пылеобразование. Благодаря Ч-образной насадке улетающая пыль красителя не может попасть обратно в стаканчик; исключен ртутный затвор; расход воздуха для

всех измерений равен 1000 мл/мин. С целью повышения чувствительности и изменения диапазона измерений в ротаметре типа РС-3А стальной поплавок заменен алюминиевым тех же размеров. Ротаметр градуирован с помощью газовых часов. Мощность электродвигателя выбрана такой, чтобы обеспечивала постоянство вращения при преодолении трения в трех резиновых затворах и подпятнике. Пылящую способность рассчитывают по остатку порошка в измерительном стаканчике после продувки воздуха. В настоящее время воздух заменен азотом для обеспечения постоянства дозирования.

О п р е д е л е н и е п ы л я щ е й с п о с о б н о с т и (ПС). Во взвешенный на аналитических весах измерительный стаканчик помещают 2 г испытуемого порошка и устанавливают в прибор. Подсоединяют систему улавливания к вакуумной линии, одновременно с подачей воздуха (или азота) включают электродвигатель и секундомер. Измеряют 3 мин, после чего подачу воздуха прекращают и двигатель выключают. Измерительный стаканчик с оставшимся порошком снимают, стряхивают в него остатки порошка с мешалки и взвешивают (точность $\pm 0,0001$ г). ПС (в %) рассчитывают по уравнению:

$$ПС = \frac{a-b}{a} \cdot 100 \quad (4.1)$$

где a — навеска, г; b — масса оставшегося порошка, г.

Пылящая способность выражается долей порошка, улетевшего в виде пыли в выбранных стандартных условиях. При установлении величины навески, расхода воздуха, продолжительности измерения исходят из следующего: в выбранных условиях все испытуемые красители должны иметь экспериментально ощутимую и хорошо воспроизводимую величину ПС (не более 30%), т. е. необходимо, чтобы $\sim 2/3$ навески порошка оставалось в стаканчике после измерений. Точность измерений составляет $\pm 5\%$. Практически непылящими можно считать порошки красителей с ПС равной 1%.

4.3.2. Механизм действия ингибиторов пыления и их эффективность

Механизм действия ингибиторов пыления. Пыление порошков, т. е. отрыв отдельных частиц от общей массы порошка, происходит в результате внешних воздействий. Механизм отрыва частиц от поверхности порошка изучен еще недостаточно полно [1, 43]. Поэтому трудно рассчитать, какая часть энергии внешнего воздействия расходуется на отрыв частицы. Силу воздушного потока, стремящуюся распылить порошок, в простейшем случае можно разложить на две составляющие: одну — направленную вдоль поверхности слоя порошка, другую — перпендикулярно к этой поверхности. Горизонтальная составляющая стремится сдвинуть верхние слои порошка друг относительно друга, при этом она ослабляется силами трения. Ее действие проявляется после того, как частицы оторвутся от поверхности порошка. Действие вертикальной составляющей направлено на преодоление силы тяжести отдельных частиц верхнего

слоя, так как силы взаимодействия между частицами сухого порошка незначительны. Можно ожидать, что отрыв частицы произойдет в том случае, когда величина вертикальной составляющей равна весу частицы или превышает его. Порошки органических красителей обычно содержат 1—3% влаги, распределенной в объеме частиц; они практически сухие, в связи с чем большинство красителей обладает значительной пылящей способностью. Размер частиц порошков красителей находится в пределах от 15 до 100 мкм. Масса отдельных частиц при плотности нерастворимых в воде красителей $\sim 1,4 \text{ г/см}^3$ [48] составляет от $2,8 \cdot 10^{-9}$ до $7,0 \cdot 10^{-7}$ г. По-видимому, минимальная величина силы отрыва частицы должна быть того же порядка.

Порошки красителей, лишенные способности пылить (не пылящие порошки) путем добавления органических полярных жидкостей, минеральных или силиконовых масел и других ингибиторов пыления, можно рассматривать как аэрогели, состоящие из твердых контактирующих частиц, разделенных прослойками жидкости, в которой эти частицы не растворяются и не набухают. Между частицами действуют стягивающие капиллярные силы [59—63]. Порошки красителей после сухого помола состоят из частиц разного размера с шероховатой поверхностью и должны обладать способностью удерживать капиллярно максимальное количество жидкости. У порошков металлов, например, было установлено, что по мере увеличения различия в размерах частиц и повышения степени их шероховатости относительный объем капиллярно удерживаемой жидкости значительно уменьшается [59]. Изучение капиллярных усилий, стягивающих два сферических металлических шарика с защемленной между ними жидкостью, показало, что максимальное значение стягивающего усилия F , соответствующего минимальному количеству жидкости, может быть рассчитано по уравнению:

$$F = 2\pi R\sigma \cos \theta \quad (4.2)$$

где R — радиус частицы; σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания.

Ингибиторы пыления почти полностью смачивают краситель, следовательно, в этом случае $\theta \approx 0$:

$$F = 2\pi R\sigma \quad (4.3)$$

Величины σ разных ингибиторов близки — для трансформаторного масла 29,1, а для силиконовых жидкостей ~ 20 дин/см [64]. Капиллярная стягивающая сила между двумя частицами, рассчитанная по уравнению (4.2) для частиц порошка размером от 15 до 100 мкм, составляет от 0,1 до 0,63 дин, или от $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ гс. Сравнивая величины капиллярного стягивающего усилия с весом частиц порошка, можно заметить, что первые на 3—5 порядков выше, чем вторые. При этом с увеличением зазора между частицами величина стягивающей силы повышается [62].

Ингибиторы пыления оказывают самое сильное влияние на мелкие частицы, наиболее склонные к распылению. В простейшем случае

частица находится на поверхности обеспыленного порошка, подвергающегося действию внешней распыляющей силы, и имеет контакт лишь с одной частицей (рис. 4.4). На частицу *A*, стремящуюся улететь по траектории *E*, действует сила тяжести *P*, суммирующаяся в данном случае с нею капиллярная стягивающая сила *F* и противоположно им направленная вертикальная составляющая *P₁* силы отрыва. Примем, что горизонтальная составляющая уравновешена сопротивлением слоя порошка, а вертикальная *P₁* близка по величине весу частицы, т. е. *P₁* — *P*. Отношение (*P* + *F*)/*P* показывает, во сколько раз сила, стремящаяся удержать частицу на поверхности

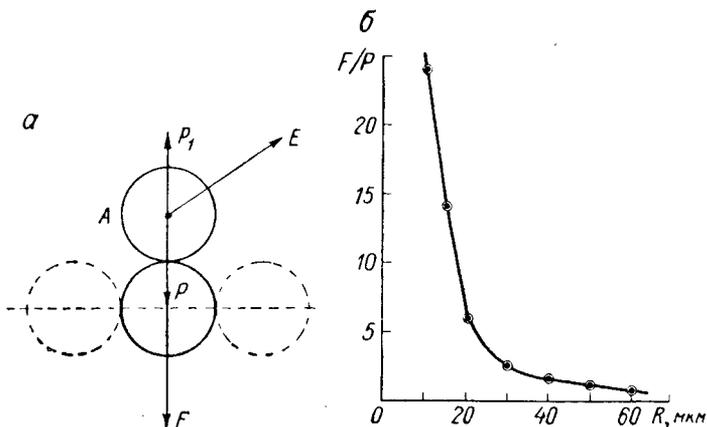


Рис. 4.4. Зависимость относительной величины капиллярной стягивающей силы (*F/P*) от радиуса (*R*) частиц порошкового красителя с добавкой ингибитора пыления (*a* и *б*).

порошка, больше силы отрыва. Поскольку *P₁* на несколько порядков меньше, чем *F*, можно считать, что (*P* + *F*)/*P* ≈ *F/P*, тогда:

$$\frac{F}{P} = \frac{2\pi R\sigma}{4/3\pi R^3\gamma} = \frac{3\sigma}{2\gamma R^2} \quad (4.4)$$

Для данных условий $\sigma = 20$ дин/см, $\gamma = 1,4$ гс/см³

$$\frac{F}{P} = \frac{24}{R^2} \quad (4.5)$$

Графически эта монотонная функция изображается квадратной гиперболой. Относительная величина капиллярной стягивающей силы возрастает тем больше, чем меньше радиус частицы. Пример иллюстрирует действие капиллярных сил лишь между двумя частицами. Учитывая, что каждая из них находится в контакте с несколькими (от 6 до 12) соседними частицами, а последние с другими и т. д., очевидно, что воздействий, при которых обычный порошок пылит, недостаточно для распыления порошка с добавкой ингибитора.

Если принять средний диаметр частиц порошка равным 50 мкм, а количество ингибитора 1%, то при расчете оказывается, что

толщина пленки ингибитора при равномерном распределении на поверхности частиц равна $\sim 0,2$ мкм. Фактически она еще меньше, так как основная масса ингибитора заключена на стыках между частицами, в которых образуются мениски в виде манжет, так называемый н о п о и д, являющийся причиной возникновения капиллярной стягивающей силы. Затекание жидкости в стыки между частицами вызвано, как полагают [61], тем, что $\sigma_{т/т}$ уменьшается вследствие этого до величины $\sigma_{ж/т}$.

Эффективность ингибиторов пыления. Эффективность ингибиторов пыления должна проявляться при добавлении их в малых количествах — не более 2%. Величина ПС порошков не должна превышать 1% после приготовления и длительного хранения; присутствие ингибиторов не должно отрицательно влиять на колористические свойства красителей, а также на их внешний вид, дисперсность, смачиваемость водой и способность образовывать устойчивые суспензии; они должны быть доступными и недорогими. Об эффективности добавки разных веществ в качестве ингибиторов пыления

Таблица 4.3

Сравнительная характеристика ПС (в %) кубовых и дисперсных красителей с разными ингибиторами пыления

Краситель	Ингибитор *				
	без добавок	трансформаторное масло	алкилбензол	автол	полиэтил-силоксановые жидкости (№ 1-5)
Кубовый					
золотисто-желтый ЖХД	10,0	0,3	0,5	0,4	0,4
золотисто-желтый КХД	9,0	0,2	0,2	0,4	0,4
ярко-оранжевый КХД	6,1	0,3	0,3	0,3	0,5
ярко-зеленый СД	6,8	0,3	0,2	0,7	0,3
ярко-зеленый ЖД	9,1	0,3	0,3	0,4	0,4
синий ОД	6,6	0,4	0,4	0,2	0,3
ярко-голубой ЗД	7,5	0,4	0,5	0,3	0,3
ярко-фиолетовый КД	8,7	0,3	0,3	0,6	0,5
Триондиго					
оранжевый КХВ	7,8	0,5	0,2	0,2	0,4
красно-коричневый ЖВ	5,0	0,3	0,3	0,2	0,3
Дисперсный					
желтый 6З	18,0	0,4	0,8	0,8	0,7
красный 2С	10,8	0,5	0,4	0,7	0,8
розовый Ж	22,7	0,5	0,5	0,9	0,9
ярко-розовый	17,1	0,4	0,5	0,4	0,8
фиолетовый 4С	18,9	0,8	0,5	0,3	0,7
фиолетовый К	15,8	0,4	0,4	0,5	0,6
синий К	6,7	0,8	0,6	0,4	0,5
сине-зеленый	15,9	0,5	0,6	0,7	0,9
коричневый	11,4	0,3	0,4	0,2	0,6
черный З	7,4	0,4	0,6	0,3	0,5

* Добавка ингибитора пыления составляла 1% в случае кубовых и 2% — в случае дисперсных красителей.

можно судить на примере порошка Кубового золотисто-желтого ЖХД (ПС в %, добавки ингибиторов — 1 вес. % от порошка):

Краситель (порошок)	Глицерин	Вазелиновое масло	Олеиновая кислота	Алкилбензол	Трансформаторное масло	Автол	Полиэтил-силоксаны № 1—5
10,0	7,4	4,0	0,4	0,5	0,3	0,3	0,6—0,4

Глицерин наиболее активен; благодаря гидрофильности в нем хорошо растворяются входящие в состав порошка растворимые добавки, а сами частицы тонкодисперсного красителя образуют суспензию. В порошке глицерин быстро впитывается его частицами в месте первоначального контакта.

Вазелиновое масло понижает ПС примерно в два раза; олеиновая кислота — активный ингибитор, но ухудшает смачиваемость красителей и способствует их агрегации, о чем свидетельствует низкая оценка по капельной пробе. Активность остальных ингибиторов приведена выше.

Непылящие порошки кубовых красителей с ПС менее 1 % содержат ингибитор в количестве 1 вес. % (от порошка). Для достижения того же эффекта у дисперсных красителей необходимо добавлять 2 вес. % ингибитора. Обеспыливающий эффект полиэтилсилоксанов практически одинаков при добавлении к кубовым и дисперсным красителям и достигается введением их в количестве 1 вес. %. Введенные в готовые порошки, все они (№ 1—5) дают примерно одинаковый эффект. Добавка алкилбензола, трансформаторного масла, Автола-18, полиэтилсилоксанов в количестве 1—2 вес. % от порошковых кубовых и дисперсных красителей снижает ПС в 10—50 раз, не влияя отрицательно на их колористические свойства и другие показатели качества. Стабильность непылящих свойств порошков красителей зависит от природы ингибитора. Наибольшую устойчивость к пылению обеспечивают трансформаторное масло, Автол-18 и полиэтилсилоксановые жидкости № 3, 4 и 5. Увеличение пылящей способности порошков во времени связано с летучестью ингибиторов.

Получение порошковых кубовых и дисперсных красителей состоит из операций диспергирования, сепарации (в случае необходимости), постановки суспензии на тип, распылительной сушки (сухой помол), постановки порошка на тип в смесевом барабане, фасовки и упаковки, т. е. более половины всех технологических стадий проходит с порошковыми красителями. Обеспыливание порошков в самом конце процесса обладает тем недостатком, что во всех операциях после сушки суспензии имеет место сильное выделение пыли, превышающее допустимые нормы (10 мг/м³), а краситель приобретает непылящие свойства лишь на завершающей стадии процесса. В современной красильной технике используют по возможности низкие жидкостные коэффициенты, автоматическое дозирование заранее приготовленных на химических станциях красильных растворов и суспензий красителей. В связи с этим имеет особое значение легкость замешивания и суспендирования нерастворимых красителей, устранение выделения пыли и исключение их потерь.

Новый подход к обеспыливанию порошков, предложенный автором с сотрудниками [24, 25], состоит в том, что ингибиторы пыления вводят в виде эмульсий в суспензии измельченных красителей перед их распылительной сушкой.

Наиболее эффективным эмульгатором при приготовлении эмульсии силиконовых масел является препарат ОП-10. Для получения на высокооборотных мешалках (5000 об/мин) устойчивых высокодисперсных 75%-ных эмульсий полиэтилсилоксановых жидкостей № 3, 4, 5 пользуются 1% раствором препарата ОП-10. В промышленных условиях эмульсии силиконовых ингибиторов в его водных 1% растворах готовят на виброколлоидной мельнице типа ПУК-Викозатор (фирма Пробст унд Класс). Эмульсия обладает хорошей устойчивостью при хранении в течение многих месяцев, легко и равномерно распределяется в суспензии красителя, которую затем подвергают распылительной сушке при температуре входящих газов ~ 180 °С.

Наиболее эффективны полиэтилсилоксановая жидкость № 5 и Автол-18, что связано с их относительно низкой летучестью в условиях распылительной сушки. Температура в зоне сушки резко (за доли секунды) снижается со 180 до 90—95 °С в результате испарения большого количества влаги. Этого времени достаточно и для испарения ингибитора. Трансформаторное масло и жидкость № 3 практически полностью улетучиваются при сушке суспензии красителя, а высушенный порошок сильно пылит. При использовании эмульсии жидкости № 4 в количестве 2 вес. % (от сухих веществ суспензии) ПС порошка уменьшается в 2—3 раза, так как ингибитор не полностью улетучивается во время сушки. Жидкость № 5 (т. кип. > 250 °С) наименее летуча и является наиболее эффективной как ингибитор даже в количестве 0,5 вес. % от сухого вещества суспензии.

При производстве Кубового ярко-оранжевого КХД во время сухого помола готового порошка, обеспыленного Автолом-18, содержание пыли красителя в рабочей зоне составляло от 0,69 до 5,9 мг/м³, в то время как в цехах, где не проводилось обеспыливания, запыленность у сушилок была во много раз больше допустимых норм, что требовало работы в противогазах.

Ниже показано влияние на ПС (в %) добавки 0,5 вес. % ингибитора пыления — полиэтилсилоксановой жидкости № 5:

	Без добавки	С добавкой
Кубовый		
ярко-зеленый СД	6,8	0,4
золотисто-желтый ЖХД	11,5	0,2
ярко-фиолетовый КД	7,2	0,1
коричневый СКД	5,9	0,4
Дисперсный		
синий К	6,3	0,1
желтый прочный 2К	9,6	0,1
синие-зеленый	15,9	0,4
синий полэфирный	11,5	0,3
желтый 63	18,2	0,26

4.3.3. Смачивание порошковых выпускных форм

Явление смачивания. Явление смачивания твердых тел рассматривается исходя из понятий о поверхностном и пограничном натяжении. Растекание жидкости на поверхности твердого тела называют смачиванием, а его количественной характеристикой служит величина косинуса краевого угла смачивания θ (рис. 4.5). Как видно из схемы, тело смачивается при $0^\circ < \theta < 90^\circ$ и не смачивается, когда $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Величина θ определяется взаимодействием сил поверхностного натяжения σ , действующих на границе раздела фаз жидкость/воздух ($\sigma_{1,2}$), жидкость/твердое тело ($\sigma_{1,3}$)

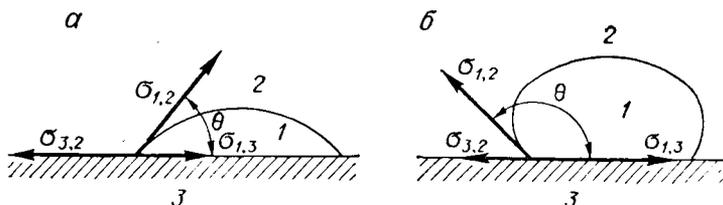


Рис. 4.5. Схема смачивания жидкостью (1) поверхности твердого тела (3) на границе раздела с воздухом (2):

а — твердое тело смачивается при $\theta < 90^\circ$; б — твердое тело не смачивается, $\theta > 90^\circ$.

и воздух/твердое тело ($\sigma_{2,3}$). Эти силы поверхностного натяжения связаны с величиной θ известным уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (4.6)$$

Теоретически процесс смачивания состоит из нескольких этапов, которые для удобства принято рассматривать по отдельности [43, 66]. Процесс суспендирования, т. е. погружения в жидкость твердой частицы, имеющей форму куба с размером $1 \times 1 \times 1$ см, происходит — по Паттону [67] — в три стадии (рис. 4.6), при этом затрачивается определенная работа: на адгезию (прилипание), затем на погружение и растекание. Их сумма равна работе, затрачиваемой на суспендирование.

Поверхностное натяжение σ_3 частицы-куба с площадью одной стороны $A = 1 \text{ см}^2$ до ее соприкосновения с жидкостью численно равно его поверхностной энергии ($E = A\sigma_3$), энергия 1 см^2 поверхности жидкости равна σ_1 .

Работа адгезии. Энергия 1 см^2 поверхности раздела т/ж составляет $\sigma_{1,3}$, отсюда изменение энергии при контакте, т. е. работу адгезии, выражают уравнением:

$$\Delta E = W_a = \sigma_{1,3} - \sigma_1 - \sigma_3 \quad (4.7)$$

Работа погружения. Когда куб погружается в жидкость нижней стороной до верхней (не выше), возникающая энергия связана

с наличием четырех сторон ($4\sigma_3$), т. е. четырех новых границ раздела $4\sigma_{1,3}$:

$$\Delta E = W_i = 4\sigma_{1,3} - 4\sigma_3 \quad (4.8)$$

Работа растекания. Последняя стадия при погружении куба состоит в растекании жидкости над его верхней стороной, которая заменяется двумя новыми поверхностями: поверхностью жидкости и границы раздела ж/т. Энергия этой стадии равна:

$$\Delta E = W_s = \sigma_1 + \sigma_{1,3} - \sigma_3 \quad (4.9)$$

Работа суспендирования (образования суспензии или дисперсии). Общая работа погружения составляет $W_a + W_i + W_s$

$$\Delta E = W_d = 6\sigma_{1,3} + 6\sigma_3 \quad (4.10)$$

Хотя для иллюстрации процесса суспендирования взят один куб (1 см^3), трактовка приемлема для любой дисперсной системы. Во всех

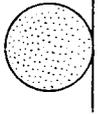
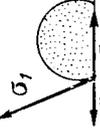
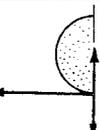
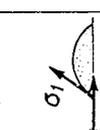
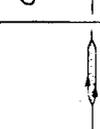
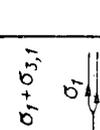
Процесс на границе раздела	Начальное состояние E_1	Конечное состояние E_2	Работа $\Delta W = E_2 - E_1$
Работа адгезии W_a (1 сторона) (Работа когезии W_c)			$\Delta W = W_a = \sigma_{3,1} - \sigma_3 - \sigma_1$ $(\Delta W = W_c = 0 - \sigma_1 - 2\sigma_1)$
Работа погружения W_i (4 сторона)			$\Delta W = W_i = 4\sigma_{3,1} - 4\sigma_3$
Работа растекания W_s (1 сторона)			$\Delta W = W_s = \sigma_{3,1} + \sigma_1 - \sigma_3$ $(W_s = W_a - W_c)$
Работа суспендирования W_d (6 сторона) ($W_d = W_a + W_i + W_s$)			$\Delta W = W_d = 6\sigma_{3,1} - 6\sigma_3$

Рис. 4.6. Положение твердого тела — куба во время его погружения в жидкость [67].

приведенных уравнениях величины σ должны быть заменены легкоизмеряемыми величинами, в частности $\sigma_{1,3} - \sigma_3$ должна быть заменена значениями $\sigma \cos \theta$ (рис. 4.7, кривая 2).

Все четыре уравнения выражаются поверхностным натяжением жидкости σ и краевым углом смачивания θ между жидкостью и твердым телом. Определив эти величины, рассчитывают для данного

Рис. 4.7. Сводная таблица затрат работы на процесс суспендирования для различных краевых углов смачивания [67].

<i>Вид работы</i>						
$W_a = -\sigma_1(\cos\theta + 1)$ <i>Адгезии</i>	0	$< 0 > -\sigma_1$	$-\sigma_1$	$< -\sigma_1 > -2\sigma_1$	$-2\sigma_1$	$< -2\sigma_1$
$W_1 = -4\sigma_1(\cos\theta)$ <i>Погрузжения</i>	$4\sigma_1$ <i>Работа погрузки</i>	$< 4\sigma_1 > 0$	0	$< 0 > -4\sigma_1$	$-4\sigma_1$	$< -4\sigma_1$
$W_2 = -\sigma_1(\cos\theta - 1)$ <i>Растекания</i>	$2\sigma_1$	$< 2\sigma_1 > \sigma_1$	σ_1	$< \sigma_1 > 0$	0	< 0
$W_3 = -6\sigma_1(\cos\theta)$ <i>Суспендирование</i>	$6\sigma_1$	$< 6\sigma_1 > 0$	0	$< 0 > -6\sigma_1$	$-6\sigma_1$	$< -6\sigma_1$
	<i>Работа растекания</i>		<i>Адгезия самопроизвольная</i>			
	<i>Работа погрузки</i>		<i>Погрузжение самопроизвольное</i>			
	<i>Растекание под силой самопроизвольное</i>		<i>Растекание под силой самопроизвольное</i>			

пигмента относительною способность образовывать суспензии [67]. Если величина работы отрицательна, это означает, что процесс протекает спонтанно (самопроизвольно), без приложения каких-либо внешних сил; если же необходимо затратить внешнюю работу, величина будет положительной. При работе равной нулю достигается равновесие между начальным и конечным состоянием и требуется минимальная энергия для того, чтобы процесс происходил. При адгезии процесс всегда протекает спонтанно. Все же спонтанное погружение бывает только тогда, когда угол $\theta < 90^\circ$, а спонтанное или вызываемое силой тяжести растекание — когда угол θ равен 0° . Так как краевые углы часто равны 0° или могут быть доведены до 0° , с явлением спонтанного суспендирования встречаются довольно часто.

Гистерезис смачивания. Твердые выпускные формы — порошки и гранулы — должны хорошо смачиваться при приготовлении водных красильных систем, содержащих текстильно-вспомогательные и поверхностно-активные вещества. Под смачиванием твердых форм понимают их способность образовать с водой тонкодисперсные красильные суспензии, т. е. суспендироваться. Способность частиц легко и равномерно распределяться в воде превалирует в понятии с м а ч и в а н и е (часто называют с м а ч и в а е м о с т ь) [65]. В красильной технике плохая смачиваемость приводит к тому, что красители с трудом замешиваются с водой при приготовлении суспензии, так как на шероховатой поверхности порошков содержится адсорбированный воздух.

Г и с т е р е з и с о м с м а ч и в а н и я называют задержку в установлении равновесного краевого угла при растекании жидкости по твердому телу, которая вызвана тем, что для вытеснения воздуха требуется некоторое время. По классической трактовке ориентация атомов, ионов или молекул на поверхности жидкого тела зависит от его предьстории. Если жидкость 1 (см. рис. 4.5) является водой, а фаза 2 соответствует воздуху или маслу и поверхность твердого тела ранее находилась в контакте с водой, то вода представляет отступающую фазу, так как на поверхности больше гидрофильных групп, чем при продвижении воды по поверхности, которая была в контакте с воздухом или маслом.

Эффект гистерезиса объясняют также шероховатостью поверхности. Краевой угол смачивания на таких поверхностях и порошках θ_1 всегда несколько отличается по величине от θ на гладкой поверхности тех же материалов: фактор микроскопической шероховатости $V = \cos \theta_1 / \cos \theta$ составляет 1,5—2 для шлифованной поверхности [65]. Задержку смачивания порошковых материалов называют дисперсионным гистерезисом [75]. При одновременном присутствии двух не смешивающихся друг с другом жидкостей смачивать твердое тело будет та из них, у которой разность полярностей с ним будет меньшей. Такая жидкость обладает большим и з б и р а т е л ь н ы м смачиванием (П. А. Ребиндер).

По избирательному смачиванию все вещества подразделяются на две группы.

1. Г и д р о ф и л ь н ы е (лучше смачиваются водой, чем углеводородами); краевой угол, образуемый со стороны воды, $\theta < 90^\circ$ и $\cos \theta > 0$. К ним относятся кварц, стекло, окиси и гидроокиси металлов, многие минеральные пигменты, целлюлоза и др.

2. Г и д р о ф о б н ы е, или о л е о ф и л ь н ы е (лучше смачиваются маслами): краевой угол со стороны воды $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$. К ним относятся углеводороды, малополярные органические соединения с большими углеводородными радикалами (пигменты). Вообще же все гидрофобные вещества обладают в какой-то мере гидрофильностью, и наоборот.

Смачивание порошков водой или неводной средой близко к смачиванию когерентного тела, например волокна, в том отношении, что оно может идти двумя путями: либо погружением или за счет капиллярного подъема жидкости, либо смачиванием части порошка, полностью погруженной в жидкость. Этот процесс часто представляет собой предварительную стадию, предшествующую дефлоркуляции, которая является неотъемлемой частью всего процесса суспендирования. При размешивании сухого порошка в относительно большем объеме жидкости, в благоприятных случаях, т. е. в присутствии ПАВ, смачивание происходит за счет одного или обоих рассмотренных выше механизмов. Продвижение жидкости в порошок в любой момент задерживается вязкостным эффектом в капиллярных порах, уже наполненных жидкостью [6].

Если смачиватель обладает свойствами эффективного дефлоркулянта, то те порции порошка, в которые жидкость уже проникла, разрушаются легче и образуют суспензию во всем объеме жидкости. Части капилляров, заполненные жидкостью, становятся короче и вязкостное давление оказывает меньшее влияние на процесс проникновения жидкости.

Измерение смачиваемости порошковых красителей. Смачиваемость порошковых красителей контролируют качественными органолептическими приемами, заключающимися в сравнении испытуемого образца с эталоном, как, например, пробы погружения в цилиндры [5, 68]; при этом выносятся оценки «лучше», «хуже» эталонного образца или «соответствует» ему. Этот метод, принятый в СССР и за рубежом, применяется и для гранул.

Навеску порошка 0,1—0,15 г (в зависимости от концентрации) насыпают в цилиндр емкостью 500 мл на зеркало воды и дают красителю свободно без перемешивания погружаться в воду. Методики с оценкой, основанной на субъективном суждении, неприемлемы для изучения процесса смачивания.

Для количественного определения смачиваемости твердых тел применяют ряд классических методов [65]. В случае порошков нерастворимых органических красителей они не пригодны.

Количественной мерой смачиваемости поверхности веществ служит величина косинуса краевого угла смачивания θ . Определение краевых углов смачивания порошков прямыми методами затруднительно, так как мениски, образующиеся на частицах порошка, практически недоступны для наблюдения и измерения. Косвенные пути,

например метод пропитки порошка, не могут быть использованы применительно к высокодисперсным красителям, так как последние суспендируются в воде и нарушается структура порошка. Колориметрические методы, основанные на измерении теплоты смачивания [69—72], для данного случая также неприемлемы, поскольку в выпускную форму красителя входит до 70% растворимых в воде вспомогательных веществ. По тем же причинам неприемлемы методы избирательной адсорбции или фильтрационного анализа [73, 74].

В 30-х гг. Ребиндером с сотрудниками [75] был предложен метод непосредственного измерения краевых углов θ путем зарисовок проекции малых капель жидкостей, наносимых на поверхность твердого тела. Позже измерение капель при их растекании проводили визуально или фотографированием [76]. Этот принцип использован при определении углов смачивания путем кино съемки в случае исследования пигментов для резины [77].

На смачивание твердого тела оказывает определенное влияние шероховатость его поверхности. В случае гидрофильной поверхности шероховатость повышает гидрофильность, а в случае гидрофобной — наоборот. С целью исключения влияния микрорельефа поверхности на краевые углы θ необходимо, чтобы она была максимально гладкой [43]. Даже чистые плоские поверхности монокристаллов имеют дефекты, т. е. они шероховаты, однако характеристики их смачивания не отличаются от показателей, полученных для поверхностей прессованных порошков тех же веществ. Некоторое влияние на величину краевого угла смачивания может оказывать впитывание воды порами таблетки красителя. Однако за 20—30 с фиксируемого контакта капли с поверхностью таблетки получают хорошо воспроизводимые результаты. Кроме того, величина пористости таблетки в подобных условиях практически не сказывается на величине краевых углов смачивания [78, 79].

Установка и методика измерения краевого угла смачивания. Для измерения угла смачивания θ порошков кубовых и дисперсных красителей был использован метод кино съемки. В связи с тем что указанные красители применяются в водных средах, в метод были внесены некоторые изменения [80]. Основными узлами установки для определения краевых углов смачивания красителей являются: термостат, источник света, экран и регистрирующая кинокамера. Термостат изготовлен из органического стекла; источником света служит осветитель ОИ-20. Теплофильтр водяной. Изображение на экране молочного стекла проецируется светосильным объективом типа Гелиос-40. Передняя стенка термостата, на которой крепится объектив, сделана из текстолита. Съемка изображения с экрана производится со скоростью 4 кадра в секунду кинокамерой типа РФК-1М, которая фотографирует на пленку одновременно изображение и показания счетчика кадров. Постоянная температура ($\pm 0,1^\circ \text{C}$) поддерживается с помощью контактного термометра.

Кварцевая кювета помещена в термостат на нивелирующем столике, положение которого можно регулировать в трех плоскостях. В специально изготовленной пресс-форме статическим прессованием

под давлением (60 кгс/см^2) на ручном гидравлическом прессе готовят круглые таблетки красителя диаметром 14 мм, которые выдерживают при максимальном давлении в течение 1 мин. Таблетки хранят в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием.

Определение краевых углов при смачивании в воздухе осложняется явлением гистерезиса. Поэтому кювету заполняют гидрофобной жидкостью, например полиэтилсилоксановой жидкостью № 1, не взаимодействующей с красителем. Таблетку красителя помещают в кювету на площадку, установленную в горизонтальной плоскости; включают обогреватель, вентилятор, а по достижении заданной температуры — осветитель; фокусируют на экране изображение краевых контуров таблетки и конца капилляра, укрепленного над центром таблетки. Экран должен быть перпендикулярным к оптической оси, проходящей через источник света, кювету, проектирующий объектив и объектив кинокамеры.

Начинают съемку, и из капилляра с помощью шарикового затвора выпускают каплю дистиллированной воды. Капля проходит через слой полиэтилсилоксановой жидкости, соприкасается с центром таблетки, и начинается процесс смачивания. Съемку прекращают, когда растекание капли приостанавливается, достигнув равновесного состояния. Процесс смачивания кубовых и дисперсных красителей в описанных условиях при

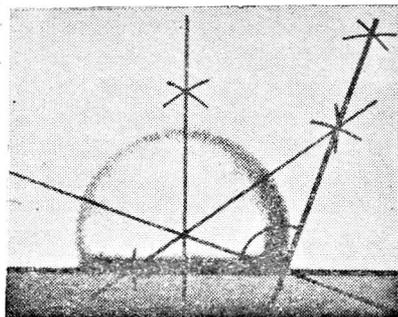
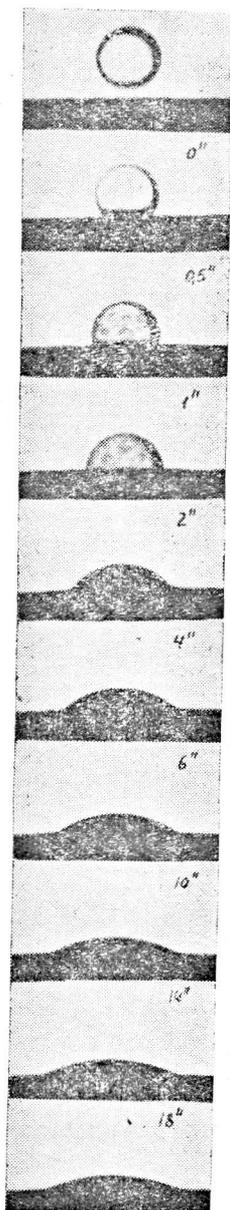


Рис. 4.8. Кинограмма смачивания Кубового ярко-зеленого ЖД (+10% ЛСН).

температуре 25 °С длится не более 30 с. Из кадров, соответствующих определенным промежуткам времени съемки, составляют кинограмму (рис. 4.8). Затем на снимках кадров кинограммы строят касательные к окружности контура капли в точке пересечения с проекцией верхней плоскости таблетки и измеряют краевые углы θ . Исходя из значений косинусов краевых углов θ и продолжительности растекания капли строят кривые кинетики смачивания $\cos \theta - \tau$ (рис. 4.9—4.11).

Процесс смачивания в условиях данной методики характеризуется степенью смачивания B (количественная характеристика равновесного состояния, при котором процесс смачивания завершен

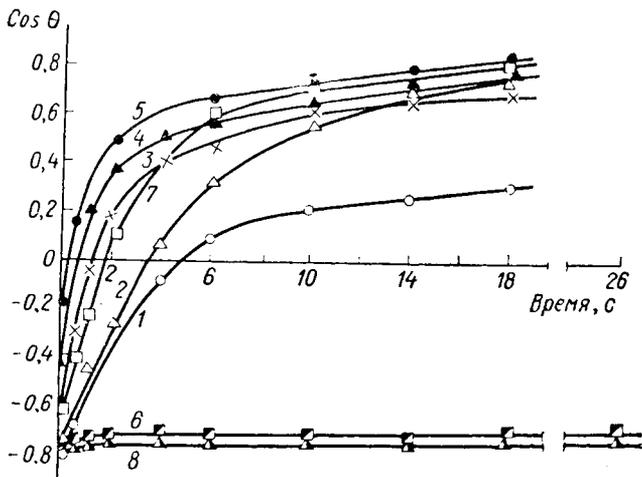


Рис. 4.9. Кинетика смачивания различных выпускных форм КИ Жубового зеленого I:

1 — Каледон нефритово-зеленый Инс БН; 2 — Кубовый ярко-зеленый СД (тип); 3 — Романтрен ярко-зеленый ФБ УД; 4 — Индантрен ярко-зеленый ФФБ; 5 — ФД Каледон нефритово-зеленый Инс Н; 6 — Краситель (пигмент технический); 7 — Краситель (пигмент очищенный).

и $\cos \theta = \text{const}$). Полному смачиванию поверхности, когда $\theta = 0^\circ$, отвечает $\cos \theta = +1$, а гипотетическому случаю полного несмачивания, когда $\theta = 180^\circ$, отвечает $\cos \theta = -1$. Скорость смачивания v , с которой достигается равновесное состояние, когда $\cos \theta = \text{const}$, выражена величиной $1/T$ (в с^{-1}).

Применение метода кино съемки для определения равновесного угла смачивания θ позволяет изучать влияние отдельных компонентов порошковых форм красителей на их смачиваемость и производить их выбор на основе количественных показателей.

Кинетика смачивания порошковых красителей. В условиях данной методики получают полную картину кинетики избирательного смачивания водой, которая вытесняет слой гидрофобной полиэтилсилоксановой жидкости (ПЭС) № 1 с поверхности таблетки и растекается на ней. Этот процесс в смысле обмена сред противоположен тому, который имеет место в так называемом флашинг-процессе, или от-

бивке воды из водных паст, теория которого рассмотрена Мойллетом [65, 66, 81].

Сухие органические пигменты гидрофобны: степень их несмачивания $B = -0,75$. Разность в смачиваемости сухих технических и предварительно отмытых пигментов $\sim 0,01$ величины B , т. е. находится в пределах ошибки метода определения θ . Наличие примесей приводит к незначительному уменьшению гидрофобности.

При растекании капли воды на прессованных таблетках $\cos \theta$ в случае ДНФ — 0,95, лигносульфоната натрия — 0,70, для их

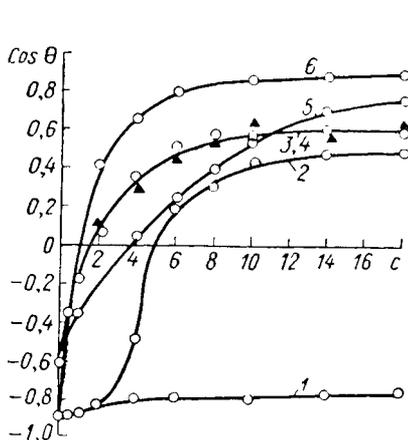


Рис. 4.10. Кинетика смачивания выпускных форм КИ Кубового зеленого 2:

1 — Кубовый ярко-зеленый Ж (пигмент);
2 — Кубовый ярко-зеленый ЖД (тип);
3 — ФД Каледон нефритово-зеленый 2Г;
4 — Романтсен ярко-зеленый Ф 2Г УД;
5 — Индантсен ярко-зеленый ГГ; 6 — Кубовый ярко-зеленый ЖД + 10% ЛСН.

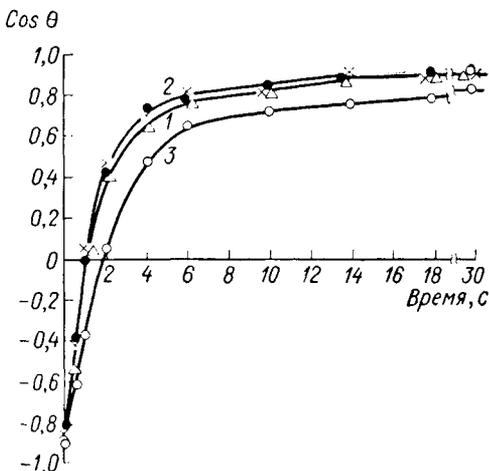


Рис. 4.11. Влияние ингибиторов пыления на смачиваемость Кубового ярко-зеленого ЖД:

1 — без ингибитора; 2 — с трансформаторным маслом и ПЭС № 5; 3 — с олеиновой кислотой.

смеси (1 : 1) — 0,85, для сульфата натрия — 0,92, хлористого натрия — 1,0. Скорость смачивания этих веществ велика и составляет для ДНФ $0,9 \text{ с}^{-1}$ и для ЛСН 2 с^{-1} . Смачиваемость красителей в порошковой форме по сравнению с исходными пигментами повышается благодаря введению дефлокулянтов, наполнителей — минеральных солей, способствующих гидрофилизации порошков (см. рис. 4.9 и 4.10). Выпускные формы порошков хорошо смачиваются, если величина $B \rightarrow 0,9$; гидрофобные ингибиторы пыления несколько улучшают ее (см. рис. 4.11).

Величина B практически постоянна для каждого порошкового красителя и не зависит от присутствия ингибиторов: краситель смачивается удовлетворительно, если B не ниже $+0,8$. Смачивание и образование красильных суспензий, при прочих равных условиях, проходит у п е п ы л я щ и х порошков лучше, чем у п ы л я щ и х, что объясняется тем, что в процессе обеспыливания гидрофобный

ингибитор либо вытесняет воздух с поверхности порошка при смешении его с готовой выпускной формой, либо предотвращает возможность адсорбции воздуха, если вводится в суспензию красителя перед сушкой, образуя на поверхности частиц порошка пленку.

Вода имеет большее сродство к гидрофилизированной поверхности частиц красителя в порошке, чем гидрофобный ингибитор, т. е. она обладает большим избирательным смачиванием по отношению к поверхности порошка. При погружении непылящего порошка в воду она стремится проникнуть в поры и капилляры, свободные от ингибитора, и вытеснить последний, а гидрофобная пленка при этом отслаивается от поверхности порошка, уступая место воде. Если ингибитор легче воды, то она всплывает на поверхность, если же тяжелее или

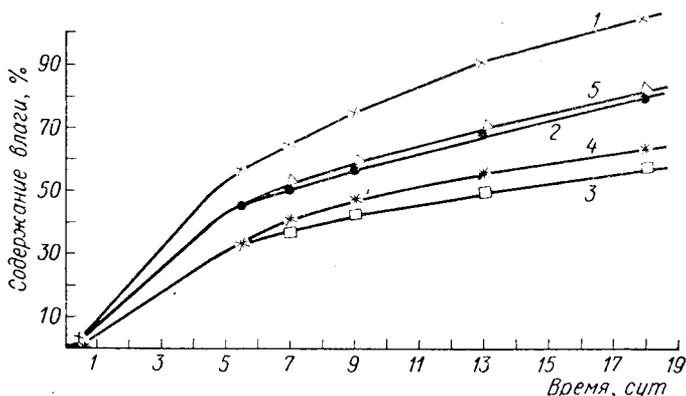


Рис. 4.12. Гигроскопичность ДНФ и ЛСН и их влияние на влагоемкость красителя Кубового ярко-зеленого С — порошка для крашения:

1 — ЛСН; 2 — ДНФ технический; 3 — краситель; 4 — 3 + 10% ЛСН; 5 — 3 + 50% ЛСН.

близок по плотности к воде — то оседает на дно сосуда. Таким образом, гидрофобные ингибиторы пыления одновременно способствуют и повышению скорости смачивания красителей водой.

В повышении смачиваемости порошков большую роль играют эффективные гидрофилизующие вещества, например лигносульфонат натрия. Обладая значительной гигроскопичностью (рис. 4.12), он способствует большему впитыванию воды в порошок.

Значения V для некоторых красителей до и после добавки ЛСН показывают, что во всех случаях наблюдается улучшение смачиваемости (табл. 4.4). Кубовый ярко-зеленый ЖД после добавки 10% ЛСН превосходит по степени и скорости смачивания все соответствующие ему образцы тонкодисперсных красителей других фирм (см. рис. 4.10). Наилучшими показателями смачиваемости — $\cos \theta$ и v — обладают порошки, содержащие одновременно ингибиторы пыления и лигносульфонат натрия (табл. 4.5). Работа $W_s = \sigma_{1,2} (\cos \theta - 1)$, затрачиваемая на капиллярное впитывание жидкости в микроскопические поры порошка, в приведенной методике определения θ должна

Влияние добавок ЛСН на смачиваемость порошков красителей

Краситель	Образцы *	$\theta, ^\circ$	B	T, c	v, c^{-1}	Работа **, дин/см ²	
						W_a^{**}	W_i^{**}
Кубовый ярко-зеленый ЖД	I	62	0,48	5,0	0,20	59,2	19,2
	II	28	0,88	1,5	0,70	79,4	39,4
ярко-зеленый СД	I	41	0,75	7,0	0,14	70,0	30,0
	II	36	0,80	3,8	0,26	72,0	32,0
ярко-оранжевый КХД	I	59	0,51	3,0	0,33	60,5	20,5
	II	39	0,78	2,3	0,43	71,2	31,2
ярко-фиолетовый КД	I	61	0,48	3,0	0,33	69,2	19,2
	II	38	0,80	2,0	0,50	72,0	32,0
Дисперсный желтый 6З	I	60	0,50	5,5	0,18	60,0	20,0
	II	47	0,68	5,2	0,19	67,2	27,2
розовый 2С полиэфирный	I	60	0,50	3,8	0,26	60,0	20,0
	II	43	0,73	1,4	0,70	69,2	29,2

* I — типовые образцы; II — то же +10% ЛСН.

** Величины W_a и W_i рассчитывали по уравнениям (4.7) и (4.8) соответственно; $\sigma_{1,2}$ на границе ПЭС № 1 с водой 40 дин/см.

Таблица 4.5

Влияние ингибиторов пыления на смачиваемость порошков красителей

Краситель	Образцы *	$\theta, ^\circ$	B	T, c	v, c^{-1}	Работа **, дин/см ²	
						W_a^{**}	W_i^{**}
Кубовый ярко-голубой 3Д	I	60	0,50	6,0	0,17	60,0	20,0
	II	53	0,60	5,0	0,20	64,0	24,0
	III	53	0,60	2,5	0,40	64,0	24,0
Дисперсный красный 2С	I	55	0,57	5,4	0,18	62,8	22,8
	II	45	0,70	4,6	0,21	69,0	28,0
	III	43	0,73	2,1	0,49	69,2	29,2
Дисперсный фиолетовый 2С	I	59	0,51	3,5	0,28	60,5	20,5
	II	43	0,73	1,5	0,66	69,2	29,2
	III	41	0,75	1,3	0,77	70,0	30,0

* I — типовой образец, II — с добавкой 10% ЛСН, III — с добавкой 10% ЛСН и ингибитора пыления.

** Величины W_a и W_i рассчитывали по уравнениям (4.7) и (4.8) соответственно; $\sigma_{1,2}$ на границе ПЭС № 1 с водой 40 дин/см.

быть максимальной, величина $\sigma_{1,2}$ — по возможности высокой, а значения угла θ — соответственно малыми. Значение $\sigma_{1,2} \cos \theta$ должно быть максимальным, так как обе переменные $\sigma_{1,2}$ и θ зависимы. Когда порошок погружен в жидкость, фаза, подлежащая удалению, должна легко проходить через нее, для чего значение $\sigma_{1,2}$ должно быть низким, а угол θ — максимальным.

Значения W_a и W_t колеблются в незначительных пределах и составляют 60—70 и 20—30 дин/см² соответственно для порошков кубовых и дисперсных красителей (табл. 4.4 и 4.5), что обуславливается близкими свойствами их поверхности благодаря примерно одинаковому содержанию красителя (30—40%), близкому дисперсному составу (основная масса частиц, т. е. 100—80 вес. %, имеет диаметр менее 5 мкм), практически одинаковому поверхностному натяжению диспергаторов (~70 дин/см для ДНФ, ЛСН) и т. п.

4.4. ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КРАСИТЕЛИ

Гранулированные продукты занимают все более важное место в народном хозяйстве. Их преимущества перед порошкообразными или кусковыми общеизвестны: отсутствие пылеобразования, уменьшение потерь, определенное поведение в подвижном и неподвижном слоях, во взвешенном состоянии в воздухе и в токе жидкостей, исключение явлений прилипания или слипания и т. п., облегчение условий упаковки, транспортировки, хранения и распределения в разных технических средах, т. е. продукты приобретают лучший товарный вид и наилучшие эксплуатационные свойства.

4.4.1. Способы гранулирования красителей

Теория и практика получения гранулированных продуктов не освещены в руководствах по процессам и аппаратам химической технологии [82—84]. Гранулированию (кроме органических пигментов) посвящены исследования Румпфа [85—87], Ньюитта [88], Воюцкого [43] и др. [89].

Под гранулированием подразумевают процессы превращения материалов в зерна относительно близких размеров и формы, такие, как кристаллизация, прессование, экструдирование, распылительная сушка и др. [85, 86]. Основные свойства гранул: величина зерен от 0,3 до 50 мм, способность к распределению, например суспендированию в воде, что особенно важно для красителей, прочность, пористость, отсутствие склонности к слипанию. По размерам гранулы делятся на грубые — \varnothing выше 10 мм, тонкие (\varnothing менее 5 мм) и сверхтонкие с \varnothing менее 2 мм. Кривая распределения должна находиться в узком диапазоне размеров с отсутствием пылевой фракции.

Гранулирование вещества (по Румпфу) основано на двух принципах: от большего к меньшему и от меньшего к большему. В первом случае гранулирование осуществляется измельчением крупнокускового материала на дробилках, вальцах,

мельницах, а во втором — гранулы получают из растворов или расплавов, суспензий и порошков. Выбор способа и аппаратуры зависит от природы и материала, его назначения, требуемой прочности гранул и т. п. В случае красителей необходимо руководствоваться следующими требованиями: оптимальные размеры гранул и отсутствие пылевой фракции; достаточная механическая прочность, обеспечивающая сохранность гранул при транспортировке и хранении; хорошая смачиваемость; легкость суспендирования в воде с образованием высокодисперсных устойчивых красильных суспензий. Гранулирование является заключительной стадией процесса получения твердых выпускных форм красителей.

Наибольший интерес для красителей представляют способы гранулирования по принципу от меньшего к большему, основанные на так называемом чистом построении [85, 86] или прессовании или сушке суспензии. Под чистым построением подразумевают гранулирование за счет самопроизвольной агрегации частиц при перемещении, пересыпании, обкатывании сухого или увлажненного порошкового материала в барабанных или тарельчатых грануляторах [43, 88—90]. При этом под действием силы тяжести частиц порошка (в результате слабых механических воздействий) образуются агрегаты обычно сферической формы. Этот процесс изучен на примере сажки и может быть весьма эффективным при введении в нее з а р о д ы - щ е й [43]. Недостаток способа применительно к красителям состоит в том, что получаемые гранулы неоднородны по размерам и слишком крупны.

Под прессованием понимают способы гранулирования порошков и паст под действием относительно больших внешних сил: таблетирование или брикетирование, протирание через сетки, экструдирование через фильеры. Таблетирование машины не позволяют формировать гранулы величиной менее 1,5 мм, т. е. размеров оптимальных для данного вида выпускной формы. Протиранием пасты из увлажненного порошка красителя через сетки получают гранулы заданных размеров, но они после высыхания обладают низкой прочностью и распадаются при встряхивании.

Первая попытка гранулирования красителей из порошков высушиванием в специальных условиях в ленточных сушилках не увенчалась успехом из-за низкой прочности гранул и наличия значительной пылевой фракции [91]. Для придания гранулам красителей требуемой механической прочности могут быть использованы соли, входящие в состав порошков как инертные разбавители и общепринятые диспергаторы, выполняющие роль связующих и пластификаторов (см. 3.4), например при измельчении в пластичном режиме. Благодаря этому исключается возможность отрицательного влияния посторонних связующих на красильные свойства гранул. Прочные в сухом состоянии, гранулы должны быстро разрушаться при попадании в воду и равномерно распределяться в ней, образуя стабильные суспензии. Смачиваемость красителей водой не должна ухудшаться в результате введения связующего, поэтому применение олеофильных веществ в качестве связующего при гранулировании

исключается, а использование огнеопасных растворителей нежелательно [92, 93]. Наибольшей прочностью (~ 600 г) обладают гранулы, содержащие диспергатор НФ и лигносульфонат натрия в количестве от 50 до 70 вес. % (от порошка красителя), т. е. можно получать гранулы с достаточной механической прочностью, не прибегая к специальным связующим присадкам [55].

Для измерения механической прочности гранул их помещают на правую чашку чувствительных технических весов под прижимную пластинку; левую чашку нагружают гирями, начиная с 5 г и увеличивая нагрузку последовательно на 5 г. По скачку стрелки фиксируют разрушение гранул. Среднюю величину прочности (в граммах) гранул выбранного размера рассчитывают по результатам 10 измерений.

Гранулы заданного размера можно получать *экструзией* пасты красителя через фильеру с отверстиями соответствующего диаметра с последующей сушкой пасты, отформованной в виду шнуров, и дополнительным дроблением до требуемой величины зерен. Эти гранулы отличаются неправильной формой и блестящей поверхностью на изломе, например ФДН Каледоны или Дисперсолю в гранулах (АйСиАй).

Получение высокодисперсных кубовых и дисперсных красителей в форме гранул [33] в двухшнековом грануляторе, в котором одновременно происходит дополнительное диспергирование в пластичном режиме, основано на обоих указанных выше принципах гранулирования — от меньшего к большему и от большего к меньшему. Недостаток этого способа заключается в необходимости двухкратной сушки. Более экономично гранулирование непосредственно из суспензий, которое происходит при сушке в вакуум-полочных сушилках с последующим дроблением материала или в распылительных сушилках [85, 86, 94, 95]. Гранулированный продукт в последних получается в результате одной операции, однако необходимо окончательны устанавливать на типовую концентрацию и оттенок большие объемы разбавленных суспензий. Для образования гранул (*и е п о р о ш к а!*) необходимо обеспечить такой режим распыления суспензии, при котором образовалась бы капля большого размера и при испарении влаги получалась гранула без уменьшения дисперсности элементарных частиц. Как видно из графика (см. рис. 4.1), Теразилы и Сетацилы (ЦИБА — Гейги) представляют собой гранулы относительно малого размера с большим количеством пылевой фракции; пылящая способность их превышает 10%. Значительно более однородны гранулы марки РД, выпускаемые фирмой АйСиАй с 1970 г. [32].

4.4.2. Смачиваемость и суспендируемость гранулированных красителей

Переход от порошковых форм к гранулированным связан со значительным увеличением зерен — до 1,5—2 мкм по сравнению с частицами порошков ($\varnothing = 15 \div 150$ нм) — и уменьшением насыпной плотности на 0,1—0,2 г/см³ (см. табл. 4.1). Уменьшается и удельная

поверхность, что определяет допустимые размеры гранул, так как это связано с их смачиваемостью. Кинетика смачивания во времени порошкового и гранулированного красителя (рис. 4.13) такова: в первые секунды (*а*) гранулы начинают оседать, одновременно дефлокулируют и переходят в суспензию; порошок в это же время проходит стадию смачивания. В дальнейшем (*б—д*) процесс суспендирования

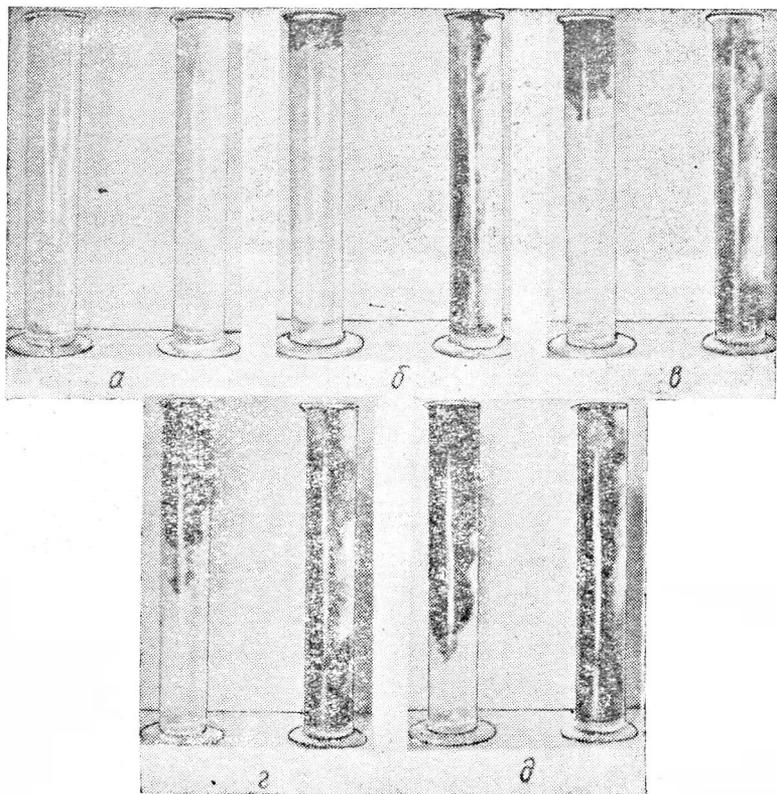


Рис. 4.13. Смачивание и суспендирование порошковых (слева) и гранулированных (справа) красителей (на примере Кубового ярко-зеленого ЖД):

а — 1 с; *б* — 10 с; *в* — 20 с; *г* — 30 с; *д* — 45 с.

гранул идет значительно быстрее, чем порошка, о чем судят по интенсивности закрашивания суспензии.

Процесс самопроизвольного образования суспензии красителя в цилиндре с водой состоит из двух стадий: вначале частицы порошка (гранулы) красителя некоторое время плавают на поверхности воды, а затем погружаются в воду, частично образуя тонкодисперсную суспензию, частично оседая на дно цилиндра. Длительность процесса зависит от смачиваемости и массы частиц выпускной формы красителя. На гранулу, находящуюся на поверхности воды, действует

силы тяжести, зависящая от массы гранулы, и направленная противоположно ей флотирующая сила, вызванная наличием поверхностного натяжения на границе раздела воды и воздуха, адсорбированного поверхностью красителя и препятствующего смачиванию. Когда сила тяжести гранул превысит флотирующую силу, частицы погружаются в жидкость и краситель из осадка медленно переходит в суспензию. Если гранулы относительно малы, то они смачиваются и распределяются уже в верхнем слое воды и для их суспендирования во всем объеме неподвижной жидкости потребуются длительное время. Так, гранулы размером 0,5—0,8 мм падают на поверхности воды от 1 до 3 мин (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Время (в с) плавания (I) и оседания (II) в воде гранул Кубового ярко-зеленого ЖД (высота столба воды 450 мм, температура 18 °С)

Номер замера	Линейный размер гранул									
	0,5—0,6 мм		0,6—0,8 мм		0,8—1,5 мм		1,5—3,0 мм		3—5 мм	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	124	33	72	23	2	6	0	5	0	5
2	167	32	94	21	5	6	0	5	0	5
3	97	29	87	24	0	6	0	6	0	5
4	181	39	78	19	7	6	0	6	0	5
5	136	37	53	24	2	7	0	5	0	5
6	101	28	79	26	2	7	0	5	0	5
7	153	28	63	23	15	6	0	5	0	4
8	91	23	67	20	25	6	0	5	0	5
9	177	30	84	28	9	6	0	5	0	5
10	90	24	91	33	12	7	0	6	0	5
Среднее арифметическое	133	30	77	24	9	6	0	5	0	5

С уменьшением размера частиц сила тяжести уменьшается прямо пропорционально кубу радиуса частиц, а флотирующая сила падает пропорционально первой степени радиуса [43]. Можно подобрать оптимальный размер частиц (гранул) для любого определенного случая. Если гранула красителя находится на поверхности воды несколько секунд, а затем оседает с относительно малой скоростью, то обеспечивается длительность контакта поверхности оседающей гранулы с жидкостью, т. е. создаются благоприятные условия для суспендирования. Такой оптимальный размер для Кубового ярко-зеленого ЖД находится в пределах 0,8—1,4 мм. Этот метод оценки смачиваемости гранул можно считать полуколичественным.

Методика количественного определения. В коронку Шотта № 1 на стеклофильтр помещают вырезанный по ее размеру бумажный фильтр Шлейхер и Шюльц № 598, взвешенный с точностью до 0,001 г,

на который равномерно насыпают 1,000 г выпускной формы красителя и покрывают вторым бумажным фильтром. Краситель промывают 180 мл дистиллированной воды с температурой 18 °С (остаточное давление 400 мм рт. ст.). Промывку проводят в три приема (по 60 мл воды), после чего хорошо отжатые под вакуумом фильтры с оставшимся красителем извлекают из воронки и сушат. Воронку в несколько приемов промывают 500 мл дистиллированной воды и фильтрат переносят в мерный цилиндр емкостью 2 л и доводят до метки. Замеряют оптическую плотность полученной суспензии (относительно плотности дистиллированной воды) на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Величина оптической плотности является показателем степени смачиваемости и суспендируемости C данной выпускной формы красителя. Сухие фильтры с оставшимся красителем взвешивают с точностью до 0,001 г. Количество красителя X (в %), перешедшего в суспензию, определяют по уравнению:

$$x = \frac{a - b}{a} 100 \quad (4.11)$$

где a — масса фильтров с навеской, г; b — масса фильтра с оставшимся красителем, г.

Таким образом, смачиваемость и суспендируемость красителя можно характеризовать одной из двух величин: C или X . Оба показателя пропорциональны друг другу. Точность и воспроизводимость

Таблица 4.7

Определение показателей C и X гранулированных красителей

Краситель	Показатель	Порошок	Размер гранул, мм					
			≤ 0,3	0,3 – 0,4	0,4 – 0,5	0,5 – 0,6	0,6 – 0,8	0,8 – 1,5
Кубовый ярко-зеленый СД	C	0,43	0,57	0,59	0,62	0,64	0,69	0,60
	X	62,0	72,0	72,6	75,7	76,3	91,1	73,4
ярко-зеленый ЖД	C	0,31	0,36	0,38	0,69	0,55	0,49	0,46
	X	49,7	52,0	53,3	72,0	68,4	66,0	64,1
темно-синий ОД	C	0,45	0,56	0,66	0,79	0,82	0,62	0,49
	X	61,5	67,1	75,9	93,0	98,7	69,9	62,7
Дисперсный красный 2С	C	0,47	0,68	0,76	0,75	0,78	0,81	1,43
	X	57,0	81,0	91,4	90,2	96,5	97,6	86,0
фиолетовый 4С	C	0,42	0,55	0,63	0,72	0,74	0,70	0,64
	X	52,3	66,1	76,0	88,7	89,6	84,0	77,2
оранжевый	C	0,46	0,61	0,69	0,71	0,75	0,76	0,73
	X	55,7	74,0	83,3	85,4	90,7	92,0	87,5

результатов достигается тем, что навеска красителя неподвижна и смачивается определенным количеством воды, нижний бумажный фильтр исключает попадание в суспензию частиц размером более 3—3,5 мкм, а верхний предотвращает размывание навески красителя струей воды. Показатели *C* и *X* гранулированных форм красителей выше, чем у соответствующих порошковых форм (табл. 4.7). Для мелких гранул и пыли они близки к показателям порошков. По мере увеличения размера гранул величины *C* и *X* растут; их максимум для каждого красителя связан с его индивидуальными свойствами (в таблице выделены шрифтом). Хорошо суспендируются гранулы с размерами 0,8—1,5 мм. Таким образом, если красители имеют гранулы величиной от 0,3 до 1,5 мм, то обеспечивается легкость образования красильных суспензий.

Кубовые и дисперсные красители, гранулированные по способу [33], имеют средний гранулометрический состав в указанных пределах и соответствуют образцам зарубежных фирм (см. рис. 2.2), но

Таблица 4.8

Сравнительная характеристика дисперсности кубовых и дисперсных красителей в гранулированной и порошковой формах

Краситель	Гранулы		Исходные порошки	
	показатель фильтруемости *, в %	капельная проба, баллы	показатель фильтруемости *, %	капельная проба, баллы
Кубовый				
ярко-зеленый ЖД	98,3	4—5	96,0	4
ярко-оранжевый КХД	97,5	5	93,0	4—5
ярко-оранжевый Д	98,0	5	92,0	4—5
темно-синий ОД	96,5	4—5	93,2	4
оливково-зеленый Д	96,8	5	93,8	4
серый СД	96,5	5	94,0	4
бордо Д	91,2	4—5	90,0	4
золотисто-желтый ЖХД	96,7	5	93,0	4—5
золотисто-желтый КХД	97,5	5	92,6	4
ярко-голубой ЗД	98,0	4—5	95,0	3
голубой КД	96,0	5	93,1	3
ярко-зеленый СД	90,5	4—5	87,0	3
коричневый КД	98,5	5	90,0	4
коричневый СКД	99,0	5	98,0	4—5
бирюзовый ЗХД	98,4	5	97,1	5
ярко-фиолетовый КД	98,3	5	97,2	5
Дисперсный				
желтый прочный 2К	95,6	4—5	94,1	3
розовый 4С полиэфирный	92,0	4—5	91,5	4
темно-синий К полиэфирный	96,5	5	95,0	4—5
коричневый полиэфирный	97,0	5	93,2	4
ярко-оранжевый 5К полиэфирный	95,0	5	93,0	4
синий полиэфирный	96,2	4—5	96,0	4

* Определяется по бумаге Шлейхер и Шюльц № 602 Аш.

не имеют пылевой фракции. Эти гранулы не разрушаются при длительной транспортировке. Попадая в воду, они легко смачиваются и, распадаясь, образуют суспензии, дисперсность которых выше, чем у соответствующих порошков (табл. 4.8). Изучая влияние ДНФ на гидрофильность кубовых красителей и гранулообразование, Бажал и Куриленко [96] установили, что после очистки диспергатора методом диализа через пергамент резко снижается содержание золы; теплота смачивания увеличивается с 15 до 21 кал/г, повышается содержание активного вещества с 48—52% в техническом до 74% в очищенном [55]. Гидрофильность очищенного ДНФ увеличивается в 1,5—2 раза (рис. 4.14).

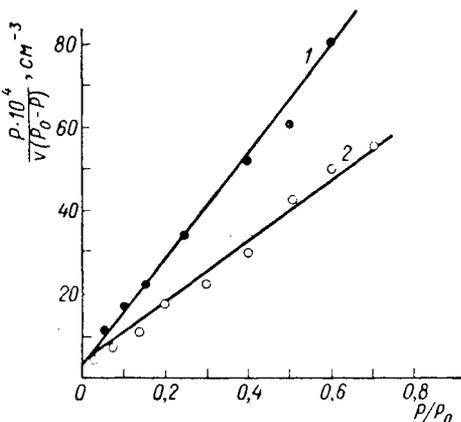


Рис. 4.14. Изотерма сорбции водяного пара в координатах уравнения БЭТ [96]: 1 — ДНФ технический; 2 — ДНФ, очищенный диализом.

Так как гидрофилизация гидрофобных кристаллов кубовых и дисперсных красителей определяется гидрофильностью самих наполнителей (ДНФ, ЛСН и др.), смачиваемость и способность к дефлокуляции гранул могут быть повышены путем использования очищенного ДНФ.

4.5. СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ФИКСАЦИИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КРАШЕНИИ

Кубовые красители применяются в крашении целлюлозных волокон, реже белковых волокон (натуральные меха) и смешанных тканей из полиэфирных и целлюлозных волокон.

Процесс крашения целлюлозных волокон подразделяют на пять стадий [97]: 1) приготовление водной суспензии (плюса), содержащей нерастворимый краситель в виде кето-формы; 2) восстановление нерастворимого красителя, при приготовлении куба или во время запаривания плюсованной ткани (при суспензионном крашении), для образования растворимой щелочной соли лейкосоединения; 3) собственно крашение — сорбция и диффузия соли лейкосоединения в волокне; 4) окисление лейкосоединения на волокне в исходный нерастворимый краситель; 5) мыльная обработка, благодаря которой достигается окончательный устойчивый цвет окраски.

Указанные стадии более или менее обособлены, но вторая и третья протекают одновременно; это характерно и для процесса фиксации красителей в суспензионном крашении. Каждую стадию принято рассматривать отдельно.

С позиции технологии выпускных форм наиболее важной является первая стадия, для которой необходимо, чтобы красители обладали хорошей смачиваемостью и способностью суспендироваться с образованием высокодисперсных устойчивых красильных суспензий (см. 5.3). Окисление и мыльная обработка подробно рассмотрены в монографии Голомба [98]. Наиболее изучены восстановление, сорбция и диффузия лейкосоединений.

Восстановление — специфический этап кубового крашения, проведение которого необходимо для перевода красителя в растворимое состояние. Ему стали уделять должное внимание после разработки принципа суспензионного крашения (М. И. Ильинский, 1916 г.).

С развитием непрерывных способов крашения возникла необходимость в определении скорости восстановления кубовых красителей, так как она оказывает влияние на скорость всего процесса. «Несмотря на то что многие вопросы кубования полностью изучены, остается еще ряд проблем, ожидающих своего решения, для того чтобы можно было установить связь между восстановительными и красящими свойствами кубовых красителей» (Виккерстафф, 1954 г.) [99]. За последнее время некоторые из этих проблем были разрешены, но многие вопросы, например влияние кристаллической структуры красителей, остаются до сих пор не выясненными.

4.5.1. Определение скорости восстановления и фиксации

Восстановление кубовых красителей сопровождается изменением цвета и увеличением оптической плотности. Например, цвет куба тиоиндигоидов колеблется от золотисто-желтого до желто-коричневого; у Кубового золотисто-желтого ЖХ и КХ — бордо; у Кубового ярко-оранжевого КХ — красно-фиолетовый и т. д. [14].

На этом основан фотометрический метод изучения кинетики растворения кубовых красителей, разработанный Беленьким [100—103], и создан специальный прибор — дайометр [104—106]. Метод Маршалла и Питерса [12, 107], использованный во многих работах [4, 13, 54, 99, 108], основан на автоматическом измерении с помощью регистрирующего спектрофотометра изменений оптической плотности системы в процессе восстановления красителей в термостатируемой ячейке (рис. 4.15).

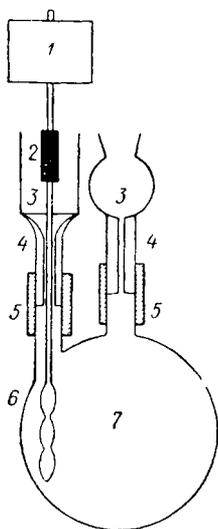


Рис. 4.15. Ячейка для определения скорости восстановления [12]:

1 — мотор; 2 — гибкое соединение; 3 — уровень раствора; 4 — капилляр; 5 — резиновые трубки; 6 — мешалка; 7 — оптическая ячейка с плоскими стенками.

Реакция восстановления начинается после впрыскивания суспензии красителя в щелочно-гидросульфитный раствор, находящийся в ячейке. Кривые скорости восстановления строят по максимумам полученных спектров поглощения. На рис. 4.16 представлены кривые поглощения КИ Кубового зеленого 1 и кривая скорости восстановления [12]. При высокой скорости восстановления удобнее установить

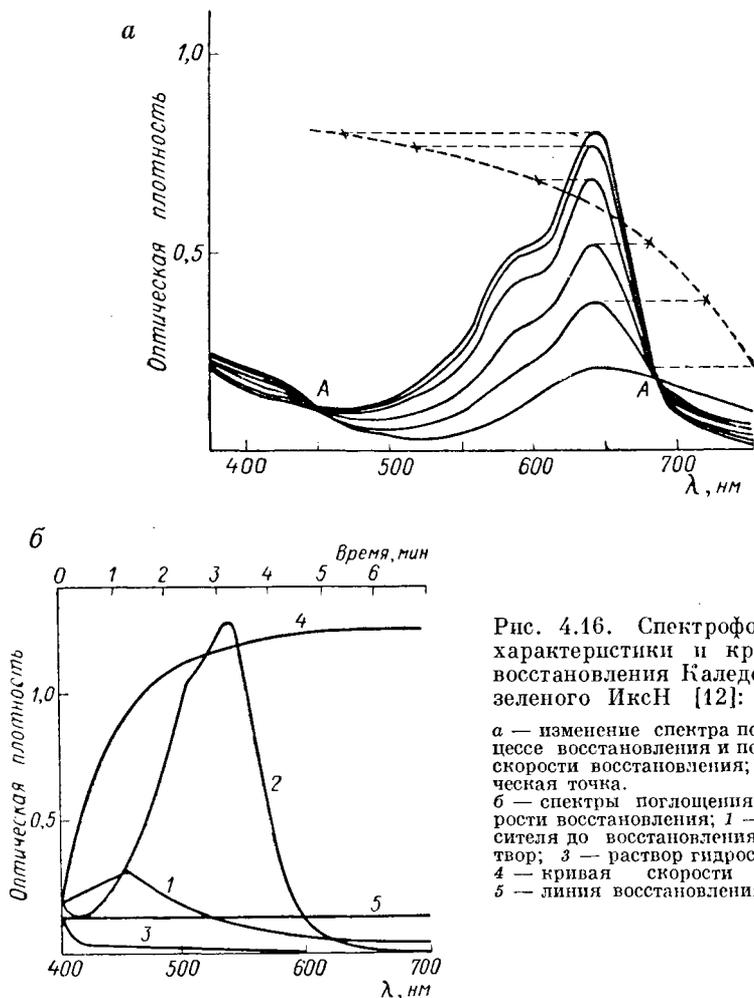


Рис. 4.16. Спектрофотометрические характеристики и кривые скорости восстановления Каледона нефритово-зеленого ИксН [12]:

а — изменение спектра поглощения в процессе восстановления и построение кривой скорости восстановления; А — изобестическая точка.

б — спектры поглощения и кривая скорости восстановления; 1 — суспензия красителя до восстановления; 2 — лейко-раствор; 3 — раствор гидросульфита натрия; 4 — кривая скорости восстановления; 5 — линия восстановления.

длину волны прибора по типу кривой поглощения лейкосоединения и получать запись кривой зависимости оптической плотности от времени. Для количественной оценки кривых используют время половинного восстановления, т. е. время, необходимое для достижения при данной концентрации лейкосоединения половины концентрации, соответствующей равновесию (табл. 4.9).

Органолептические методики [110]. Эти методики, применяемые для сравнения способности различных форм красителей

Время половинного восстановления некоторых кубовых красителей (в с)

Краситель	40 °С		60 °С		Увеличение скорости восстановления в связи	
	I*	II*	I*	II**	с 5-кратным увеличением концентрации	с повышением температуры на 20 °С
Каледон						
желтый ГН	< 5	< 5	—	—	—	—
красный БН	14	< 5	—	—	—	—
желтый 4ГС	114	27	—	8	4,2	3,4
нефритово-зеленый Икс ПС	145	50	—	13	2,9	4,1
морской синий 2РС	121	31	—	8	3,9	3,9
ярко-фиолетовый РС	77	33	—	12	2,3	2,7
золотисто-оранжевый Г	95	36	—	15	2,6	2,4
Дюриндон красный БС	345	113	—	54	3,1	2,1
Каледон						
розовый РЛ	690	181	—	59	3,8	3,4
красный Икс 5БС	—	390	375	124	3,1	3,0
красный 5ГС	996	503	—	142	2,0	3,5
Дюриндон						
коричневый ГС	—	780	—	203	—	3,8
розовый ФФС	—	2880	1620	660	2,4	3,4
оранжевый РС	—	3000	—	840	—	3,6

Среднее 3,0 3,3

* I — одного натра 4 г/л, гидросульфита натрия 4 г/л.
 ** II — одного натра 20 г/л, гидросульфита натрия 20 г/л.

восстанавливаться и одновременно выбираться волокном, весьма приближенно воспроизводят условия суспензионного крашения по способу плюсования с проявлением окраски на роликовой красильной машине и совершенно не моделируют плюсовочно-запарной способ суспензионного крашения, применяемый в настоящее время.

Принцип проявления, т. е. восстановления и фиксации окраски в расплавленном металле [13, 111], обладает рядом особенностей; отжим тканей (~40%) происходит в металле; проявление окраски на оплюсованной суспензией ткани осуществляется при низком модуле ванны (1,4 : 1); расплавленный металл дает постоянно температуры, а проявление окраски длится секунды. Благодаря высокой температуре процесс восстановления и фиксации ускоряется и можно более точно установить малые различия в интенсивности окрасок. С увеличением дисперсности красителя и продолжительности проявления интенсивность окраски возрастает. Температура сплава в ванне 95—98 °С регистрируется и поддерживается автоматически (рис. 4.17).

Предварительно отваренный образец сатина (12 г) пропитывают суспензией красителя (2 г/л в пересчете на пигмент) при модуле ванны 50 : 1 и 60 °С в течение 1 мин, отжимают на лабораторной плюсовке до 80% и сушат при 60 °С. Затем разрезают на семь равных полос, которые закрепляют на транспортирующей ленте. Образец пропускают через щелочно-гидросульфитный раствор в течение 1 с, второй — 3 с, третий — 5 с, четвертый — 10 с, пятый — 20 с, шестой — 30 с и седьмой — 60 с. По окончании проявления образцы снимают с ленты, окисляют сначала на воздухе, а затем в проточной воде, мылуют при кипении в течение 10 мин в растворе олеинового

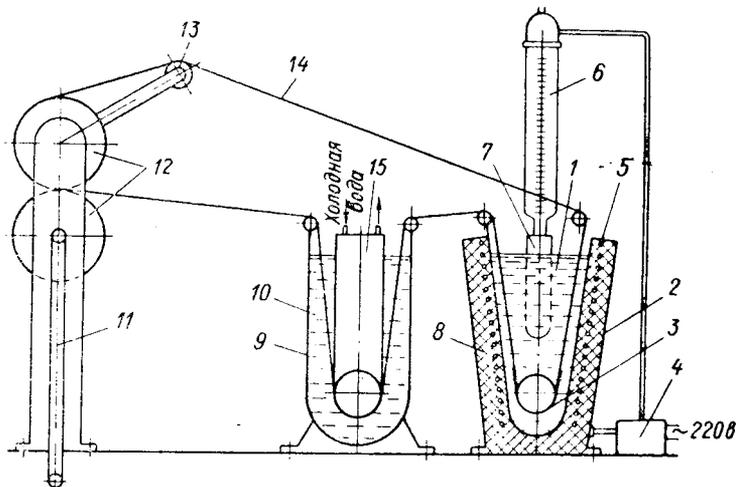


Рис. 4.17. Установка для определения скорости восстановления:

1 — слав Вуда; 2 — ванна; 3 — образец; 4 — реле; 5 — нагрев; 6 — термометр; 7 — гильза; 8 — изоляция; 9 — ванна; 10 — раствор восстановителя; 11 — стойка; 12 — валики; 13 — направляющий валик; 14 — лента; 15 — вытеснитель с охлаждением.

мыла (5 г/л), промывают горячей, а затем холодной водой и сушат на воздухе. Оценку производят визуально сравнением окрасок по блок-диаграммам [12], где по оси абсцисс отложено время проявления (в с) — 1, 3, 5, 20, 30 и 60, а по оси ординат время диспергирования (в ч) — 1, 3, 8, 16, 45, или же по спектрам отражения на основе функции K/S Кубелки и Мунка [112].

Разница в интенсивности хорошо обнаруживается, если сравнить величины K/S полученных окрасок (табл. 4.10). Отношение величины K/S окраски пробой красителя, отобранной в самом начале диспергирования, к величине K/S в конце измельчения составляет 1 : 8 при проявлении в течение 20 с и только 1 : 3 при большей продолжительности; интенсивность окрасок при этом повышается лишь в 1,3—1,9 раза. Следовательно, целесообразно проводить сравнение и оценку окрасок по результатам их проявления в течение 20 с.

Методика позволяет судить о пригодности кубового красителя для суспензионного крашения и производить количественную оценку

Таблица 4.10

Влияние дисперсности КИ Кубового зеленого 1 и продолжительности проявления в расплавленном металле на интенсивность окрасок K/S

Продолжительность диспергирования, ч	D _{0,2,2} , %	Продолжительность проявления окраски						Отношение K/S при 60 с к K/S при 20 с
		20 с			60 с			
		R, %	отношение K/S	K : S	R, %	отношение K/S	K : S	
1	0	81,6	0,02075	1	66,1	0,08693	1	4,2
3	15	71,6	0,05632	1 : 2,71	63,0	0,10865	1 : 1,25	1,9
8	32	67,2	0,08005	1 : 3,86	62,0	0,11645	1 : 1,34	1,5
16	66	63,6	0,10416	1 : 5,05	59,5	0,13784	1 : 1,58	1,3
45	94	56,2	0,17068	1 : 8,24	50,0	0,25000	1 : 2,97	1,5

дисперсности красителей и скорости проявления окрасок; она дает представление и о равноте окраски и наличии крапа; благодаря ей можно изучать влияние химического строения, кристаллической формы кубовых красителей на их колористические свойства.

4.5.2. Влияние дисперсности и морфологических особенностей красителей на скорость восстановления и фиксации

Восстановление кубовых красителей, суспендированных в щелочно-восстановительной среде, представляет собой гетерогенную реакцию, скорость которой зависит от химического строения красителей, их дисперсности и морфологических особенностей. Последние оказывают меньшее влияние на скорость восстановления, чем химическое строение. Так, образец КИ Кубового зеленого 1 восстанавливается в 10 раз медленнее, чем образец КИ Кубового желтого, частицы которого значительно больше [12].

Изучая кинетику перехода кубовых красителей в лейкорастворы, Беленький установил [101], что скорость этой реакции зависит от размера частиц, а не от концентрации красителя. Форма кривых растворимости, имеющих перегиб при низких температурах (20 °С), свидетельствует о том, что реакция идет в две стадии: быстрая реакция восстановления кето-формы до енольной и медленное растворение последней в щелочном растворе. Красители переходят в лейкораствор в молекулярном или ионном состоянии, без образования фазовой поверхности раздела [103]. При более высоких температурах (40 и 60 °С) кривые не имеют перегиба и эти две стадии не могут быть обнаружены. Скорость реакции зависит от поверхности частиц дисперсной фазы.

Если бы скорость восстановления была пропорциональна поверхности частиц красителя, то эту реакцию можно было бы представить уравнением

$$\frac{dW}{dt} = -KW^{*1/2} \quad (4.12)$$

которое после интегрирования имеет следующий вид:

$$K, t = W_0^{1/a} - W_t^{1/a} \quad (4.13)$$

где W_0 — начальная масса невосстановленного красителя; W_t — масса невосстановленного красителя по истечении времени t . Экспериментально показано, что кинетические кривые процесса восстановления красителя не соответствуют уравнению (4.13).

Если признать, что скорость восстановления пропорциональна массе невосстановленного красителя [99, 113], то экспериментальные данные совпадают с уравнением:

$$\frac{dW}{dt} = -KW \quad (4.13a)$$

$$\lg W = \lg W_0 - K, t \quad (4.14)$$

$$K, t = \lg W_0 - \lg W \quad (4.15)$$

Константы скорости реакции восстановления кубовых красителей разного химического строения очень отличаются друг от друга [13], а скорость восстановления красителя определенного химического строения зависит от размеров частиц, их кристаллической структуры, концентрации гидросульфита и щелочи в ванне [12], общей концентрации электролитов в ванне и от температуры [107].

Из работ Фокса [4, 13, 54] о влиянии продолжительности диспергирования и температуры на размер частиц Каледонов (АйСиАй) и скорость их восстановления вытекает, что для процесса восстановления структура красителя имеет большее значение, чем его дисперсность в определенном диапазоне (см. табл. 3.6). Щепаняк [114] показал, что общая скорость процесса суспензионного крашения определяется скоростью восстановления, которая зависит от физических свойств красителя, и скоростью проникновения лейкосоединения в волокно. Если красители восстанавливаются медленно, автор рекомендует превращать их в полиморфные модификации или же применять катализаторы восстановления, добавляя их в технические красители. В работе раскрывается сущность влияния полиморфизма на восстановительные свойства красителей.

Процесс восстановления представляет — по Баумгарте [106] — следующую схему (рис. 4.18): некоторое количество красителя (пигмента) растворяется на границе раздела поверхности кристаллов с жидкостью, где и возникает насыщенный пограничный слой 1; затем у кристаллов в дисперсионной среде, содержащей восстановитель, образуется пограничный ламинарный слой 2, толщина которого зависит также от интенсивности перемешивания остальной жидкости, т. е. слоя 3. Следует, по нашему мнению, учитывать и такие факторы, как наличие дефектов и микротрещин, являющихся центрами расклинивания при разрушении и растворении кристаллов. Из слоя 1 растворенный краситель диффундирует в слой 2; одновременно навстречу ему из слоя 3 диффундирует восстановитель. В определенном участке слоя 2 ($x - x_1$) происходит реакция восстановления

и концентрации красителя c_F в виде кето-формы и восстановителя c_R в данном месте равны нулю.

Скорость диффузии (по закону Фика) пропорциональна коэффициенту диффузии D , площади S , через которую идет диффузия, и градиенту концентрации dc/dx . Величина D для данного красителя и восстановительной среды постоянна. Величина S для определенного пигмента пропорциональна количеству частиц, т. е. начальной концентрации красителя, которая зависит от его формы и может варьировать от партии к партии.

Градиент концентрации dc/dx при диффузии красителя в слое 2 зависит от места, где протекает реакция восстановления, а также от

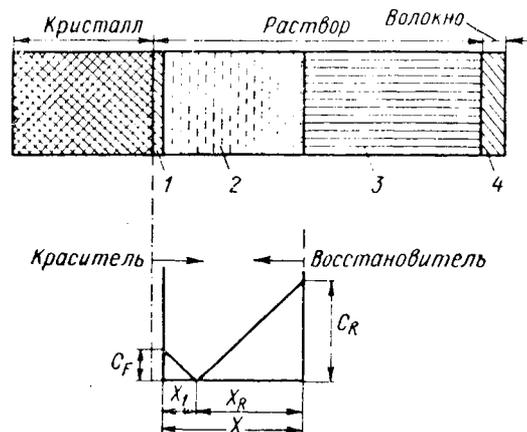


Рис. 4.18. Схема процесса восстановления [106]:

1 — насыщенный слой; 2 — ламинарный слой; 3 — жидкость; 4 — волокно; C_F — концентрация красителя; C_R — концентрация восстановителя.

растворимости красителя и от концентрации на границе раздела фаз в насыщенном слое 1. Место, где протекает реакция восстановления, зависит от следующих параметров: 1) концентрации восстановителя в растворе — чем она выше, тем больше градиент концентрации диффузионного процесса и скорость диффузии, место реакции перемещается в сторону поверхности кристалла и она протекает быстрее; 2) концентрации красителя в насыщенном слое 1 и скорости его распространения на поверхности кристаллов, которая имеет различное значение на разных гранях. У некоторых нерастворимых солей растворимость определяется размером частиц [117]; разные кристаллы одного вещества могут различаться между собой по растворимости [118]. Этим объясняется, что скорость восстановления образцов одного и того же красителя, подвергавшихся диспергированию в течение разных промежутков времени, не является прямо пропорциональной их поверхности [12]. Определяя скорость восстановления кубовых красителей спектрофотометрическим способом [12], не учитывают взаимодействие лейкосоединения с целлюлозным волокном. Между тем диффузия — основной фактор, определяющий скорость восстановления. Эта современная трактовка [106, 116] в принципе не отличается от предложенного Беленьким [102] механизма восстановления и растворения кубовых красителей. Скорость в таком диффузионном процессе должна быть пропорциональна концентрации частиц красителя, но не всегда достигают повышения скорости восстановления только уменьшением размеров частиц [3, 4, 14, 15, 54, 99]. При плюсовании тканей суспензией высокодисперсного кубового

красителя образование комплексов краситель — волокно происходит равномерно, что способствует более глубокому прокрашиванию. Чем меньше размер частиц красителя, тем эффективнее они сорбируются и усваиваются волокном в виде лейкосоединения.

Для установления влияния дисперсности кубовых красителей и их морфологических особенностей на общую скорость проявления окраски использовали метод проявления окраски в расплавленном металле (см. стр. 89, 90). Влияние кристаллической структуры кубовых красителей на их красящие свойства показано на примере поведения Кубового ярко-зеленого 2Ж (КЖ Кубовый зеленый) 24. Этот краситель, производный пирена, отличается тем, что часть его молекулы, состоящая из ядра пирена, имеет плоское строение, а в тех местах, где образуются водородные связи между карбонильными и иминогруппами, оба остатка *m*-хлоранилина располагаются по обе стороны плоскости пирена под углом $\sim 130^\circ$ к последней. Расположение молекул в элементарной ячейке очень сложно, поскольку сложна упаковка молекул самого пирена [119] и доступ восстановителя к карбонильным группам затруднен. Краситель, выделяемый из трихлорбензола в виде крупных анизометрических четко выраженных игольчатых ($l/d = 30 \div 2$) кристаллов, плохо поддается измельчению и обладает низкой красящей способностью. С помощью конденсационного способа [120] и дополнительного диспергирования кристаллы приобретают изометрическую ($l/d \approx 1$) форму и краситель дает значительно более интенсивные окраски. Это объясняется тем, что в процессе облагораживания краситель переходит в полиморфную форму с аморфизованной поверхностью, благодаря чему карбонильные группы «обнажаются» и вероятность доступа к ним ионов восстановителя в щелочной среде значительно повышается [55].

4.6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА КРАСЯЩЕГО ВЕЩЕСТВА В ТВЕРДЫХ ВЫПУСКНЫХ ФОРМАХ

4.6.1. Кубовые красители

Количественное определение красителей при их установке на типовую концентрацию, анализе исходных паст или выпускных форм выполняется колористическим способом. Содержание красящего вещества, участвующего в воспроизведении цвета, так называемую *к р а с я щ у ю к о н ц е н т р а ц и ю*, определяют сравнительным крашением двух серий из трех выкрасок, различающихся между собой по концентрации на 10%; первая серия окрашивается испытуемым красителем, а вторая — эталоном, обычно типовым образцом [97].

Общепринятый весовой метод определения пигмента в выпускных формах с использованием соляной кислоты и ацетата калия [121] для коагуляции частиц в анализируемых суспензиях иногда очень длителен. Наличие в красителях некрасящих примесей приводит к расхождениям между значением красящей концентрации и содержанием пигмента. Присутствие большого количества анионоактивных

ПАВ в тонкодисперсных порошках и гранулах затрудняет коагуляцию частиц красителя, и наиболее тонкие частицы проходят через поры бумажных фильтров, что искажает результаты. Для достижения более полной коагуляции частиц использовано правило Шульца—Гарди применительно к суспензиям кубовых красителей. Исходя из того, что главной причиной агрегативной устойчивости систем с размерами частиц 0,2—2,0 мкм является сольватация последних, в качестве меры устойчивости приняли величину относительной сольватации [8], т. е. отношение экспериментально найденной ионной концентрации электролита Γ_{Σ} , вызывающей начальную коагуляцию суспензии, к концентрации Γ_0 , вызывающей такую же коагуляцию несольватированной суспензии при том же ζ -потенциале: $S = \Gamma_{\Sigma}/\Gamma_0$. Наиболее сильное коагулирующее действие оказывают трехвалентные катионы, которые были использованы при получении паст красителей из разбавленных суспензий [122].

Метод коагуляции красителей хлористым алюминием вполне успешно может быть применен при анализе содержания пигмента в пастах для печати (см. стр. 184), но при определении содержания пигмента в порошковых формах из-за образования с ДНФ нерастворимых солей, оседающих на фильтры, не удалось получить воспроизводимых и точных результатов [121].

Более универсально фотометрическое определение красящего вещества в выпускных формах кубовых красителей в виде их лейкорастворов, получаемых в присутствии двуокиси титана и диэтиленгликоля [123].

Методика определения. Две навески красителя по 0,0200 г для порошка (или 0,0500 г для паст) затирают с 2—3 каплями диэтиленгликоля и добавляют 50 мл свежеприготовленного восстановительного раствора, выбор которого определяется принадлежностью анализируемого красителя к той или иной химической группе (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Выбор восстановительного раствора (в расчете на 1 л)

Компоненты	Индантрон и производные	Полициклические красители	Трииндигоиды
Двуокись титана, г	1	10	10
Едкий натр (32,5%), мл	15	28	28
Диэтиленгликоль (т. кип. 240 °С), мл	—	—	200
Неионогенные ПАВ, (ОП-10, сапаль Р или ОС-20), г	5	5	2

После перемешивания суспензию термостатируют при 50—60 °С в течение 10—15 мин. Лейкорастовры переносят в мерные колбы емкостью 100 мл, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки соответствующим восстановительным раствором и замеряют

оптическую плотность. Расхождение между пробами $\pm 0,01$. Концентрацию красящего вещества определяют по заранее построенному градуировочному графику с использованием чистого красителя. Установлено, что лейкорастворы сохраняют свою устойчивость в течение суток и подчиняются закону Ламберта — Бера. Роль диэтиленгликоля сводится к ускорению восстановления, а в случае тиоиндигоидов — к устранению возможных смолистых образований лейкосоединений [111]. Результаты определения красящего вещества в выпускных формах, получаемых различными методами, приведены в табл. 4.12.

4.6.2. Дисперсные красители

Концентрацию красящего вещества в выпускных формах дисперсных красителей устанавливают фотометрическим методом [39]. Краситель предварительно растворяют в 75%-ных водных растворах ацетона или в чистом ацетоне [99]. Применение летучего растворителя приводит к неточности определения. Приготовление стандартных растворов для построения концентрационных кривых затруднено при использовании выпускных форм, содержащих вещества, нерастворимые в ацетоне.

Таблица 4.12

Количество красящего вещества (в %) в выпускных формах

Торговое название	Форма	Содержание пигмента	Метод сравнительного крашения	Фотометрический метод
К И Кубовый зеленый 1, № 59825				
Кубовый ярко-зеленый С	Порошок	50,0	50,0	50,2
Цибанон ярко-зеленый БФ	»	—	22,5	22,5
Каледон нефритово-зеленый Инс БН	Порошок тонкий	—	47,3	47,2
Соледон ярко-зеленый РС	Пигмент, выделенный из лейкоцифера	100,0	100,0	98,0
Аптразолъ зеленый ИБ	То же	100,0	100,0	101,0
К И Кубовый коричневый 5, № 73410				
Тиоиндиго красно-коричневый Ж	Пигмент	100,0	67,0	96,0
Тиоиндиго красно-коричневый ЖВ	Порошок для крашения вискозы в массе	30,0	28,5	28,5
Тиоиндиго красно-коричневый ЖП	Паста для печати	16,0	16,0	16,0

Фотометрический метод, предложенный автором [124] и использованный в работах [47, 49, 109, 125, 126], отличается тем, что для определений пользуются не истинными растворами красителей, а золями. Известные конденсационные способы приготовления гидрозолей (по

Беленькому) [115] и гидросульфозолей (по Соколову) [115] были применены к дисперсным красителям [124]. В качестве растворителей при приготовлении зелей использовали уксусную и серную кислоты, ацетон и спирт. Устойчивые яркоокрашенные и имеющие вид истинных растворов, например, гидроацетозоли образуются при выливаниях растворов красителей в одном из указанных растворителей на воду при температуре близкой к 0 °С в присутствии неионогенных ПАВ. Устойчивость получаемых зелей вполне удовлетворительна.

Приготовление зелей. Навеску красителя 0,040—0,050 г выпускаемой формы или 0,010—0,020 г пигментов, взятую с точностью до 0,0001 г, растворяют в растворителе в стаканчике емкостью 30 мл при 20—25 °С. Для растворения берут 20 мл ледяной уксусной кислоты или 10 мл серной кислоты (х. ч., плотность 1,84). Раствор по каплям выливают в литровый стакан с 800 мл 0,4%-ного раствора препарата ОП-10, предварительно охлажденного до 3—5 °С; раствор перемешивают мешалкой. Полученный золь оставляют на 2—3 ч до достижения комнатной температуры, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки раствором ПАВ той же концентрации. При выборе растворителей руководствуются устойчивостью получаемых зелей, которые не должны коагулировать в течение нескольких часов, а также содержать нерастворимые частицы и по цвету должны соответствовать истинному раствору того же красителя в ацетоне.

Построение градуировочных кривых. Готовят золи с известной концентрацией чистого красителя, например 0,010 г/л. В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают пипеткой по 50, 25, 20, 15, 10 и 5 мл стандартного раствора золя, доводят объем до метки раствором препарата ОП-10 (4 г/л) и определяют величины оптической плотности разбавленных зелей. Эти величины наносят на ось ординат, а по оси абсцисс откладывают соответствующие им концентрации зелей (в мг/л). При фотометрировании в качестве сравнительной жидкости используют раствор препарата ОП-10 с соответствующим количеством кислоты или другого растворителя.

Определение концентрации красящего вещества в технических красителях. По описанной выше методике готовят золь, содержащий 10—100 мг/л анализируемого красителя, с таким расчетом, чтобы измеряемая оптическая плотность соответствовала оптимальному участку градуировочной кривой. Откладывая величину оптической

Таблица 4.13

Концентрация КИ Дисперсного синего 3 при приготовлении зелей в различных растворителях (в %)

Торговая марка	Серная кислота	Уксусная кислота	Ацетон	Спирт
Дисперсный синий К	40,1	40,0	40,5	40,0
Циллитон прочно-синий ФФР	46,5	46,8	—	—
Дюранол ярко-синий БН	11,3	11,2	—	—

плотности по оси ординат, проводят через точку прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с концентрационной кривой и находят концентрацию красителя (в мг/л), а затем рассчитывают содержание красящего вещества в анализируемой пробе с учетом разбавления. Методика дает хорошо воспроизводимые результаты (табл. 4.13).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 317.
2. FIAT 970, 1040, 1313 II.
3. Meunier L. P. *ADR*, 1945, v. 34, p. 206; Boardman G. L. *JSDC*, 1945, v. 66, p. 397.
4. Fox M. R. *JSDC*, 1962, v. 78, p. 393.
5. Myard M. R. *Teintex*, 1964, v. 29, p. 585.
6. Hampson H. *JSDC*, 1951, v. 67, p. 369.
7. Flanagan T. *JSDC*, 1953, v. 69, p. 18.
8. Graham D., Venning A. J. *Phys. Coll. Chem.*, 1949, v. 53, p. 846.
9. Заботина Е. А., Голомб Л. М. *ЖПХ*, 1970, т. 43, с. 1798.
10. Valko E. *JACS*, 1941, v. 63, p. 1433.
11. Haelters M., Herrman G. *MTB*, 1969, Bb. 50, S. 1329.
12. Marshall W. J., Peters R. H. *JSDC*, 1952, v. 68, p. 289.
13. Atherton E., Cooper A. C., Fox M. R. *JSDC*, 1964, v. 80, p. 52.
14. Колористический справочник. Под общей ред. А. Л. Бяльского и В. В. Карпова. М., «Химия», 1971.
15. Каган С. С., Сегал А. Я. Техника безопасности в производстве органических красителей. М., «Химия», 1967.
16. Голомб Л. М. и др. *Журн. ВХО*, 1966, т. 11, с. 70.
17. Англ. пат. 772801; *JSDC*, 1957, v. 73, p. 408.
18. Пат. США 2604469, 1952.
19. Англ. пат. 842791, 1960.
20. Бельг. пат. 634446, 1962.
21. Илюкевич М. Я. *Хим. пром.*, 1965, № 3, с. 231.
22. Голомб Л. М., Май Л. С. *Легкая пром.*, Киев, 1965, № 3, с. 20; *Зав. лаб.*, 1966, т. 32, с. 638.
23. Голомб Л. М., Май Л. С., Гончарова Г. Г. *Хим. пром. Украины*, 1967, № 3, с. 13.
24. Голомб Л. М., Май Л. С. *АКП*, 1968, вып. 1—2, с. 49.
25. Голомб Л. М., Май Л. С. и др. *Авт. свид. СССР 184993*; *Бюлл. изобр.*, 1966, № 16.
26. Англ. пат. 1252479, 1968.
27. Fourness R. K. *JSDC*, 1956, v. 72, p. 513.
28. *CIBA-Rundschau*, 1961, № 6, S. 31.
29. Англ. пат. 891932, 1958.
30. Швейц. пат. 350058, 1956; англ. пат. 844405, 1957.
31. *Intern. Dyer*, 1970, v. 144, p. 125.
32. *Intern. Dyer*, 1971, v. 146, p. 465.
33. Голомб Л. М., Май Л. С., Гончарова Г. Г., Королева З. М. *Авт. свид. СССР 191016*; *Бюлл. изобр.*, 1967, № 3, с. 62.
34. Голомб Л. М. и др. *Авт. свид. СССР 280490*, 1968.
35. Май Л. С., Гончарова Г. Г., Пачева Н. А. и др. *АКП*, 1971, вып. 2, с. 16.
36. Англ. пат. 219349, 1924.
37. Англ. пат. 224077, 1924.
38. Англ. пат. 256205, 1927.
39. Bird C. L. *JSDC*, 1954, v. 70, p. 68.
40. Шмидлин Г. У. Подготовка и крашение волокнистых материалов. Пер. с нем. М., Гизлегпром, 1963.

41. Bird C. L. *Tinctoria*, 1964, v. 61, p. 529.
42. Wüzz A. *Tinctoria*, 1964, v. 61, p. 521.
43. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
44. Шапиро С. И. *Хим. пром.*, 1955, № 8, с. 465; *Хим. наука и пром.*, 1958, т. 3, с. 256; Романков П. Г., Рашевская И. Б. *Журн. ВХО*, 1965, т. 10, с. 68.
45. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. М., «Химия», 1967.
46. Май Л. С. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1967.
47. Май Л. С., Голомб Л. М. *Хим. пром.*, Киев, 1965, № 4, с. 74.
48. Gupta A. K. *J. Appl. Chem.*, 1950, v. 9, p. 987.
49. Голомб Л. М., Морозова И. А. *Легкая пром.*, Киев, 1963, № 2, с. 81.
50. Применение стойких красителей и специальных видов отделок в текстильной промышленности. (По материалам Республиканского семинара.) Киев, ИТИ, 1962, с. 94.
51. Голомб Л. М. В кн.: *Промышленность химволокна, ТВВ и красителей*: Сб. ВНИИВ. М., 1961, № 2, с. 24.
52. Woerner P., Fordemwalt F., Allen E. *Textile Res. J.*, 1958, v. 28, p. 103.
53. Голомб Л. М. *Текст. пром.*, 1964, № 1, с. 68.
54. Fox M. R., Mawson J. F. *JSDC*, 1960, v. 76, p. 73.
55. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс. Рубежное, 1969.
56. Ужов В. Н. Борьба с пылью в промышленности. М., Госхимиздат, 1961.
57. Andreasen A. H. M. *Koll. Z.*, 1939, Bd. 86, S. 70.
58. *Intern. Dyer*, 1965, v. 133, p. 851.
59. Радужкевич Л. В., Колганов В. А. *Колл. ж.*, 1961, т. 23, с. 86.
60. Найдич Ю. В., Лавриненко И. А., Еременко В. Н. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, 1963.
61. Найдич Ю. В., Лавриненко И. А., Еременко В. И. «Порошковая металлургия», 1964, № 1, с. 6.
62. Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. «Порошковая металлургия», 1965, № 10, с. 61.
63. Щукин Е. Д., Дукаревич М. В., Канторович С. И., Ребиндер П. А. *ДАН СССР*, 1966, т. 167, с. 1109.
64. Mills R. H., Lyons F. M. *Силиконы*. М., «Химия», 1964, 196, 206; Fox H. W., Taylor F. W., Zisman W. H. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, v. 39, p. 1401.
65. Ермаилов П. И. Диспергирование пигментов (физико-химические основы). М., «Химия», 1971.
66. Moillet J. L., Collie B., Black W. *Surface Activity*. N. Y., Van Nostrand Co., 1961.
67. Patton T. C. *Paint Flow and Pigment Dispersion*, New York — London, Intersci. Publ., J. Wiley & Sons, 1964.
68. Schlottmann A. *Textil-Praxis*, 1957, v. 12, p. 62.
69. Зельтман В. М., Шиканов А. М., Цюрупа Н. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 4, с. 35.
70. Дажюшина А. М., Цюрупа Н. Н. *Труды МХТИ им. Менделеева*, 1963, вып. 41, с. 34.
71. Бажал П. Г., Богуславская А. В., Куриленко О. Д. *Хим. пром.*, 1966, № 10, с. 737.
72. Думанский А. В. *Лифильность дисперсных систем*. Киев, Изд. АН УССР, 1960.
73. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд. АН СССР, 1953.
74. Черненко А. Е., Ребиндер П. А. *Колл. ж.*, 1950, т. 12, с. 386.
75. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. Б. *Физико-химия флотационных процессов*. ОНТИ, Металлургия, 1933.
76. Hurria J. *Anal. Chem.*, 1948, v. 20, p. 1039; Neudert W. *Koll. Z.* 1950, Bd. 118, S. 113.

77. Михайлов В. В. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1964.
78. Gray V. R. Chem. a. Ind., 1965, № 23, p. 969.
79. Kossen N. W. F., Heertjes P. M. Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, p. 593.
80. Голомб Л. М., Май Л. С., Михайлов В. В. Хим. пром. Украины, 1968, № 2, с. 37; Moncrieff R. W. Textile Weekly, 1968, v. 68, № 2041, с. 127.
81. Gosh A. S., Hull S., Moilliet J. L. JОССА, 1968, v. 51, p. 143.
82. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971.
83. Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, 1962.
84. Циборовский Я. Процессы химической технологии. Л., Госхимиздат, 1958.
85. Rumpf H. Chem.-Ingr.-Techn., 1958, Bd. 30, S. 144.
86. Rumpf H. Chem.-Ingr.-Techn., 1958, Bd. 30, S. 329.
87. Rumpf H. Staub. 1959, Bd. 19, S. 150.
88. Newitt D. M., Conway-Jones J. M. Trans. Inst. Chem. Engrs, 1958, v. 36, p. 422.
89. Corney J. D. Brit. Chem. Eng., 1963, v. 8, p. 405.
90. Пат. США 3105068, 1960.
91. Герм. пат. 475555, 1929.
92. Англ. пат. 891932, 1958.
93. Швейц. пат. 350058, 1960; англ. пат. 844405, 1956.
94. Пат. США 2131128, 1958.
95. Кэмхару Эндзинярингу, 1963, т. 8, с. 225, 234; РЖХим, 1963, 22И118.
96. Бажал И. Г., Курпенко О. Д. Физико-химическая механика и гидрофильность дисперсных систем. Под ред. Ф. Д. Овчаренко, Киев, «Наукова Думка», 1968.
97. Андросов В. Ф., Голомб Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1968.
98. Голомб Л. М. Физико-химические основы заключительных операций крашения кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1964.
99. Vickerstaff T. The Physical Chemistry of Dyeing. London, Oliver and Boyd, 1954.
100. Валькб Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии. М., Гизлегпром, 1940.
101. Беленький Л. И. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. III, Изд. АН СССР, 1944.
102. Беленький Л. И., Казанская М. Е. Текст. пром., 1947, № 12, с. 18.
103. Беленький Л. И., Казанская М. Е. Текст. пром., 1954, № 2, с. 21; Беленький Л. И. Автоматический контроль технологических процессов отделочного производства. М., Гостехиздат, 1960; Беленький Л. И. Теория крашения и опыт ее практического применения. М., Гизлегпром, 1958, с. 39—41.
104. Kienle R. H., Royer G. L., Mc Cleary H. R. Textile Res. J., 1946, v. 16, p. 616.
105. Simon F. T. Textile Res. J., 1949, v. 19, p. 567.
106. Baumgarte U. Textilveredlung, 1967, Bd. 2, S. 896.
107. Marshall W. J., Peters R. H. Bull. Inst. Text. France, 1952, № 30, p. 415.
108. Азовин В. Г., Романова М. Г. ЖПХ, 1962, т. 35, с. 843, 850.
109. Хархаров А. А., Цветкова В. В. Известия вузов. Технология текст. пром., 1963, № 3, с. 118; Лепеткова М. К., Покровская Т. А. Текст. пром., 1963, № 3, с. 118; Андреева Л. Г., Беленький Л. И. Текст. пром., 1964, с. 66.
110. Справочник химика. Ч. 1, Синтетические красители. Донецк, «Донбасс», 1972, стр. 189. Приложение 19.
111. Weiss F. Die Kupenfarbstoffe. Wien, Springer Verlag, 1953.

112. Применение цветоведения в текстильной промышленности. Ч. 2. Под ред. Л. И. Беленького и И. С. Овечкина. М., «Легкая индустрия», 1971.
113. Jelínek Z. K., Stejskal V. Textil (CSSR), 1964, d. 19, s. 26.
114. Szczepaniak W. Przegląd Włókien, 1965, t. 19, str. 155; Доклад на VII Международном конгрессе колористов. М., 1968.
115. Беленький Л. И. «Труды ЦНИИХБП». М., 1954, с. 101; Соколов А. И. Труды IV Совещания по вопросам анилинокрасочной химии. М., 1939, с. 389.
116. Porter J. J. Textile Res. J., 1966, v. 36, p. 289.
117. May D. R., Kolhoff I. M. J. Phys. Coll. Chem., 1968, v. 52, p. 836.
118. Krueger G. C., Meller C. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 2018.
119. Кнйтайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., Изд. АН СССР, 1955.
120. Англ. пат. 810980, 1955.
121. Голомб Л. М., Шалимова Г. В. Текст. пром., 1962, № 5, с. 67.
122. Малиновская Т. А. Хим. пром., 1961, № 2, с. 113.
123. Голомб Л. М., Заботина Е. А. Текст. пром., 1968, № 10, с. 43.
124. Голомб Л. М. ЖПХ, 1959, т. 32, с. 1834.
125. Голомб Л. М., Карнов В. В. Текст. пром., 1959, № 8, с. 41.
126. Пачева Н. А., Голомб Л. М., ЖПХ, 1966, т. 33, с. 885.

ЖИДКИЕ ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ

ГЛАВА 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛОРИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Жидкие выпускные формы состоят из измельченных кристаллов красителей и вспомогательных веществ, распределенных в водной дисперсионной среде. Размер основной массы частиц дисперсной фазы паст для печати не превышает 5 мкм, а у паст для крашения — 2 мкм. По признакам агрегатного состояния фаз они относятся к микрогетерогенным системам — суспензиям. В зависимости от концентрации твердой фазы (обычно 10—20 вес. % красителя), дисперсности частиц, их формы и состава жидкой фазы они обладают свойствами, присущими свободно-дисперсным или связанно-дисперсным системам [1].

Максимальный размер частиц не превышает 30—50 мкм [2, 3], т. е. меньше самого малого элемента объема (0,1 мл); пасты можно рассматривать как квазиоднородные системы [4]. Устойчивость жидких форм обуславливается наличием стабилизаторов, а часто и пространственных сеток или структур, характерных для тиксотропных систем.

Современные пасты для печати — это невысыхающие, седиментационноустойчивые, морозоустойчивые, легко поддающиеся гомогенизации жидкие системы, зачастую обладающие тиксотропными свойствами [5]. В литературе нет количественных данных о вязкости и о структурно-механических свойствах паст, изученных в работах [2, 3, 6—11].

Использование жидких форм в крашении в принципе не отличается от применения порошков и гранул, но в применении паст для печати есть некоторые особенности. Полиграфические, или масляные краски сохраняют свои реологические свойства, их реологические параметры характеризуют способность к структурированию и др. [12].

Из паст для печати предварительно готовят так называемые п е ч а т н ы е к р а с к и, смешивая их в количествах не более 20 вес. % (от краски) с загустками. Последние представляют собой дисперсии природных, природных модифицированных или синтетических

полимеров с добавкой различных химических реагентов, пластификаторов, активспешивателей и т. п. [13—15]. Печатные краски наносятся на ткань, которая после сушки поступает в запарные аппараты периодического действия [15], где протекают сорбция, диффузия и фиксация красителя на волокне. Кубовые красители на этой стадии восстанавливаются в щелочной среде печатных красок и переходят из кетоформы в растворимые лейкосоединения, которые и сорбируются волокном. Качество рисунка — резкость контуров, четкость и непрерывность тонких линий и «струнок» — зависит в основном от реологических и адгезионно-когезионных свойств печатных красок [16—18]. Эти свойства определяются их составом, природой и концентрацией загустителей и механическими факторами (типом и глубиной гравюры, площадью рисунка, давлением печатного вала, скоростью сдвига и т. п.).

Колористический эффект печатания (ровнота, чистота и интенсивность расцветки, коэффициент полезного использования красителя в выпускной форме) обуславливается не только химическими и физическими свойствами печатных красок, но главным образом составом паст для печати, физическими и морфологическими особенностями красителей и другими факторами, такими, как сорбционная емкость, мобильность связей краситель — загустка. Реологические параметры — предельное напряжение сдвига, вязкость, пластичность, тиксотропность, текучесть, — характеризуют физическое состояние и поведение паст для печати с точки зрения технологии их приготовления (перемешивания, диспергирования, процеживания и сливания в тару), при хранении и отчасти, при приготовлении печатных красок. В процессе печатания превалируют деформационные и адгезионные свойства последних, почему обычно и изучают реологические и структурно-механические свойства самих печатных красок и загустителей [16—26]. Однако сами пасты для печати с их твердой полидисперсной фазой и многокомпонентным составом дисперсионной среды могут оказывать определенное, порой отрицательное, влияние на свойства печатных красок [19].

5.2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕОЛОГИИ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

5.2.1. Основные представления о реологии

Микрогетерогенные системы, к которым относятся суспензии красителей и жидкие формы, обладают вязкостью, пластичностью, упругостью и прочностью, обуславливаемыми структурой коагуляционного или тиксотропно-обратимого типа (по Ребиндеру). Эти свойства называют структурно-механическими или реологическими.

Еще в 1889 г. Шведов своими первыми работами по изучению аномалии вязкости водного раствора желатины [27] заложил основы коллоидной механики [28]. В 1916 г. Бингем, исследуя текучесть

дисперсных систем, пришел к выводам, сделанным Шведовым о том, что структурированные системы обнаруживают предел, или предельное напряжение сдвига P_k , ниже которого течения не происходит [29].

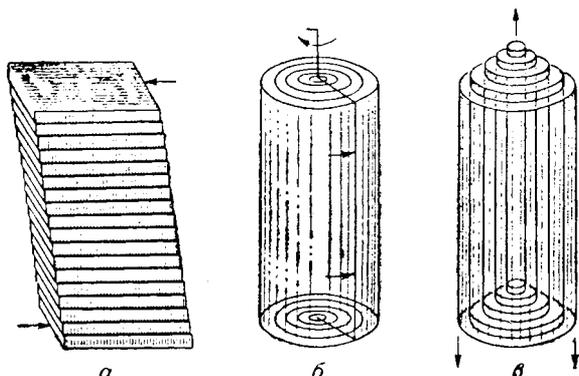


Рис. 5.1. Ламинарная деформация:

a — простой сдвиг в плоскости; *б* — ротационный сдвиг; *в* — телескопический сдвиг.

Работы Шведова и Бингема открыли пути к изучению вязкости и текучести различных жидких дисперсных систем. С 1921 г. учение о деформации и течении различных тел получило название р е о л о г и и [4, 27—30]. Если деформация тела самопроизвольно обратима, то

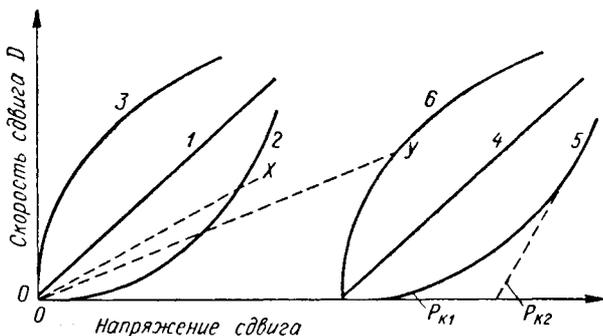


Рис. 5.2. Типы реологических кривых: *OX* — ньютоновское течение с вязкостью η_0 ;

1 — ньютоновское течение; *2* — псевдопластическое течение; *3* — дилатантное течение; *4* — бингемовское пластичное тело; *5* — пластическое тело Бингема — Воляровича; *6* — дилатантное течение с предельным напряжением сдвига; P_{k1} — статическое предельное напряжение сдвига; P_{k2} — динамическое предельное напряжение сдвига.

последнее эластично, если деформация необратима, то имеет место течение. Основным видом деформации в реологии является сдвиг [30]. Он состоит в перемещении бесконечно тонких параллельных слоев один относительно другого (рис. 5.1, *a*). Такую ламинарную деформацию встречают и у цилиндрических тел (рис. 5.1, *б* и *в*). Случай *б*

характерен для измерений в ротационных вискозиметрах, а случай σ — для капиллярных. Скорость сдвига D — изменение скорости течения в зависимости от расстояния, измеряемого под прямым углом по отношению к направлению течения (в с^{-1}); обычно D относят к значению у стенки прибора. Напряжение P — сила на единицу площади.

Жидкости подразделяются на н о р м а л ь н ы е, или ньютоновские, и а н о р м а л ь н ы е, или неньютоновские (рис. 5.2—5.4).

Течение н ь ю т о н о в с к и х жидкостей характеризуется прямой линейной зависимостью (рис. 5.2, кривая 1), вытекающей из уравнения Пьютона:

$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{d\varepsilon}{dr} \quad (5.1)$$

где F — сила внутреннего трения; S — площадь слоя, к которому прилагается эта сила; $d\varepsilon/dr$ — градиент скорости; η — коэффициент пропорциональности, или вязкость; P — напряжение сдвига, дин/см².

К этим жидкостям, имеющим постоянную вязкость, относятся разбавленные суспензии

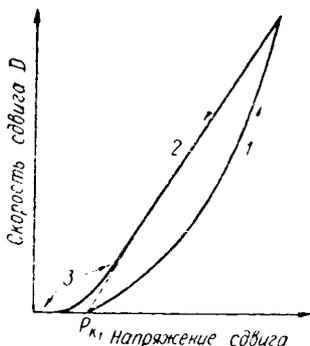


Рис. 5.3. Петля гистерезиса:

1 — восходящая ветвь; 2 — нисходящая ветвь; 3 — зона восстановления структуры; площадь между ветвями — мера тиксотропии.

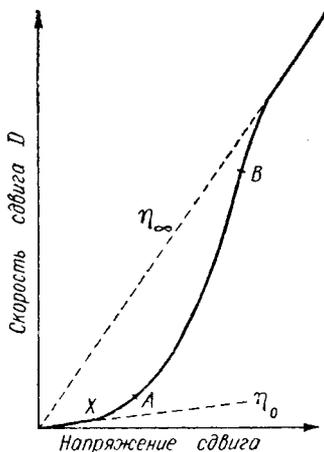


Рис. 5.4. Течение псевдопластичного материала (концентрированной суспензии): участок A—B подчиняется экспоненциальному уравнению; η_{∞} — вязкость предельно разрушенной структуры.

красителей, в которых дефлокулирование и сильно сольватированные частицы передвигаются одна относительно другой. Те к у ч е с т ь $1/\eta = \Phi$ — величина обратная вязкости — характеризует подвижность системы под влиянием внешних механических воздействий.

Жидкости, у которых при постоянной температуре вязкость зависит от скорости сдвига, называются н е н ь ю т о н о в с к и м и и характеризуются кривыми течения (2—6). Их свойства описываются уравнением [4]:

$$P = \eta^* D^n \quad (5.2)$$

где P — напряжение сдвига, дин/см²; η^* — кажущаяся (эффективная) вязкость, П; D — скорость сдвига, с⁻¹; n — показатель, зависящий от свойств жидкости.

Кривая 2 описывает псевдопластическое течение (при $n < 1$), наблюдаемое у расплавов и растворов веществ, имеющих высокий молекулярный вес (полимеров). Кривая 3 описывает дилатантные системы (при $n > 1$), например очень концентрированные суспензии, вязкость которых возрастает по мере увеличения скорости сдвига [4, 31]. Дефлокулянты (см. 3.1 на стр. 49) превращают суспензию, обладающую свойствами бингемовского тела (кривая 4) в дилатантную жидкость в связи с возникновением на поверхности частиц значительного одноименного заряда [30]. Благодаря сильному отталкиванию частиц предельное напряжение сдвига не возникает в этих системах до тех пор, пока объемная концентрация частиц не станет больше той, при которой впервые наблюдается предел текучести. Она проявляется у дисперсных систем с размерами частиц менее 5 мкм [32]. Концентрированные суспензии красителей, большинство паст кубовых красителей для печати и другие обладают предельным напряжением сдвига. Эти системы характеризуются двумя константами¹: критическим или предельным напряжением сдвига P_k (пределом текучести) и пластической вязкости η' , отвечающей пластическому течению. Эти системы описываются двухчленным уравнением вязкопластического течения Шведова — Бингема [27, 28]:

$$P = P_k + \eta' \frac{d\varepsilon}{dr} \quad (5.3)$$

где P — напряжение сдвига, дин/см²; P_k — предельное напряжение сдвига, дин/см²; η' — пластическая вязкость, П; $d\varepsilon/dr$ — градиент скорости, с⁻¹.

В соответствии с классификацией [44] тела Шведова — Бингема характеризуются наличием P_{k1} и P_{k2} (кривая 4), а тела Бингема — Воляровича, у которых $P_{k1} = P_{k2}$, описываются кривой 5. Если $P_k = 0$, т. е. тело не имеет предела текучести (неструктурированные жидкости), то пластическая вязкость переходит в истинную, а уравнение (5.3) — в уравнение вязкого течения Ньютона (5.1). Пластическая вязкость $\eta' = \frac{P - P_k}{d\varepsilon/dr}$ остается практически постоянной в области выше предела текучести, а кажущаяся, или эффективная, вязкость $\eta^* = \frac{P}{d\varepsilon/dr}$, характерная для структурированных жидкостей, резко уменьшается с возрастанием действующего напряжения в системе. Так как деформация вязкопластических систем не пропорциональна прикладываемому напряжению сдвига, нельзя ограничиться однократным измерением деформации при определенном напряжении сдвига, а необходимо проводить многократные измерения указанных величин для построения реограмм, характеризующих реологические свойства системы.

¹ Все константы, характеризующие структурно-механические свойства описываемых дисперсных систем, обозначаются общепринятыми символами [33].

Две бингемовские жидкости *A* и *B* описываются кривыми течения *A* и *B* (рис. 5.5, 5.6), которые пересекаются в точке, где скорость сдвига равна 27 с^{-1} и напряжение сдвига — 280 дин/см^2 . Судя по измерениям в данной точке, обе жидкости должны быть идентичными, в то время как полные реологические кривые *A* и *B* или кривые вязкости (см. рис. 5.6) показывают их различие. По мере увеличения скорости сдвига кажущаяся вязкость снижается до постоянного значения η_{∞} , характеризующего вязкость предельно разрушенной системы.

Структурированные жидкие системы не подчиняются уравнению (5.2), а имеют сложный характер течения, зависящий от скорости

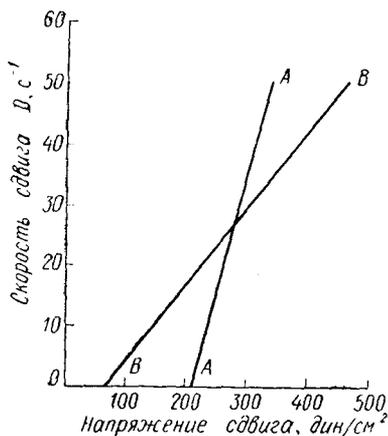


Рис. 5.5. Реологические кривые двух бингемовских тел *A* и *B*.

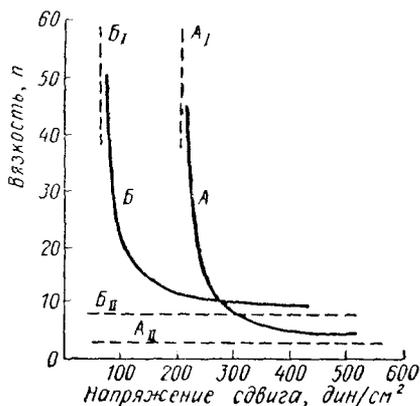


Рис. 5.6. Кривые вязкости двух бингемовских тел *A* и *B*; A_I и B_I — предельное напряжение сдвига; A_{II} и B_{II} — вязкость, соответствующая η_{∞} .

сдвига. Полная реологическая кривая таких тел (см. рис. 5.4) имеет прямолинейный участок, соответствующий ньютоновскому течению неразрушенной системы, вязкость которой η_0 имеет наибольшее значение при малых напряжениях сдвига; при больших значениях сдвига она уменьшается до предельного значения η_{∞} (или η_m), отвечающего полному разрушению структуры. Течение на участке *A—B* подчиняется уравнению (5.2). Равновесное состояние между процессом разрушения и восстановления структуры в установившемся потоке характеризуется эффективной вязкостью η^* . У большинства жидких дисперсий красителей обнаруживается явление тиксотропии.

Представление о тиксотропии как об изотермическом превращении геля в золь при механическом воздействии на систему и обратном переходе в гель после прекращения воздействия [34] изменилось:

под тиксотропией понимают снижение механических свойств системы при перемешивании [35].

Если после механического воздействия система сохранила свою пластичность, но вязкость и предел текучести понизились, то это связывают с тиксотропными явлениями, которые свойственны не только золям, но и суспензиям. Дисперсные системы с размером частиц твердой фазы до 1 мкм и выше склоны к тиксотропии [34, 36]. Она определяется у них наличием рыхлой коагуляционной структуры — сетки и тонких остаточных прослоек жидкой дисперсионной среды на участках сцепления, обратимо разрушающихся при механических воздействиях и восстанавливающихся в покое [37, 45—47]. Для образования пространственной сетки необходимо большое число тонкодисперсных частиц, участвующих в броуновском движении [38]. Суспензии органических красителей, например пасты для печати кубовых красителей, отвечают этим условиям [6, 7, 11].

Классический метод определения тиксотропии с помощью петель гистерезиса (см. рис. 5.3) основан на построении двух реологических кривых, из которых восходящая ветвь 1 петли описывает тиксотропное разрушение при нарастающих напряжениях сдвига P , а нисходящая ветвь 2 характеризует состояние равновесия, в которое коагуляционная структура приходит по мере снятия напряжения сдвига [39]. Тиксотропия измеряется площадью, образуемой обеими ветвями петли [40]. Иногда пользуются двумя нисходящими кривыми, полученными при разных уровнях тиксотропного состояния системы. Изучению тиксотропных дисперсных систем, главным образом полиграфических и масляных красок, посвящены работы [39—43].

Следствием тиксотропного гистерезиса является наличие двух пределов текучести — статического $P_{к1}$ и динамического $P_{к2}$. Первый можно определить экстраполяцией до $\epsilon = 0$ прямолинейного участка реологической кривой дисперсной системы, не подвергавшейся ранее деформации сдвига. Второй — $P_{к2}$ определяется путем отсечения на оси абсцисс прямолинейным участком, экстраполированным до $\epsilon = 0$ реологической кривой, полученной при снижении скорости сдвига [41]. Ребиндер и его школа характеризуют тиксотропию количественно по наблюдениям за восстановлением структуры системы после полного предварительного разрушения, т. е. по кинетике нарастания предельного напряжения сдвига P_m . Наиболее удобен для этой цели метод погружения конуса, применяющийся при изучении вязких, когезивных дисперсных систем [45, 48—60].

В последние годы основы реологии становятся обязательной частью руководств по коллоидной химии [1], появляются специальные монографии по теоретической реологии [4, 63] и практическому применению ее методов [30, 61].

В анилинокрасочной промышленности попыток к использованию реологических методов исследования и контроля в области технологии приготовления выпускных форм органических красителей до наших работ не делалось [2, 3, 6—11, 62].

5.2.2. Приборы для определения реологических параметров

Исторически реология началась в 1919 г., когда было показано, что масляные краски до их засыхания являются пластическими твердыми телами, а не вязкими жидкостями, и проверено уравнение вязко-пластического течения (5.3) в зазоре коаксиальных цилиндров [4, 29], вследствие чего стало возможным определить оба члена этого уравнения. В результате этого реологические методы завоевали особое место при изучении различных дисперсных систем и высокомолекулярных соединений.

Широкое распространение получила ротационная вискозиметрия [3, 29, 30, 64—67], наиболее обоснованная с точки зрения реологии, поскольку измерения проводятся в условиях течения, соответствующих простому сдвигу во всем объеме жидкости (см. рис. 5.1, б). В зависимости от способа измерения напряжения сдвига ротационные вискозиметры подразделяются на три группы [30].

К первой группе относятся приборы, у которых вращается в и у т р е н н и й цилиндр (ротор) и сдвиг измеряется на его поверхности. Есть два их варианта: в первом постоянно и н а п р я ж е н и е, а измеряют скорость сдвига, а во втором — п о с т о я н н а с к о р о с т ь, а измеряют напряжение.

Вискозиметры Стормера и Воляровича относятся к первому варианту, угловая скорость в них определяется счетчиками оборотов и хронометром. Изменяя нагрузку, получают реологическую кривую.

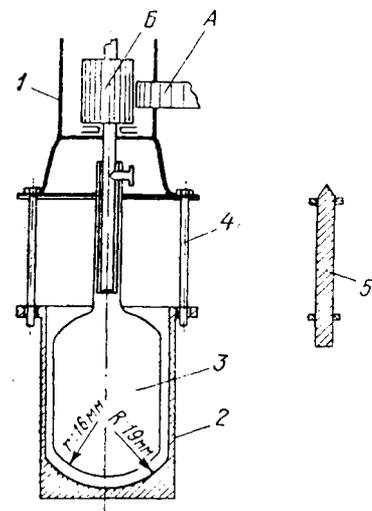


Рис. 5.7. Схема сферо-цилиндрического ротационного вискозиметра:

1 — коробка; 2 — стакан; 3 — ротор; 4 — центрирующее устройство; А — ведущая шестерня на опорной игле; Б — ведомая шестерня.

Вискозиметр Стормера сконструирован в 1909 г. [68], модифицированный [69], он широко применяется для измерения вязкости малярных красок, текстильных загусток, печатных красок, каучуковых дисперсий, суспензий угля, пигментов в процессе измельчения и других систем, даже относительно маловязких — 50—100 сП [16—22, 70—75]. Вискозиметр РВ-8 [76], применяемый для измерения относительно консистентных систем [19, 44, 72, 77], неприемлем для измерения суспензий и паст кубовых красителей для печати [2]. Вискозиметр типа Стормера (завод «Металлист», Ленинград) также непригоден для этой цели, так как при измерении 20%-ной суспензии Тинондиго черного было обнаружено, что кривые $\omega = f(P)$ теряют свой первоначальный линейный характер уже при 4—5 об/с и становятся вогнутыми, что свидетельствует о повышении эффективной вязкости [8—10]. По достижении определенной величины ω , когда отношение

P/ω начинает возрастать и критерий Рейнольдса становится выше $Re_{кр}$, ламинарное течение переходит в турбулентное. Это наблюдается при малых значениях ω и у других паст кубовых красителей. Смещение порога турбулентности в сторону меньших значений $\omega_{кр}$ названо аномальной турбулентностью [78], которая обусловлена наличием структуры. Турбулентность паст красителей разной дисперсности наступает при значениях $Re_{кр}$ во много раз меньших, чем $Re_{кр}$ истинных бесструктурных жидкостей [79].

Для отдаления наступления порога турбулентности в прибор Стормера были внесены конструктивные изменения [10]. Полый ротор был заменен сплошным, оканчивающимся полусферической частью с радиусом, равным радиусу цилиндрической части, а наружный стакан заменен чашей, внутренняя нижняя часть которой также имеет сферическую форму и тот же радиус (рис. 5.7). Сдвиг осуществлялся теперь в условиях одинаковой толщины слоя измеряемой жидкости. Возмущения, возникающие на стыке цилиндрической и полусферической поверхности ротора, незначительны [80]. Верхней части ротора также придана некоторая сферичность во избежание завихрений при попадании на нее жидкости. Прибор снабжен двумя роторами различных диаметров и соответствующими им стаканами; отношение радиуса наружного стакана к радиусу ротора $\sim 0,85$. Обеспечена соосность ротора и стакана и постоянство величины зазора по всей поверхности. Собственное трение прибора доведено до минимального значения (2,5 г).

Этот вискозиметр, именуемый далее сферо-цилиндрическим, приобрел важные преимущества прибора РВ (отсутствие влияния дна, низкое собственное трение, малый объем измеряемой жидкости — $20 \div 5$ мл), сохранив ценные особенности прибора Стормера (возможность измерять маловязкие системы, легкость термостатирования и чистки, простота в работе). При построении кривых пользуются интегральной величиной $\omega = 100/t \cdot c$ (собственное трение прибора P_0 должно соответствовать нагрузке 2,0—2,5 г при холостом ходе). Эффективную вязкость определяют по уравнению Воляровича:

$$\eta = K \frac{P - P_{к1}}{\omega} \quad (5.4)$$

где K — константа прибора.

Для расчета вязкости в режиме турбулентности, которая проявляется, например, при измерениях паст дисперсных красителей [62], использовали метод, основанный на том положении гидродинамики, что фактор трения сопротивления жидкости f зависит от Re и параметров прибора — формы дна, диаметра ротора и стакана и т. д. В одних и тех же условиях эта зависимость сохраняется даже без учета параметров прибора. Фактор трения f рассчитывают по формуле:

$$f = \frac{P}{\rho \omega^2} \quad (5.5)$$

где P — нагрузка; г; ρ — плотность, г/см³; ω — скорость сдвига, с⁻¹.

Число Рейнольдса находят по формуле:

$$Re = \frac{\omega \rho}{\eta} \quad (5.6)$$

где η — вязкость, П.

Для ньютоновских жидкостей известной вязкости — растворов сахара различной концентрации — была построена градуировочная кривая зависимости $\lg f$ от $\lg Re$. Затем для паст красителей рассчитывали $\lg f$, определяли Re , по уравнению (5.6) определяли η для каждой нагрузки и строили кривые $\eta - P$. Этот метод дает хорошо воспроизводимые результаты (относительная ошибка $\pm 2\%$). Некоторые пасты для печати и малоцентрированные суспензии не имеют предела текучести (свободно-дисперсные системы), другие же показывают высокие значения P_k (связано-дисперсные системы) [8, 9]. Оба параметра P_k и η' позволяют изучать структурно-механические свойства дисперсных систем [27]. Волярович, исходя из уравнения Бингема и определения пластичного тела по Максвеллу, предложил [41] выражать пластичность дисперсных систем ψ отношением P_{k1}/η' . С повышением величины P_k пластичное тело лучше сохраняет свою форму под воздействием малых сил; оно тем легче деформируется за пределом текучести, чем меньше значение η' . Пасты для печати характеризуются близкими значениями η' , но различаются по величине P_k (измерения проводились на сферо-цилиндрическом вискозиметре). Для квазиоднородных систем с маловязкой дисперсионной средой (35% водный раствор глицерина), например паст для печати, главным и характерным параметром является P_k — чем оно больше, тем меньше подвижность паст (табл. 5.1). Последние должны оставаться стабильными во времени. Пластическая вязкость способствует их подвижности. Наибольшей пластичностью обладает Кубовый ярко-зеленый ЖП — 15%-ная паста, наиболее тиксотропная из данной серии.

Таблица 5.1

Подвижность паст красителей

Пасты	Содержание красителя, %	P_{k1} дин/см ²	$d\varepsilon/dr$, с ⁻¹	η' , П	$\psi = \frac{P_{k1}}{\eta'}$
Кубовый					
ярко-фиолетовый 2ЖП . . .	17,5	13,5	13,6	0,24	56
золотисто-желтый ЖХ . . .	20,0	366,0	15,0	0,24	1 525
ярко-фиолетовый КП . . .	15,0	1040,0	40,0	0,20	5 200
ярко-зеленый ЖП	15,0	2520,0	50,0	0,22	11 454
Тионидиго					
черный П	20,0	27,1	14,0	0,40	68
оранжевый КХП	15,0	40,7	13,7	0,20	203

В первую группу приборов входят и современные электровискозиметры системы Драже и Брукфильда [30], Гейнца [81], Реотест

(Меддинген, ГДР) и некоторые другие, у которых внутренний цилиндр получает вращение от мотора через коробку передач. Скорость сдвига ротора при этом постоянна, напряжение сдвига определяется при помощи прецизионной пружины. Электровискозиметр Ротовиско (фирмы Гебрюдер — Хааке, ФРГ) наилучший прибор данного типа [30], предназначен для измерения эффективной вязкости в пределах от 4 до $2,2 \cdot 10^6$ сП и предельного напряжения сдвига от 10 до 10^6 дин/см² при градиентах скорости от 10^{-2} до 10^{-4} с⁻¹ и температурах от -30 до +150 °С с точностью $\pm 1-2\%$. Измерения и расчеты проводятся по прилагаемой инструкции. Определения с помощью Ротовиско ряда реологических параметров серии паст кубовых красителей (РХК), характеризующих их структуру [7], приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Реологические параметры паст красителей РХК

Краситель	Содержание красителя, %	P_{K1} , дин/см ²	P_{K2} , дин/см ²	η'	η_0	η_M	$\eta_0 - \eta_M$	$\frac{P_{K1}}{\eta'}$
Трииндиго								
алый П	15	0	—	—	0,12	0,12	—	—
красно-фиолетовый СП	15	0	—	—	0,20	0,20	—	—
розовый 2СП	15	12	45	0,30	0,80	0,45	0,35	40
красный СП	15	24	162	0,49	4,20	0,60	3,60	48
оранжевый КХП	15	48	169	0,32	6,30	0,50	5,80	150
ярко-розовый ЖП	15	96	220	0,31	18,00	0,60	17,20	310
красно-коричневый ЖП	15	120	192	0,34	22,50	0,60	21,90	350
Кубовый								
ярко-оранжевый КХП	15	18	—	0,13	0,20	0,20	0	—
золотисто-желтый ЖХП	20	12	30	0,23	0,60	0,30	0,30	52
ярко-фиолетовый КП	15	12	62	0,13	0,80	0,30	0,50	92
золотисто-желтый КХП	20	40	58	0,21	9,50	0,50	9,00	190
ярко-зеленый ЖП	15	108	168	0,14	16,70	0,30	16,40	600
ярко-голубой ЗП	10	266	296	0,26	40,00	0,50	39,50	1020

Наличие пространственной сетки проявляется тем больше, чем больше разность между значениями η_0 и η_M . Все пасты, за исключением двух первых, являются неньтоновскими жидкостями и подчиняются уравнению (5.3), обладая более или менее выраженной структурой.

У приборов второй группы вращается внутренний цилиндр, а напряжение сдвига измеряется на внешней поверхности. Вискозиметр Геркулес Ап-С (США) предназначен для измерения лакокрасочных систем и для определения петель гистерезиса тиксотропных

суспензий пигментов. Другие приборы этой группы непригодны для измерения дисперсных систем с размерами частиц более 15 мкм.

К приборам третьей группы, у которых вращается наружный цилиндр, а напряжение сдвига измеряется на внутреннем, относятся так называемые торсионные вискозиметры, прототипами которых были вискозиметры Шведова [27] и Куэтта [30, 64, 83, 84]; теоретической предпосылкой к их созданию было выведение уравнения для ньютоновского течения в зазоре между цилиндрами [64]. Серийный прибор Мак Майкла (1915 г.) [70] стал широко применяться после того, как было дано математическое обоснование течения дисперсных систем (красок, покрытий) в вискозиметрах с коаксиальными цилиндрами.

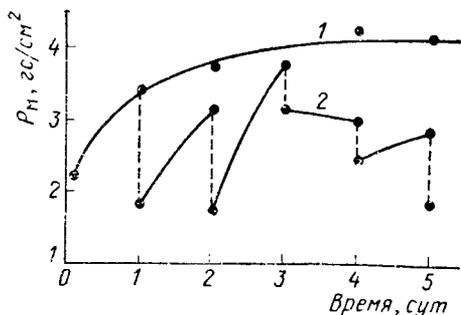


Рис. 5.8. Влияние повторных механических разрушений (P_M) на скорость восстановления (время восстановления τ) структуры Кубового ярко-зеленого ЖП (15%):

1 — постепенное восстановление структуры;
2 — после повторных разрушений.

тиксотропного восстановления разрушенной коагуляционной структуры паст красителей и составили основу современной пенетрометрии [85].

Так как жидкие выпускные формы являются малокогнзистентными, в конический пластометр были внесены конструктивные изменения — монтаж диска на агатовых призме и подушечке, регулировка центра тяжести диска, наличие арретира. Это способствовало значительному повышению его чувствительности и позволило осуществлять сдвиг конуса под нагрузкой 50 мг [86]. На примере паст, обладающих тиксотропными свойствами, предварительно устанавливали и н в а р п а н т н о с т ь прибора [2].

Подтверждением развития пространственной сетки у дисперсных систем с относительно большой разностью $\eta_0 - \eta_m$ служит повышение прочности структуры P_M после предварительного механического разрушения структуры пасты перемешиванием (рис. 5.8). Кривая 1 характеризует кинетику упрочнения структуры, кривая 2 показывает, что после каждого последовательного разрушения прочность структуры достигает примерно одинаковой величины $P_M = 1,9 - 2,2$ гс/см², что полностью отвечает условиям тиксотропного структу-

пирования. Восстановление прочности структуры через сутки протекает неодинаково — по мере увеличения числа разрушений проявляется тенденция к снижению предельной прочности, что можно объяснить только замедлением процесса структурообразования [45].

Изучение кинетики парастазия (или понижения) предельной прочности позволило выявить структурно-механические особенности паст для печати, которым свойственна тиксотропия. Измерение паст, обладающих относительно малой вязкостью, седиментационной неустойчивостью с весьма низкими величинами предельной прочности P_m (1—1,5 гс/см²), связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому для изучения их тиксотропии целесообразно использовать методы ротационной вискозиметрии.

5.3. СТАБИЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ КРАСИТЕЛЕЙ

Вопросы теории устойчивости и коагуляции гидрофобных дисперсных систем достаточно полно освещены в трудах по коллоидной химии [88—92, 107]. Условия стабильности и коагуляции коллоидных систем с позиции современных представлений, основанных на рассмотрении сил взаимодействия частиц как функции их расстояния, согласно Дерягину, даны в учебнике Воюцкого [1]. Устойчивость пигментных дисперсий и способы их стабилизации рассматриваются в руководствах по теории и практике диспергирования, главным образом неорганических пигментов в неводных средах [12, 93, 94]. Однако крайне мало публикаций по изучению стабильности водных суспензий красителей и жидких выпускных форм кубовых и дисперсных красителей [95—105].

В конце 30-х годов, разрабатывая способ получения высокодисперсных паст кубовых красителей на коллоидной мельнице, изучали влияние диспергаторов и защитных коллоидов на их устойчивость. Готовили высокодисперсные пасты путем фракционированного разбавления растворов красителей в серной кислоте или путем выделения из лейкорастворов, т. е. конденсационными способами. Устойчивость полученных паст объясняли наличием заряда у частиц дисперсной фазы и их сольватацией [97]. Другие исследователи, изучая условия стабилизации паст на основе Кубового голубого К вспомогательными веществами [98], пришли к выводу, что кубовые красители заряжены в воде отрицательно и существенной характеристикой паст является их электрокинетический потенциал (ЭКП), на который влияют добавки ПАВ; при этом увеличивается их дисперсность и устойчивость. Исследовались не сами пасты, а их 1%-ные суспензии и отдельные свойства, а не вся система как единое целое.

По современной теории устойчивости лиофобных коллоидов, к которым относятся микрогетерогенные системы — водные суспензии красителей рассматриваемых классов, между частицами действуют электрические силы притяжения и отталкивания, зависящие от величины ЭКП на поверхности частиц. На величину ЭКП влияют химическое строение красителей, концентрация электролитов и их валентность, pH среды, тип и концентрация ПАВ и т. д.

Электрокинетические свойства красителей исследованы очень мало. Грем и Беннинг [99], изучая миграцию тонкодисперсных кубовых красителей при хранении ткани на роликах или при их сушке, исследовали электрокинетические свойства некоторых полициклических красителей методом подвижной границы в приборе типа Кена. Тенденция красителей к миграции обусловлена необычно высокой устойчивостью водных суспензий (основная масса частиц имеет диаметр $< 0,2$ мкм) к флокуляции различными электролитами. Основной причиной этой стабильности является сольватация частиц (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Сольватация полициклических кубовых красителей в присутствии различных электролитов [99]

Краситель	Электролиты	Молярная концентрация электролита	ξ -Потенциал, мВ	Отношение сольватации $S = \frac{\Gamma_{\Sigma}}{\Gamma_0}$
КН Кубовый оранжевый 9, № 59700 (Пирантрон)	NaCl	0,05	45	8
КН Кубовый фиолетовый 1, № 60010 (Кубовый ярко-фиолетовый К)	NaCl	0,12	52	10
	MgCl ₂	0,0035	35	6
	AlCl ₃	0,00033	36	2
КН Кубовый синий 6, № 69925 (Кубовый голубой К)	NaCl	0,10	47	13
	MgCl ₂	0,002	28	7
	AlCl ₃	0,0033	45	1
КН Кубовый зеленый 8, № 71050 (Индантрен хаки 2Г)	NaCl	0,05	39	14
	MgCl ₂	0,0015	26	10
	AlCl ₃	0,00027	36	2
КН Кубовый синий 20, № 59800 (Кубовый темно-синий О)	NaCl	0,20	42	41
	MgCl ₂	0,006	27	24
	AlCl ₃	0,0004	36	2
КН Кубовый зеленый 20 (Пон-соль оливковый Г)	NaCl	0,20	37	68
	LiCl	0,10	31	70
	KI	0,15	31	100
	MgCl ₂	0,005	24	38
	AlCl ₃	0,00033	36	3

Степень сольватации S суспензии оценивалась как отношение экспериментально установленной концентрации хлористого натрия, требуемой для начала флокуляции, к вычисленной величине, необходимой для получения того же эффекта у гипотетической несольватированной суспензии при этом же потенциале. Критерий для начальной флокуляции несольватированной водной суспензии определяли эмпирическим уравнением $\zeta^2 = 1,74 \cdot 10^4 (\sqrt{\Gamma})$ (где Γ — сумма произведений молярных концентраций присутствующих ионов и квадратов соответствующих валентностей).

Величина S колеблется в зависимости от строения красителя, а также от положения катиона в лиотропном ряду [1]. Для каждого красителя она примерно постоянна в случае электролитов типа 1-1, но резко падает с увеличением валентности, приближаясь к -2 для трехвалентных катионов (Al^{3+}).

Для исследования электрокинетических свойств дисперсных красителей антрахинонового ряда [100] авторы работы [101] использовали более совершенный метод микроэлектрофореза и установили, что красители этого класса обладают отрицательным ЭКП в воде и в большинстве водных растворов ПАВ (табл. 5.4).

Таблица 5.4

ЭКП (в мВ) некоторых дисперсных красителей в растворах индифферентных электролитов

Концентрация электролита	Дисперсный фиолетовый К			Дисперсный фиолетовый 2С			Дисперсный розовый 4С полиэфирный		
	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
10 ⁻⁷	34	34	12	36	30	34	57	55	44
10 ⁻⁵	28	-24	-20	31	31	19	49	51	14
10 ⁻⁴	25	20	-19	28	24	16	47	31	15
10 ⁻³	23	15	-15	25	13	11	44	31	-15

В случае трехвалентных катионов увеличение концентрации последних вызывает перезарядку тройного слоя вокруг частиц и изменение ЭКП по знаку. В растворах ПАВ изменение ЭКП определяется их типом (табл. 5.5).

Таблица 5.5

ЭКП (в мВ) Дисперсного розового 4С полиэфирного в растворах ПАВ

ПАВ	Концентрация ПАВ, г/л						
	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	5 · 10 ⁻¹	1	10
Неионогенные	61	58	55	54	53	53	—
Анионоактивные	66	79	84	100	125	115	105
Катионоактивные	60	47	-51	-95	-111	-94	-74

Обнаружено, что в присутствии электролитов ЭКП понижается, но интенсивность этого воздействия зависит от pH растворов; в присутствии анионоактивных ПАВ наиболее сильное понижение ЭКП наблюдается в кислой среде.

Суспензии красителей должны оставаться стабильными во времени. Это в значительной мере зависит от температуры и продолжительности крашения, концентрации красителя, электролитов и ПАВ,

свойств волокнистых материалов и гидродинамических условий в красильной ванне.

Повышение температуры по-разному влияет на состояние ванны. С повышенным кинетической энергии число соударений между частицами увеличивается. Одновременно увеличивается число частиц с высоким энергетическим уровнем, уменьшается вязкость дисперсионной среды, благодаря чему усиливается подвижность частиц. При соударениях адсорбированный слой диспергаторов нарушается и понижается электростатический потенциал частиц, в результате чего они слипаются. При повышении температуры в большинстве случаев происходит десорбция оболочки из диспергирующих защитных веществ с поверхности частиц, что способствует их агрегации. Повышение температуры вместе с увеличением концентрации красителя в ванне ускоряет процесс агрегации. Растворимость дисперсных красителей при 125—130 °С, т. е. в условиях высокотемпературных способов крашения, так сильно повышается (см. табл. 1.2, стр. 14), что в разбавленных ваннах (1 г/л) весь краситель практически находится в молекулярно растворенном состоянии. При этом исключается возможность агрегации, но для некоторых красителей, например Дисперсного желтого полиэфирного (КИ Дисперсный желтый 42, № 10338), находящихся в особой физической форме, наблюдается обратная картина. Размер частиц сильно изменяется с повышением температуры ванны до точки плавления красителя, как это имеет место в случае дисперсных азокрасителей, обладающих значительно более низкой температурой плавления, чем производные антрахинона [110, 131].

Процесс агрегации во времени определяется разницей в размерах частиц. В суспензиях, содержащих большую долю мелких частиц, требуется некоторое время «разбега» для увеличения числа грубых частиц, ибо их рост в этот период протекает медленно [111]. Когда число таких частиц достигнет порогового значения, их распределение по размерам сильно изменится в течение короткого промежутка времени. Устойчивость суспензий может быть нарушена [99, 100] (что подтверждается практическими наблюдениями) вследствие использования неподходящих электролитов, особенно типа 2-1 и 3-1, сильных кислот и щелочей [102].

В присутствии электролитов электрический заряд частиц красителей изменяется вследствие увеличения противоположно заряженных ионов на границе раздела краситель/жидкость и устойчивости суспензий понижается. Эти изменения зависят от величины и валентности ионов и увеличиваются с увеличением последней. В небольших количествах электролиты остаются в самой ткани после подготовки к крашению. Они могут образоваться в плюсовочных суспензиях в больших количествах, если велика емкость корыта плюсовки. Двухвалентные ионы накапливаются при применении жесткой воды. Одновременное действие этих факторов вызывают флокуляцию частиц. Электролиты типа 1-1 и 2-1 приводят к определенной агрегации иногда даже в присутствии подходящих стабилизаторов (контроль по капельной пробе) [104].

Покупают устойчивость суспензии и окрашиваемые волокнистые материалы. В большинстве случаев диспергаторы, обладающие свойствами стабилизаторов, имеют большее сродство к волокнистому материалу, чем к частицам красителя.

Немалую роль играют гидродинамические условия крашения, т. е. влияние суммы факторов, возникающих при циркуляции красильной жидкости, на частицы дисперсной фазы. О зависимости устойчивости красильных суспензий от гидродинамических условий до настоящего времени опубликовано очень мало материалов [102, 105]. Агрегация частиц в результате перемешивания или течения в узких трубах или при перекачке через трубопроводы известна для других коллоидных систем.

Причины ее считают повышение кинетической энергии и увеличение числа соударений, рост коллоидных частиц в определенных местах и деформацию двойного электрического слоя [112].

Гидродинамические условия красильных ванн определяются нагрузкой насосов, формой аппаратов, периодичностью изменений направления циркуляции жидкости, ее вязкостью и типом окрашиваемого материала. Агрегация красителя в этих условиях вызывается временным нарушением адсорбционного баланса стабилизатора у поверхности частиц системы, благодаря чему последние сближаются на расстояние действия молекулярных сил и слипаются. Системы стойкие к механическим воздействиям обычно более устойчивы и к действию электролитов [1].

Для повышения выбираемости тонкодисперсных кубовых красителей на циркуляционных аппаратах и для предупреждения миграции во время сушки тканей рекомендуется [105] добавлять в суспензию алкиларилсульфонаты типа Стабилизатора ВП (Циба).

Микрогетерогенные системы с размером частиц более 1 мкм седиментационно неустойчивы. Эта устойчивость — важное качество как разбавленных суспензий, так и более концентрированных систем, например паст кубовых красителей для печати. Если при хранении в них образуются твердые, плотные или глиноподобные трудноразмешиваемые осадки, то приготовление из них печатных красок невозможно. Ценным свойством таких систем является способность к сохранению равномерного распределения частиц по всему объему, т. е. седиментационная или кинетическая устойчивость, гарантирующая постоянство качества системы. Согласно закону Стокса, выраженному в упрощенном виде $v = Kd^2(\rho - \rho_0)$, скорость оседания v отдельной частицы, когда система агрегативно устойчива, прямо пропорциональна разности между плотностью дисперсной фазы ρ и дисперсионной среды ρ_0 и квадрату диаметра частицы. Если частицы

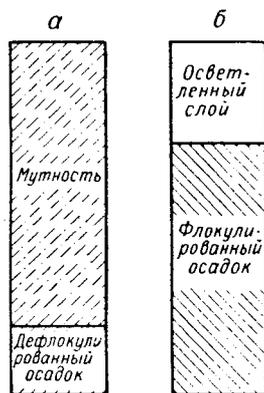


Рис. 5.9. Поведение суспензий при оседании: а — дефлокулированная система, образование осадка малого объема из плотно упакованных частиц; б — флокулированная система, образование рыхлого осадка большого объема.

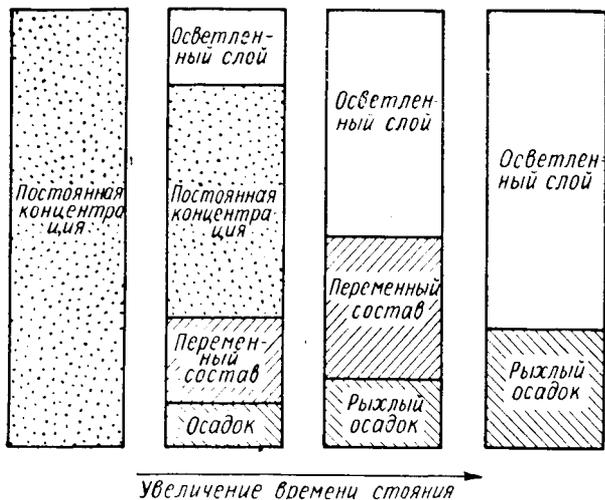


Рис. 5.10. Концентрированная полностью флокулированная система.

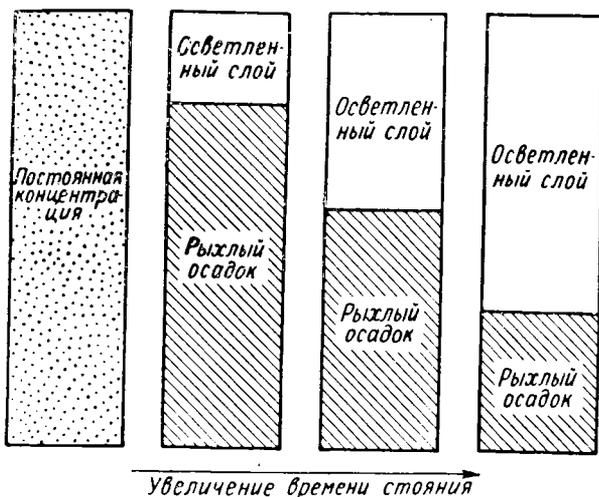


Рис. 5.11. Концентрированная суспензия, частично флокулированная.

сцепляются друг с другом под действием молекулярных сил и оседают в виде флоккул, то седиментация проходит быстрее, чем у дефлокулированных; образуемые при этом осадки существенно отличаются друг от друга по своему характеру (рис. 5.9, а). Дефлокулированные частицы благодаря адсорбции диспергаторов образуют при седиментации осадки, состоящие из слоев плотно упакованных частиц, трудно поддающихся размешиванию. В случае флокуляции осадки получаются рыхлыми и значительно большего объема; такие системы

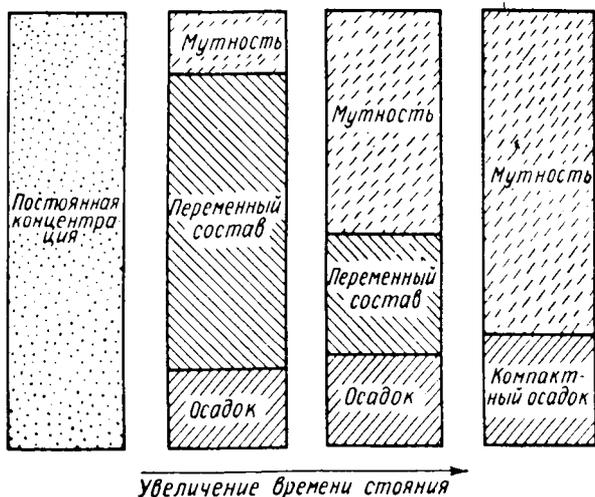


Рис. 5.12. Концентрированная дефлокулированная система, образование плотного трудноразмешиваемого осадка.

легко гомогенизируются. Ниже представлены два крайних случая поведения микрогетерогенных систем при оседании:

Состояние системы	Скорость оседания	Объем осадка	Характер осадка
Дефлокулированная	Медленное	Малый	Плотный, трудноразмешиваемый
Флокулированная	Быстрое	Большой	Рыхлый, легко перемешивается

На стабильность систем жидких выпускных форм большое влияние оказывают их реологические свойства, в частности способность к тиксотропному структурообразованию (рис. 5.10, 5.11, 5.12).]

5.4. ЖИДКИЕ ФОРМЫ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

5.4.1. Пасты для печати

Развитие паст для печати. С 1926 г. и на протяжении четверти века в Европе и Америке применялся однофазный ронгалитно-поташный способ печати, который не требует предварительного

восстановления красителей в самой печатной краске, как это делалось ранее. В последние годы печатные краски на основе обычных загусток вытесняются более экономичными, содержащими эмульсионные загустки преимущественно типа масло — вода [19, 113—115]. Распространение данного способа в печати было бы невозможно без применения специальных паст, выпущенных на рынок в 30-х годах фирмой ИГ под названием паст Супрафикс [116], а затем и другими фирмами под названиями: Сьюперфин, Оптима (Франколор), Микро (Циба), Лейкозоль (Дюпон), пасты OF — быстро фиксирующиеся (АйСиАй) и т. п.

Отечественный ассортимент паст для однофазной печати, разработка которых началась еще в 30-х годах [95], состоит из 36 марок [117]. В этих формах краситель равномерно распределяется в печатной краске и легко восстанавливается в процессе запаривания. Кроме данных многочисленных патентов, взятых в начальный период разработок паст типа Супрафикс, первые сведения об их составе и некоторых свойствах появились в 1936—1937 гг. [118, 119]; этому посвящено и более позднее сообщение [5]. В 1950 г. Дизеран обобщил имеющиеся данные по рецептуре паст [120]; позже в ряде других книг [121, 122] повторяются в основном те же сведения.

Состав паст для печати. В состав паст для печати входят все или почти все представители следующих групп веществ.

К р а с и т е л и, пригодные для печати по однофазному способу, характеризуются «компактностью» молекулы с одной парой восстанавливающихся кетогрупп, например производные индантрона, дибензпиренхиона, дибензаптрона, тиониндигоиды и другие, а также низким редоксипотенциалом (ниже $-0,25$ В) [123—125].

А н т и ф р и з ы вводятся в состав паст для снижения температуры замерзания. Наибольшее применение находит глицерин (20—40 вес. % от паст). Его стремятся заменить полиглицколями или их эфирами, глицерогеном и глициналем, а в последнее время — ксилитаном [126] и мочевиной.

В случае производных индантрона наиболее эффективным с точки зрения фиксации красителя и чистоты оттенка оказался триэтанол-амин [5]. Благодаря гигроскопичности глицерин и гликоли предупреждают высыхание паст при хранении; в некоторой степени они способствуют растворению лейкосоединений и их диффузии в волокно в процессе запаривания [127—129].

Морозоустойчивость жидких форм красителей — важный технический показатель их качества, под которым понимают [62] способность паст сохранять после замерзания и оттаивания свой первоначальные свойства: вязкость, седиментационную устойчивость, дисперсность частиц твердой фазы, а также интенсивность и ровноту окрасок или напечатанных узоров.

Для определения температуры замерзания по кривым охлаждения [130] наиболее удобно пользоваться следующей методикой [131]. В баню-термостат, наполненную охлаждающей смесью из льда с солями (хлористым калием для температуры -10 °С, хлористым аммонием для температуры -15 °С и хлористым натрием для температуры

—21 °С), помещают пробирку диаметром 30 мм и длиной 120—150 мм, содержащую 50 мл испытуемой пасты и закрытую пробкой, в отверстие которой вставлен термометр, погруженный в пасту. По достижении требуемой температуры испытуемую пасту выдерживают 5—6 ч. Для построения кривых зависимости температура — время заморзания (застывания) запись ведется через каждую минуту. В случае необходимости замораживание паст повторяют без перемешивания. Оттаивание паст проводят при комнатной температуре 22—25 °С. Замораживание до —70 °С проводят в приборе Жукова в твердой двуокиси углерода, выдерживают 3—4 ч и размораживают при комнатной температуре. Если необходимо, замораживание проводят в зимний период в естественных атмосферных условиях; колебания температуры воздуха фиксируют на соответствующем графике. Температура заморзания паст колеблется в широких пределах (табл. 5.6).

Анализируя данные табл. 5.6, можно сделать вывод, что состав дисперсной среды не является основным фактором, определяющим понижение точки заморзания паст. Значительная роль принадлежит форме частиц, дисперсному составу твердой фазы и реологическим свойствам паст. Сравнение кривых зависимости $\epsilon - P$ и $\eta - \epsilon$, построенных по результатам измерений в электровискозиметре Ротовиско более 10 типовых образцов паст до и после их замораживания в стеклянных пробирках при —70 °С, показало, что эти пасты не претерпели никаких существенных изменений, что связано, по всей вероятности, с глубоким холодом и быстротой замораживания дисперсной водной системы.

Изучение воздействия низких температур на свойства паст, помещенных в стеклянные закупоренные склянки, в естественных зимних условиях (январь — март; колебания температуры от 2 до —31 °С), показало, что красильные и печатные свойства, величина рН и дисперсный состав твердой фазы (по данным микроскопирования и капельной пробы), а также реологические параметры η_0 и η_m мало или совсем не изменялись при замораживании (I — до замораживания; II — после замораживания до —21 °С в смеси льда с солью, а затем до —70 °С в твердой двуокиси углерода и последующего оттаивания при комнатной температуре:

Образец	Эталон сравнения		Образец с добавкой 1% NaCl	
	I	II	I	II
Напряжение сдвига, дин/см ²				
$P_{к1}$	0	0	60	30
$P_{к2}$	80	90	145	108
Вязкость, сП				
η_0	240	250	1200	820
η_m	17	32	22	12
$\eta_0 - \eta_m$	223	218	1178	808

Электролиты играют существенную роль при замораживании паст красителей. Паста без электролита практически не изменяется, в то время как образец с добавкой 1% поваренной соли сильно отличается

Таблица 5.6
Температура замерзания паст

Краситель	Содержание компонентов, %				Температура замерзания, °С		Вязкость η, сП			
	Пигмент	Вспомогательные вещества (электролиты)		Дисперсионная среда		до замораживания		после замораживания		
		всего	в том числе		всего	в том числе ЛПН	при $\epsilon = 3,6$ с-1	при $\epsilon = 1250$ с-1	при $\epsilon = 3,6$ с-1	при $\epsilon = 1250$ с-1
			ионная соль	ДФН						
Кубовый ярко-оранжевый КХП	15	12,5	10,0	—	72,5	20	180	30	29	
Броминдиго П	20	14,35	10,0	—	65,65	30	352	40	40	
Тиондиго красно-коричневый ЖП	15	12,75	10,0	—	72,25	25	370	29	28	
Тиондиго ярко-розовый ЖП	15	17,75	15,0	—	67,25	22	461	46	46	
Тиондиго черный П	20	4,5	—	2,0	75,5	28	—	—	—	
Кубовый ярко-зеленый ЖП	15	4,5	—	2,0	80,5	20	—	—	—	
Кубовый ярко-зеленый 4ЖП	12,5	2,5	—	1,0	85,0	20	—	—	—	

от первой по структурно-механическим свойствам, а после замораживания в указанных условиях претерпевает значительные изменения: в результате агрегации частиц резко снижаются значения $P_{к1}$ и $P_{к2}$, а разность $\eta_0 - \eta_m$ уменьшается примерно на одну треть, что свидетельствует о частичном разрушении пространственной структуры системы. Значения η_m колеблются в довольно узких пределах. Этим объясняется, что после тщательного перемешивания паст на практике невозможно обнаружить более глубокие изменения структурно-механических свойств, происшедшие после замораживания и оттаивания. Они проявляются обычно при применении паст в печати, когда возникают крап, неровнота печати, снижение интенсивности окрасок и т. п. Введение карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в пасты некоторых красителей, склонных к оседанию, способствует повышению их вязкости и седиментационной устойчивости. Это связано с увеличением значений η_0 и η_m , как следует, например, из опытов с Кубовым ярко-оранжевым КХП (рис. 5.3). Однако после замораживания такой пасты в естественных условиях и хранения в течение 6 мес значения η_0 и η_m снижаются с 320 и 44 до 28 и 14 сП соответственно и она утрачивает приобретенную стабильность.

Гидротропные вещества вводятся в пасты для печати. Однако не во всех случаях удается введением этих веществ достигнуть необходимой растворимости лейкосоединений в самой печатной краске. Когда напечатанная ткань после сушки и охлаждения поступает в зрельник, влага конденсируется в местах печати; пленка печатной краски, нанесенной на ткань, содержащая гигроскопические вещества — поташ, глицерин или ксилитан, — жадно поглощает влагу и набухает [132]. Количество этой влаги по сравнению с содержанием красителя и электролитов относительно невелико и модуль «локальной красильной ванны» меньше модуля обычного красильного лейкораствора. Создаются неблагоприятные условия для растворения щелочных солей лейкосоединений, особенно когда последние имеют тенденцию к кристаллизации или выпаданию в осадок [133]. Повышению растворимости лейкосоединений при запаривании способствуют гидротропные вещества [134—136], использованные при разработке составов паст для печати, в частности щелочные соли диметилсульфаниловой и бензсульфокислоты, бетаин и его производные, мочевины и солиционная соль [120, 122]. Действуют они как разбавленные водой растворители. Повышение интенсивности при печати кубовыми красителями в присутствии мочевины объясняют явлением набухания загустки или самого волокна в паровой среде зрельника, что способствует диффузии солей лейкосоединений [137—140]. Солюционная соль, представляющая собой смесь бензил-дибензила и сульфанилата натрия, содействует миграции частиц красителя через загустку и уменьшает адсорбцию лейкосоединений крахмалом, что повышает интенсивность окраски и улучшает ровноту печати. Она играет роль диспергатора в пастах, содержащих тиоиндигоиды, разрушает эмульсионные загустки типа вода — масло за счет растворения эмульгатора вследствие эффекта гидротропии [13, 19, 62, 141].

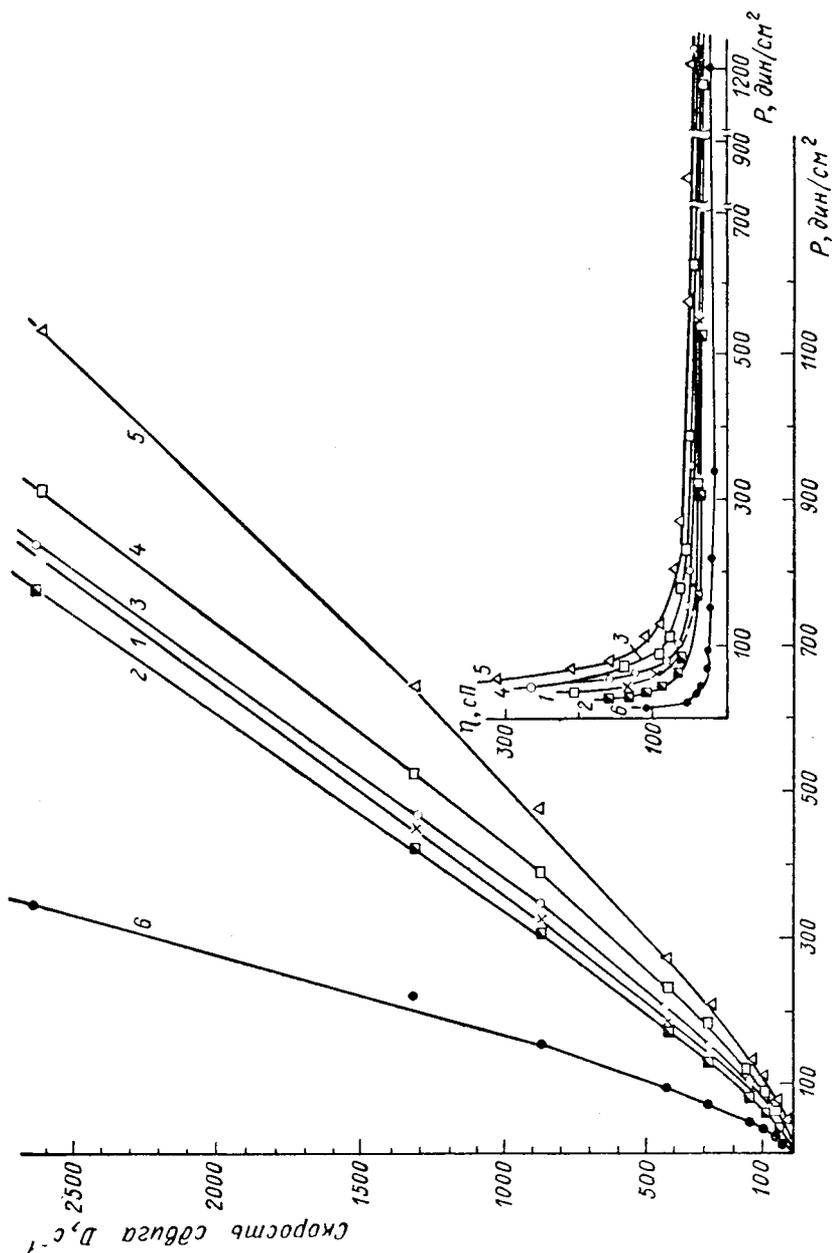


Рис. 5.13. Реологические характеристики Кубового ярко-оранжевого КХП:

1, 2 — эгалон; 3, 4 — в присутствии ионов Fe^{3+} ; 5, 6 — с добавкой КМЦ; 1, 3, 5 — до замораживания и оттаивания; 2, 4, 6 — после замораживания и оттаивания.

Катализаторы восстановления вводятся в состав паст для ускорения процесса восстановления красителей в среде печатных красок и фиксации лейкосоединений на волокне при запаривании. Исходя из опыта их использования при вытравке ронгалитом α -нафтиламинового бордо [2], и в случае кубовых красителей обратились к антрахинону и его производным [142]. Наиболее эффективными катализаторами являются производные антрахинона, содержащие ОН-группу в β -положении, особенно при применении 2,6- и 2,7-диоксиантрахинонов (антра- и изофлавиновых кислот), как в отдельности, так и в смеси [116, 120].

Вопреки установившемуся мнению, натриевая соль 2-антрахинон-сульфо кислоты, или «серебристая соль» [143], рекомендуемая как катализатор восстановления тиноиндигоидов и броминдиго, малоактивна. Натриевая соль ализарин-3-сульфо кислоты, или Кислотный красный ализариновый (ККА), нерационально применять из-за его свойства образовывать нерастворимые лаки с солями железа, алюминия и т. п. Предлагают аценафтенхинон, сульфат железа (II) и другие вещества [116, 144]. Подбор катализаторов проводится на основе визуального сравнения интенсивности образцов, напечатанных и проявленных в одинаковых условиях.

Для изучения активности катализаторов можно использовать потенциометрическую методику [145], заключающуюся в определении величины потенциала, развиваемого на гладком платиновом электроде при постоянной температуре и $\text{pH} = 12 \div 13$ в щелочно-гидросульфитной среде, в которую добавляют испытуемое вещество; начальная концентрация гидросульфита составляет 20 г/л, а в конце измерений — 4 г/л. Результаты выражены кривыми зависимости $E-\tau$ (мВ—мин): чем быстрее потенциал достигает постоянного значения E_c , тем активнее катализатор (рис. 5.14). Концентрация катализатора в указанных пределах практически не влияет на величину E_c (табл. 5.7).

Таблица 5.7

Зависимость величины потенциала раствора красителя от концентрации катализатора (в моль)

Потенциал, мВ	2,6-Диоксиантрахинон			Смесь 2,6- и 2,7-диоксиантрахинонов		
	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,001	0,01
E_0	-1075	-1044	-1056	-1053	-1030	-1035
E_c	-1100	-1090	-1102	-1092	-1076	-1086

С повышением температуры и щелочности среды активность катализаторов (на примере 2,6-ДЮА) увеличивается. Исходя из значений E_0 и длительности установления его постоянства для ряда производных антрахинона и аценафтенхинона (рис. 5.14, а), катализаторы

по уменьшению их активности E_0 (в мВ) были расположены [14, 146] в следующий ряд:

2,6-ДОА (-1075) → смесь 2,6- и 2,7-ДОА (-1053) → 1,2-ДОА (-1020) → ККА (-1010) → 2-метилантрахинон (-972) → ацетнафтенхинон (-945) → 1,4-ДОА (-940) → серебряная соль (-917) → щелочно-гидросульфитный раствор (-900)

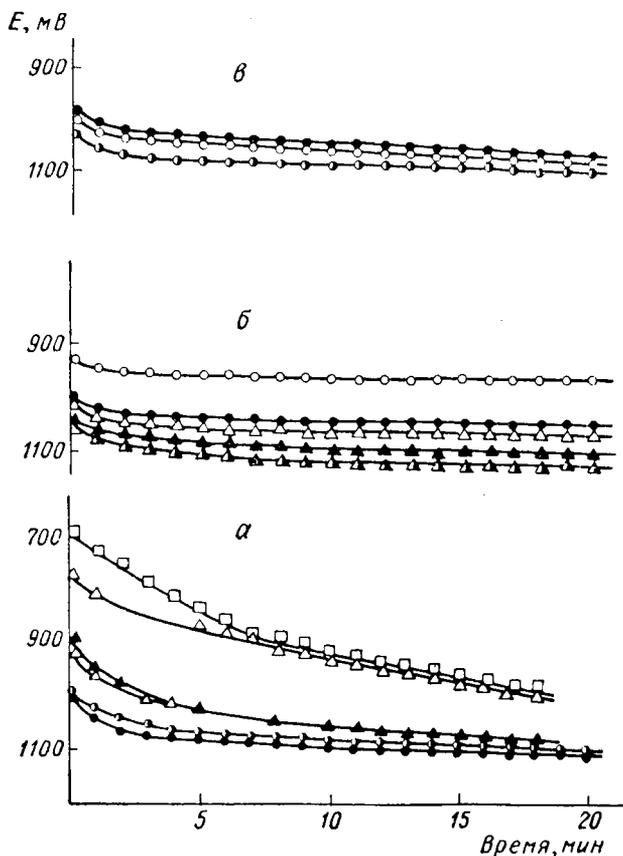


Рис. 5.14. Активность катализаторов восстановления в пастах для печати, $E = f(\tau)$ ($-E$ в мВ, номера кривых следует читать снизу вверх).

а — добавки: 1 — 2,6-ДОА; 2 — смесь 2,6- и 2,7-ДОА; 3 — 1,2-ДОА; 4 — ККА; 5 — ацетнафтенхинон.

б — добавки 2,6-ДОА: 1 — 30 °С; 2 — 40 °С; 3 — 50 °С; 4 — 60 °С и 5 — 80 °С.

в — добавки 2,6-ДОА: 1 — 0,1 н. раствор NaOH; 2 — 0,5 н. раствор NaOH; 3 — 1,0 н. раствор NaOH.

Для контроля качества 2,6-ДОА и его смеси с 2,7-ДОА можно использовать методику печати холостыми, т. е. не содержащими катализатора, пастами Кубового ярко-оранжевого (КИ 71105), обладающего особой чистотой и яркостью, и Индантрена рубинового Р (КИ 70320), который характеризуется низкой скоростью восстано-

вления и по этой причине непригоден для печати [147]. Вводя испытываемые катализаторы восстановления в печатные краски, приготовленные из холостых паст для печати двух указанных красителей, легко установить наличие в них побочных продуктов, исходя из чистоты тона печати оранжевым красителем и активности указанных красителей — по интенсивности печати рубиновым красителем. Одновременно для сравнительной оценки печатают холостыми пастами и проявление окрасок в зрельнике проводят в течение $1/2$, 1, 3 и 5 мин.

В состав многих паст входят дефлокулянты типа диспергатора ПФ и сульфитный щелок (см. 3.1). Иногда добавляют вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды [116, 148]. Для предупреждения заплесневения в пасты вводят антипесептики — хлорфенолы (превентолы), салициловую кислоту, но она мало эффективна. Для придания устойчивости в жесткой воде рекомендуют добавлять щелочные фосфаты [120].

В пастах для печати по двухфазному способу, возникшему под влиянием развития суспензионного крашения и получившему с 50-х годов большое распространение, в качестве восстановителей применяют новые соединения и специальные вспомогательные вещества. Печатают краской на основе загусток из альгината натрия, муки сладких рожков и других загустителей, коагулирующих в щелочной среде [14], которая не содержит восстановителя. На напечатанную ткань после сушки наносят щелочно-восстановительный раствор или на плюсовке «в жало», или на печатной машине со специальным валом. Проявление окраски — восстановление и фиксацию — осуществляют в зрельниках специальной конструкции в течение 25—40 с, в связи с чем данный способ проявления назван скоростным*. Печать отличается яркостью и интенсивностью.

В отличие от однофазного способа здесь применимы красители даже с разветвленной хромофорной системой, обладающие высокой светопрочностью, что значительно расширяет гамму серых, оливковых, черных марок. Наиболее пригодными являются Кубовый алый 2Ж, Кубовые ярко-оранжевый и бордо, Кубовый ярко-зеленый 2Ж, Кубовый золотисто-желтый КХ, Кубовый синий К и соответствующие им красители зарубежных фирм [149—151].

Развитию двухфазной печати способствовало создание новых специальных форм [152]: Солаптренов — паст ФА*; Дюриндонов и Каледонов ФА; Индантренов — паст 2ПАш**, которые отличаются особой текучестью, тонинной частиц, малым содержанием диспергаторов. По данным фирмы они устойчивы к низким температурам, не дают крапа даже в светлых купюрах, легко смешиваются между собой; заменяют выпускавшиеся ранее пасты Коллоизоль. Пасты Супрафикс 2ПАш предназначены для одно- и двухфазной печати.

Дисперсность паст и ее определение. Размеры частиц твердой фазы паст для печати колеблются в пределах от 0,25 до 12—15 мкм; отдельные агрегаты и агломераты достигают величины 35 мкм.

* Flash-method; flash ageing — скоростное запаривание (ФА), откуда и название паст ФА;

** Zweiphasen druck — двухфазная печать (2PH).

В пастах отечественного производства содержание красителя составляет обычно 15—20, реже 10—12 вес.% [153, 154]. Частицы дисперсной фазы не должны быть слишком крупными — во избежание неполного восстановления красителей и неудовлетворительной фиксации при запаривании. Кроме того, они являются причиной возникновения крапа на печатных рисунках, низкой седиментационной устойчивости паст и пониженной устойчивости получаемых расцветок к вытиранию. Во избежание понижения колористического эффекта в печати вследствие чересчур глубокого проникновения частиц в глубь микроструктуры волокна, дисперсность не должна быть очень высокой [132]. Основная масса частиц дисперсной фазы должна иметь размеры ниже 4—5 мкм, некоторая доля может достигать коллоидных размеров, т. е. ниже 0,1 мкм; допускается небольшое содержание и более крупных частиц — агломератов с размерами от 10—15 до 35 мкм [146].

Дисперсионный анализ. В связи с наличием относительно большой по сравнению с порошками марки Д фракции частиц $\varnothing > 5$ мкм в пастах для печати по однофазному способу было предложено определять их дисперсный состав по методике, являющейся вариантом комплексного метода анализа (см. 2.2.5). Вначале устанавливают значение $D_{\varnothing 4,3}$ для частиц диаметром $\geq 4,3$ мкм (на фильтрах 1450 ЦФау), а затем $D_{\varnothing 3,3}$, $D_{\varnothing 2,8}$, $D_{\varnothing 2,4}$ и $D_{\varnothing 2,2}$ (соответственно на фильтрах 598, 589² и 602 Ап), для чего суспензии предварительно фильтруют через фильтры 1450 ЦФау, отделяя частицы с диаметром более 4,3 мкм. Полученные данные дополняют оценкой Q по капельной пробе по бумаге 589². Между показателем дисперсности по фильтруемости D_{\varnothing} и ее оценкой Q для любых видов выпускных форм существует связь, выражаемая соответствующими уравнениями [3, 155]; следовательно, величины D_{\varnothing} и Q позволяют достаточно точно характеризовать дисперсный состав паст для печати.

Расчет дисперсного состава приведен в разделе 2.2.5 (стр. 37). С целью упрощения методики ограничиваются определением двух показателей $D_{\varnothing 4,3}$ и $D_{\varnothing 2,2}$ и значения Q (табл. 5.8). Для лучшей

Таблица 5.8

Показатель дисперсности и оценка фильтруемости в пастах для печати

Пасты для печати	Концентрация, %	Содержание частиц, %			Оценка по капельной пробе, баллы
		4,3 мкм	4,3 мкм	2,2 мкм	
		Λ	∇	∇	
1а Кубовый золотисто-желтый ЖХП	20	12	88	28	4
2а Кубовый ярко-зеленый СП	20	9	91	75	5
3а Броминдиго П	20	6	94	38	4
4а Тиноиндиго оранжевый КХП	15	9	91	16	3
5а Кубовый ярко-голубой ЗП	10	10	90	60	2

дифференциации результатов и более точной оценки значения Q в случае паст для печати рекомендуют использовать фильтр 1450 ЦФау, а для усиления миграции частиц от центра пятна к периферии — добавлять в суспензию диспергатор НФ в количестве равном содержанию пигмента [156].

С помощью данной методики, используя даже только одну капельную пробу на бумаге 1450 ЦФау, можно легко и быстро обнаруживать наличие крупных частиц, т. е. диаметром более 4—5 мкм, и устанавливать конец процесса диспергирования.

Реологические и структурно-механические свойства паст и суспензий кубовых красителей для печати. Подтверждением общей закономерности, согласно которой при высокой дисперсности частиц

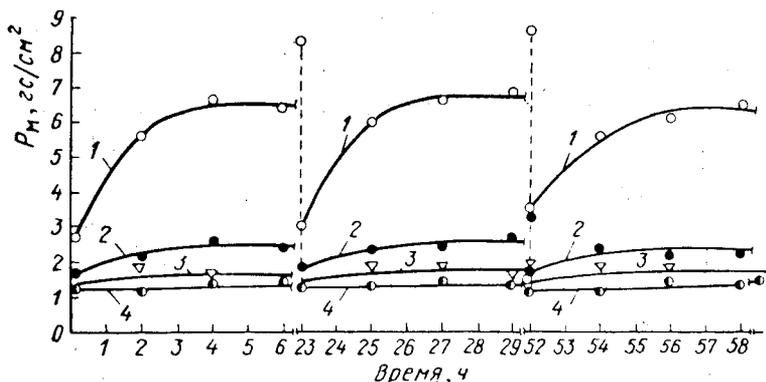


Рис. 5.15. Структурирование паст Кубового ярко-зеленого Ж разной дисперсности после повторных разрушений:

1 — тонкодисперсная; 2 — полидисперсная; 3 — средней дисперсности; 4 — грубодисперсная.

твердой фазы их анизометрическая форма и броуновское движение способствует образованию обратимых коагуляционных структур, служит структурообразованию, обнаруженное у паст кубовых красителей [7, 11].

Влияние размера частиц на структурообразование паст. Кинетика структурообразования паст Кубового ярко-зеленого Ж одинакового состава и ρ_n , отличающихся только размерами основной массы частиц дисперсной фазы (рис. 5.15) и имеющих выраженную анизометрическую форму. Из рис. 5.15 видно, что после повторных механических разрушений (I, II, III) структура обратимо восстанавливается у тонкодисперсной пасты 1 и полидисперсной пасты 2. Обе системы легко перемешиваются и относительно быстро образуют пространственные сетки, что обеспечивает их стабильность при хранении. Структура пасты 1 характеризуется наибольшей прочностью в разрушенном состоянии и быстро восстанавливается тиксотропно. Среднедисперсная паста 3 мало структурирована, а грубодисперсная паста 4 вообще не обладает способностью к структурообразованию. О пригодности этих паст для использования в печати

можно судить только на основе рассмотрения их колористических параметров (табл. 5.9) — степени фиксации (СФ), красящей эффективности (КЭ) и печатной эффективности (ПЭ), определяемых по методике, описанной на стр. 192.

Таблица 5.9

Зависимость структурно-механических и колориметрических параметров Кубового ярко-зеленого Ж

Номер образца пасты	Содержание Кубового ярко-зеленого Ж на поверхности ткани, мг/100 см ²		Колористические параметры, %			
	до запаривания (А)	после мыловки (Б)	К	СФ (В · 100/А)	КЭ	ПЭ

Продолжительность запаривания 1 мин

2	2,45	1,5	100	62,1	100,0	100,0
1	2,6	1,8	115	69,2	94,6	108,0
4	3,2	1,45	90	45,5	93,0	69,0
3	2,2	1,45	85	66,0	88,0	94,5

Продолжительность запаривания 3 мин

2	2,45	1,8	100	73,5	100,0	100,0
1	2,6	2,25	120	84,6	96,0	108,0
4	3,2	2,15	85	67,8	70,6	61,5
3	2,2	1,8	108	82,7	108,0	116,0

Продолжительность запаривания 5 мин

2	2,45	1,9	100	77,7	100,0	100,0
1	2,6	2,0	120	91,0	114,0	113,0
4	3,2	2,35	100	74,0	84,5	78,0
3	2,2	1,9	105	88,5	100,0	117,0

По величине СФ эти пасты располагаются в следующем порядке (рис. 5.16): лучше всех фиксируется паста 1, близка к ней паста 3; хуже фиксируется паста 2, а паста 4 фиксируется плохо и оттенок в печати получается тусклым.

С учетом величины КЭ и ПЭ эффективность в печати пасты 1, несмотря на самое высокое значение СФ, меньше, чем у пасты 3. Паста 1 дает наивысший колористический эффект при несколько меньшей эффективности в печати, которая выше у пасты 3; все показатели пасты 4 весьма низки.

Степень фиксации пасты для печати, содержащей частицы диаметром не больше 10 мкм с преобладанием фракции до 5 мкм, близка к 90%. При этом кривая 3 (см. рис. 5.16) кинетики структурирования занимает положение между кривыми 1 и 2, характеризующими соответственно поведение тонкодисперсной и среднелдисперсной паст. В данном случае увеличивается концентрация частиц наиболее тонкой фракции, за счет которых образуется пространственная сетка. Эти результаты, совместно с данными [132], полученными

тем же методом анализа для КИ Кубового красного 1, № 73360 (соответствующего Тиониндго ярко-розовому Ж), показывают, что наилучшими печатными свойствами для применения по однофазному способу обладают пасты с дисперсией фазой, средние размеры которой находятся в пределах 2—5 мкм.

Образование крапин (крапа) в печати тканей кубовыми красителями является серьезным дефектом, который обнаруживается в основном при слабой интенсивности печати — в купюрах. Этот вид брака наиболее часто встречается при использовании паст, обладающих особо выраженной тиксотропией (Кубовый ярко-зеленый ЖП, Кубовый ярко-фиолетовый КП, Кубовый

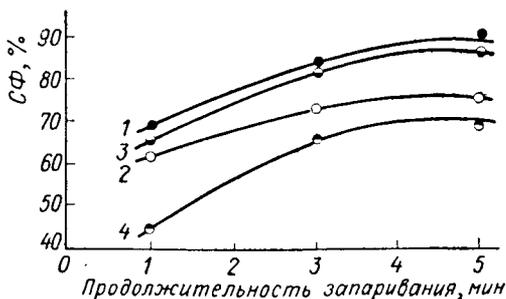


Рис. 5.16. Зависимость степени фиксации паст (номера см. рис. 5.15) от продолжительности запаривания.

ярко-голубой ЗП, Броминдиги П и др.). Возникновение крапа может быть вызвано наличием или образованием при хранении паст крупных частиц в связи с малым содержанием диспергаторов или в присутствии солей кальция, железа и других, или вследствие замерзания паст при особо низких температурах во время транспортировки в зимних

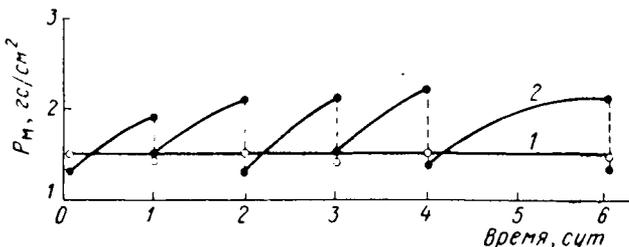


Рис. 5.17. Тиксотропное структурирование паст Кубового желтого ЗХ:

1 — образец, полученный измельчением исходного пигмента в шаровой мельнице; 2 — образец, полученный переосаждением из серноокислотного раствора.

условиях, или же в результате рекристаллизации мелких частиц. Эти крупные частицы не успевают полностью восстановиться за время пребывания ткани в зрельнике. В лабораторных условиях их трудно обнаружить. В работе [157] на примере Кубового ярко-зеленого Ж в виде паст различной дисперсности установлено, что при длительном хранении мало агрегируют среднedisперсные пасты ($D_{\phi 4,3} = 97,8\%$, $D_{\phi 2,2} = 72,3\%$, $Q = 4$), т. е. с основной массой частиц до 5 мкм; значительной агрегации подвержена тонкодисперсная паста ($D_{\phi 4,3} = 99,8\%$, $D_{\phi 2,2} = 97,5\%$, $Q = 5$) с основной

массой частиц до 2 мкм. Она же сильно агрегирует в различных загустках, применяемых по ронгалитно-поташному способу. Для достижения наибольшей эффективности в печати размеры основной массы частиц дисперсной фазы должны находиться в диапазоне 2—5 мкм.

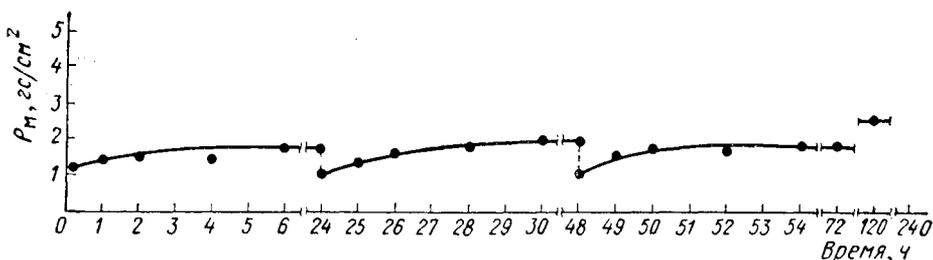


Рис. 5.18. Кинетика структурирования образца 2 (см. рис. 5.17).

Влияние способа выделения исходных пигментов на структурообразование паст для печати. На тиксотропию дисперсных систем кроме размеров частиц твердой фазы оказывает влияние их форма. Несферичность формы частиц является обязательным условием для образования пространственной сетки

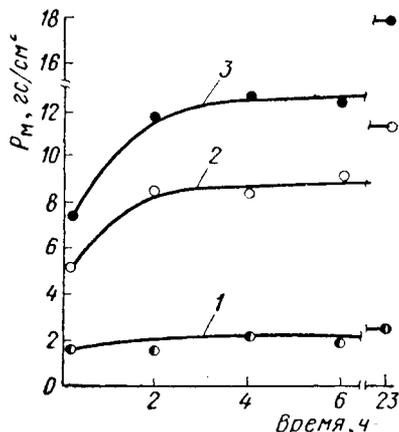


Рис. 5.19. Кинетика структурирования паст Кубового яркозеленого Ж из исходного пигмента (1), из красителя, перекристаллизованного из раствора в серной кислоте (2), из красителя, полученного окислением лейкораствора (3).

в тиксотропных системах [34]. Эта закономерность характерна для суспензий и зелей, частицы которых имеют палочкообразную или пластинчатую форму [38]. Условия, которые изменяют размер, форму и кристаллическую структуру частиц, влияют и на тиксотропию дисперсной системы в целом [158, 159]. Эти явления наблюдаются и у красителей [3]. Паста, получаемая измельчением исходного пигмента Кубового желтого ЗХ в вибрационной мельнице, неустойчива и расслаивается с образованием глиноподобных осадков. Иными свойствами обладает паста той же концентрации, полученная из предварительно очищенного пигмента и выделенного из сернокислотного раствора (рис. 5.17). Прочность разрушенной структуры этой пасты не повышается даже

после суточной выдержки в состоянии покоя (кривая 1). Образец пасты (2) обладает выраженной тиксотропией. Предельная прочность разрушенной структуры близка к прочности образца 1, но через сутки благодаря образованию коагуляционной структуры P_m возрастает и затем снижается до своего начального значения

после каждого последующего разрушения. Нарастание прочности (рис. 5.18) протекает плавно; характер структурирования сохраняется при каждом последующем разрушении. Восстановление структуры происходит медленно. Малая прочность пасты и выраженная способность обратимо восстанавливать структуру характеризует ее тиксотропные свойства, обуславливающие легкость гомогенизации и седиментационную устойчивость; получаемые при печати рисунки отличаются чистотой и интенсивностью.

Кинетические кривые структурообразования паст для печати Кубового ярко-зеленого Ж (рис. 5.19), приготовленных по одной рецептуре, но из пигментов, выделенных тремя способами, свидетельствуют об их различном поведении: паста 1, твердая фаза которой состоит из технического исходного пигмента, выделенного в производственных условиях после бромирования в среде серной кислоты и содержащего среди мелких частиц крупные анизометрические кристаллиты (до 25—30 мкм), структурируется незначительно. Начальная прочность разрушенной структуры пасты 2, которая содержит пигмент, выделенный из лейкораствора окислением кислородом воздуха, в 2,5 раза больше, чем у первой. Это объясняется тем, что кристаллы приобрели неправильную форму и более высокую дисперсность. Паста 3, содержащая краситель в виде тонких, анизометрических частиц, полученных конденсационным способом путем выделения из раствора в серной кислоте на воду, структурируется подобно пасте 2, но прочность ее структуры значительно ниже. Условия выделения красителей оказывают сильное влияние на структуру и дисперсность частиц и их колористические свойства. Значительную роль играют такие трудноучитываемые факторы, как скорость и однородность перемешивания, местные перегревы, равномерность распределения частиц в жидкости и т. п.

Микроскопическое определение скорости восстановления по способу, описанному автором [136], позволяет устанавливать влияние размера частиц и способа выделения красителей на скорость их восстановления. Он наиболее пригоден для изучения легко восстанавливающихся тиоиндигоидов, т. е. обладающих редоксипотенциалом ниже — 250 мВ [124]. Продолжительность полного восстановления Тиоиндиго ярко-розового Ж и Тиоиндиго оранжевого КХ зависит от тонины частиц (табл. 5.10).

Форма частиц красителя не влияет на форму щелочных солей лейкосоединений, которые образуются в процессе запаривания в среде загустки. Образующиеся при этом калиевые соли лейкосоединений имеют одинаковую форму: длинные иглы у Тиоиндиго ярко-розового Ж и горошины у Тиоиндиго оранжевого КХ — независимо от способа выделения красителя (рис. 5.20). Отличаются они лишь по дисперсности — наиболее мелкие частицы образуются при восстановлении красителей, выделенных из кубозолей. Лейкосоединения Тиоиндиго алого, розового 2С, красно-коричневого Ж и черного имеют изометрическую форму; частицы калиевой соли лейкосоединения Броминдиго 3 представляют собой весьма длинные волокнистые образования.

Время полного восстановления некоторых красителей

Паста	Размер основной массы частиц, мкм	Время полного восстановления, мин	Цвет и форма восстановленного красителя
Тиоиндиго ярко-розовый Ж			
I* тонкодисперсная . . .	5	5	Желтые кристаллы аниметрической формы, $l/d = 20 \div 30$
II полидисперсная *	5—8	10	
III грубодисперсная *	10—15	20	
Тиоиндиго оранжевый КХ			
I тонкодисперсная *	5	10	Желтые кристаллы изометрической формы, $l/d = 1$
II полидисперсная *	5—12	17	
III грубодисперсная *	15	25	

* I — исходные пигменты, II — красители, выделенные из соответствующих кубозолей путем окисления, III — красители, полученные окислением лейкорастворов.

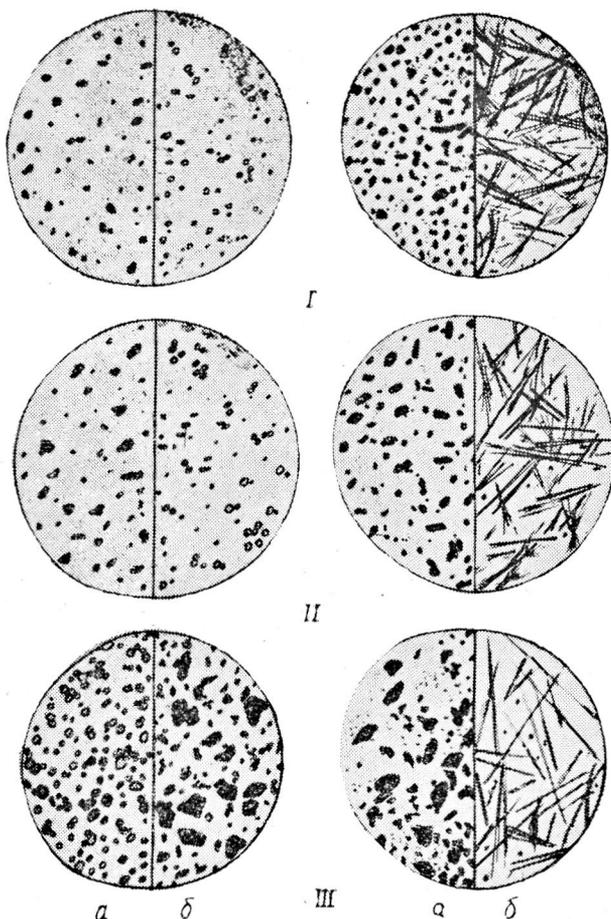


Рис. 5.20. Изменение формы частиц Тиоиндиго оранжевого КХ (слева) и Тиоиндиго ярко-розового Ж (справа) при их переходе из кето-формы (а) в калиевые соли лейкосоединений (б) (I, II, III — см. табл. 5.10).

Изучение этим же методом влияния добавок солюционной соли, катализаторов восстановления (ЖКА) и железного купороса на скорость восстановления и форму лейкосоединений позволило установить следующее. В случае Тиоиндиго красно-фиолетового 2К восстановление протекает быстрее в присутствии солюционной соли и железного купороса, а калиевая соль лейкосоединения имеет форму тонких веретенообразных кристаллов ($l = 2 \div 2,5$ мкм; $d = 0,3 \div 0,5$ мкм), т. е. резко отличается от формы лейкосоединений Тиоиндиго ярко-розового Ж и Тиоиндиго оранжевого КХ. Растворимость солей лейкосоединений в тонкой пленке загустки очень низка. Фиксируемость упомянутого красителя (СФ = 91% при 5-минутном запаривании) свидетельствует о том, что в практических

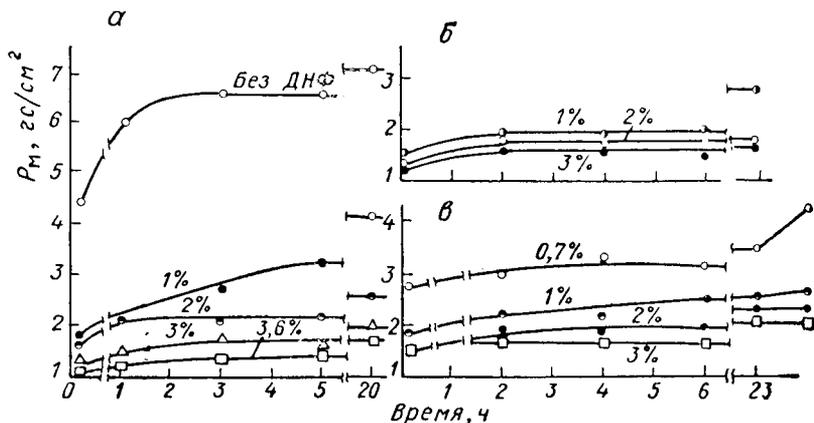


Рис. 5.21. Влияние концентрации ДНФ (числа на кривых) на кинетику структурирования Кубового темно-синего КП (а), Кубового ярко-фиолетового КП (б), Кубового ярко-зеленого ЖП (в).

условиях запаривания растворимость лейкосоединений вполне удовлетворительна, что и обеспечивает переход красителя из загустки в волокно.

Влияние ПАВ на структурообразование в пастах. Из ПАВ, применяемых при приготовлении выпускных форм, наибольшее значение и распространение получили продукты типа диспергатора НФ. Его действие как разжижителя жидких форм до работ [2, 11] количественно не измерялось; оставалась также экспериментально не доказанной возможность регулирования структурно-механических свойств паст путем введения соответствующих добавок. Влияние ДНФ на разжижение жидких выпускных форм изучалось методом погружения конуса (рис. 5.24) [11]. Прочность структуры паст Кубового темно-синего К(а) уменьшается по мере увеличения концентрации ДНФ. Добавка 3% ДНФ приводит к снижению P_m разрушенной структуры в 3,2 раза, а восстановившейся — в 4 раза. Это же явление, хотя и менее выраженное, имеет место у паст Кубового ярко-фиолетового К (б) и Кубового ярко-зеленого Ж (в).

**Влияние концентрации ДНФ
на структурно-механические свойства паст для печати**

Номер образца пасты	Содержание, вес. %		рН	Температура застывания, °С	$\psi = \frac{P_{кл}^*}{\eta'}$
	красителя	ДНФ			
1	14,4	0,7	7,6	-12	2110
2	14,8	1,0	7,5	-16	1270
3	15,1	5,0	7,5	-17	250
4	15,3	3,0	7,5	-18	215

* Рассчитано по кривым $\omega = f(P)$; $P_{кл}^*$ определялось экстраполяцией до нулевой скорости.

По сравнению с пастой 1, содержащей 0,7% ДНФ, прочность структуры пасты с 3%-ным его содержанием как в разрушенном, так и в частично восстановившемся состоянии (после 6 ч) в два раза меньше. При содержании ДНФ от 1 до 3% в пастах Кубового темно-синего К и Кубового ярко-зеленого Ж прочность разрушенной структуры 1,5—1,75 гс/см². Для Кубового ярко-зеленого Ж тиксотропное упрочнение после 24 ч выражается величиной $P_m = 2,1 \div 2,5$ гс/см² при содержании ДНФ от 1 до 3%. Так как пластичность уменьшается с повышением концентрации ДНФ (табл. 5.11), изменяется и температура застывания паст, которая связана с их структурно-механическими свойствами.

Механизм описанного действия ДНФ находит объяснение в свете существующих представлений о коагуляционных тиксотропных структурах [38], которые образуются в результате сцепления частиц дисперсной фазы силами Ван-дер-Ваальса. Коагуляционные центры располагаются на концах и ребрах кристаллических частиц при достаточной их анизотрии, что характерно для этих красителей. При введении диспергатора в пасты адсорбция происходит в первую очередь на концах микрокристаллов красителей, что приводит к уменьшению сил сцепления и выражается в понижении P_m . С увеличением концентрации диспергатора ослабление прочности продолжается до тех пор, пока все ребра не будут покрыты адсорбированным слоем ДНФ; прочность структуры снизится до минимума, произойдет полное разжижение системы. Дальнейшее повышение концентрации ДНФ не приводит к изменению прочности. Выбор оптимальной концентрации разжижителя должен диктоваться соображениями технологического порядка и требованиями, предъявляемыми к колористическим свойствам — равноте окраски и коэффициенту полезного использования красителя в печати. О связи между структурно-механическими и колористическими свойствами паст для печати можно судить, например, по результатам изучения паст Кубового ярко-зеленого Ж с различным содержанием ДНФ (табл. 5.12), кинетика структурирования которых представлена на рис. 5.15.

Оптимальный колористический эффект в печати устанавливался на основании совместного рассмотрения колористических показателей образцов печати по миткалю, полученных в условиях стандартного ронгалитно-поташного способа. При запаривании в течение 1 мин все пасты фиксируются лучше, чем паста 1 с 0,7% ДНФ, принятая за эталон. Они характеризуются величиной КЭ меньшей, чем у эталона, но значение ПЭ такое же или выше.

Таблица 5.12

Зависимость структурно-механических и колористических параметров паст для печати

Номер образца пасты	Содержание красителя на поверхности ткани, г/100 см ²		Колористические параметры, %			
	до запаривания (А)	после мыловки (Б)	К	СФ	КЭ	ПЭ
Продолжительность запаривания 1 мин						
1	13,5	7,0	100	52,7	100,0	100
2	13,5	8,5	100	62,8	82,4	100
3	13,0	7,5	85	57,7	79,1	104
4	12,0	9,0	85	75,0	66,3	112
Продолжительность запаривания 3 мин						
1	13,5	10,5	100	77,7	100,0	100
2	13,5	10,5	105	74,1	110,0	105
3	13,0	10,5	105	80,7	105,0	109
4	12,0	10,5	100	87,5	100,0	111
Продолжительность запаривания 5 мин						
1	13,5	11,5	100	85,2	100,0	100
2	13,5	11,5	100	85,2	100,0	100
3	13,0	11,5	100	88,5	100,0	105
4	12,0	11,1	95	92,5	98,5	107

У пасты 4 с 3% ДНФ величина К ниже на 15%, чем у эталона, ПЭ на 12% больше, т. е. паста 4 наиболее эффективна в печати. При запаривании в течение 3 мин все три показателя — К, ПЭ, КЭ близки или несколько выше, чем у эталона. У пасты 3 с 2% ДНФ колористический эффект выше, чем у пасты 4, а эффективность в печати очень близка. При запаривании в течение 5 мин у пасты 4 при самом высоком значении СФ показатели КЭ и КП близки к тем, которые дает паста 3. По своей пластичности и способности к тиксотропному структурированию паста 3 отвечает необходимым требованиям, о чем можно судить по кривым структурообразования.

Применение паст с содержанием 2% ДНФ наиболее рационально, так как в пастах для печати он может оказывать отрицательное влияние на свойства печатных красок. На примере эмульсионных загусток типа вода — масло для печатания кубовыми красителями показано [19], что с повышением концентрации ДНФ от 0,2 до 2,0% прочность структуры эмульсий снижается. Это разрушение происходит

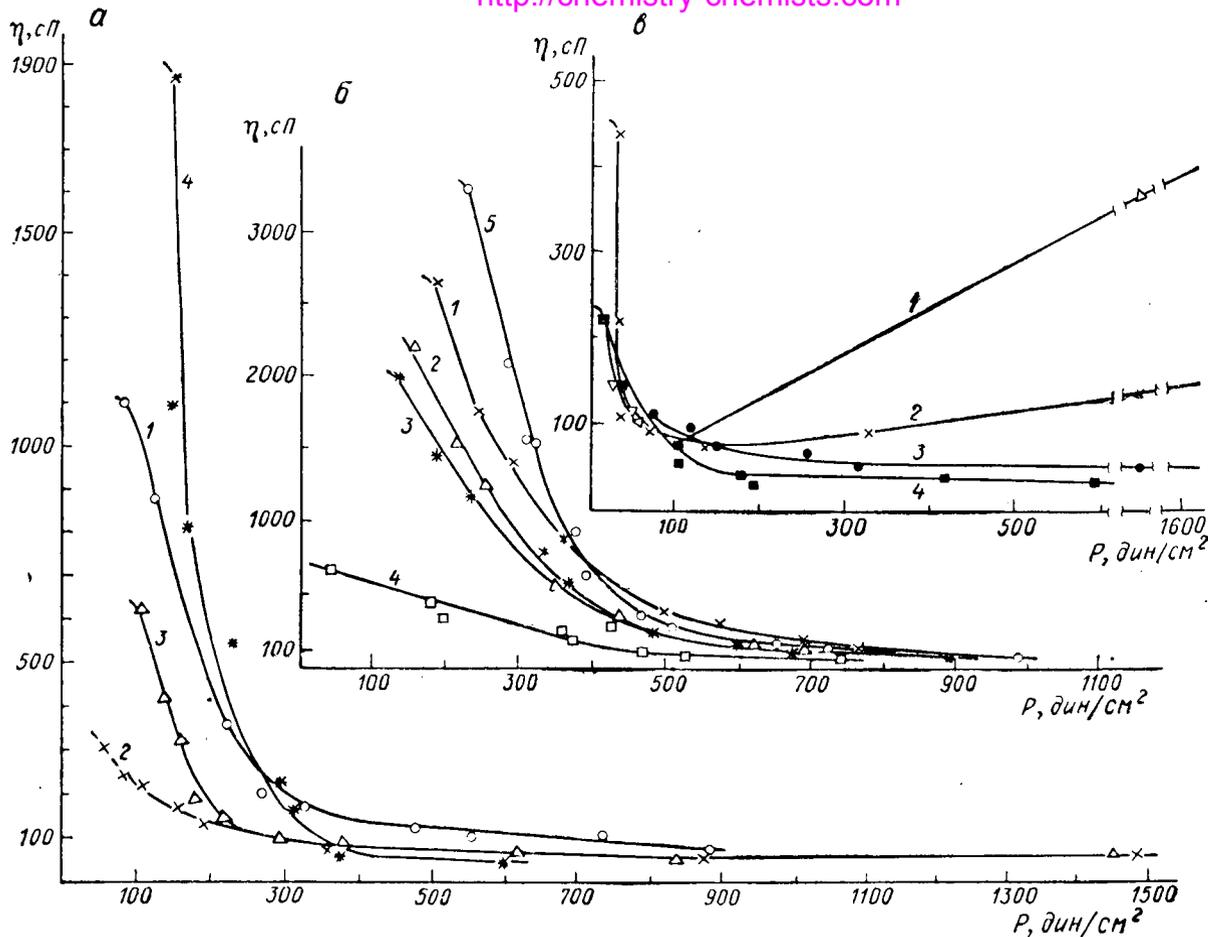


Рис. 5.22. Влияние добавок ДНФ на реологические свойства паст красителей:

а — Кубовый ярко-зеленый Ж: 1 — 20%, 2 — 25%, 3 — 35%, 4 — 45%;
б — Дисперсный розовый 2Сп: 1 — 10%, 2 — 12,5%, 3 — 15%, 4 — 20%, 5 — 25%;
в — Кубовый ярко-оранжевый КХ: 1 — 25%, 2 — 30%, 3 — 35%, 4 — 45%.

за счет гидротропного растворения эмульгатора ДНФ, который давно используется в качестве дефлокулянта исходных водных паст красителей, твердых на вид даже при весьма высоком содержании влаги — до 70—80%.

Эти добавки производятся без учета изменений структурно-механических свойств разжиженной системы. Влияние ДНФ как разжижителя исходных паст изучено на примере Кубового ярко-зеленого Ж, Кубового ярко-оранжевого КХ и Дисперсного розового 2С полиэфирного (рис. 5.22). Разность $\eta_0 - \eta_m$ весьма

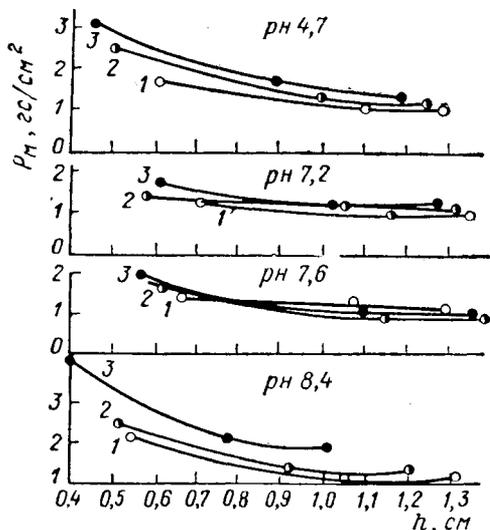


Рис. 5.23. Зависимость структурно-механических свойств Кубового ярко-зеленого ЖИ от величины рН (серия I), $P_n = f(h)$:

1 — после механического погружения; 2 — через 1 ч; 3 — через 24 ч.

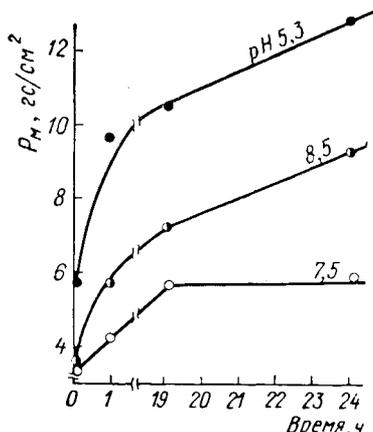


Рис. 5.24. Кинетика структурирования (серия II).

значительна, величина η_0 для всех трех паст уменьшается с повышением содержания ДНФ, но до определенного предела, выше которого вязкость увеличивается. Вязкость самого раствора, образуемого ДНФ в водной среде паст, становится большей, и он уже играет роль связующего, а не разжижителя. Значения же η_m — вязкости, отвечающей максимальному разжижению исходных паст за счет разрушения их структуры при больших напряжениях сдвига P_k , колеблются в относительно узких пределах от $\sim 0,5$ до 1 П, что на два порядка ниже вязкости η_0 практически неразрушенной структуры паст. С точки зрения технологии приготовления выпускных форм это означает, что для разжижения в обычных вертикальных смесителях с мешалками исходные пасты следует загружать в раствор ДНФ. Если же требуется после добавки ДНФ получить высокодисперсную массу, как, например, для диспергирования в пластичном режиме, концентрация ДНФ должна превышать оптимальную

концентрацию разжижения, а скорость перемешивания должна быть по возможности малой, что и осуществляется в коленичатом смесителе.

Влияние рН на свойства паст для печати. Значение рН как фактора, влияющего на процесс приготовления и свойства выпускных форм, особенно жидких, весьма велико. С его величиной связывают устойчивость паст кубовых красителей для печати, не приводя количественных данных [5]. Для исключения возможной агрегации частиц красителя при приготовлении печатных красок пасты должны иметь щелочную реакцию [118]. Верхний предел величины рН ($\text{pH} > 11$) не оказывает влияния на свойства печатных красок, применяемых на целлюлозных волокнах. При печатании же по ткани из натурального шелка рН печатных красок не должен превышать 9, следовательно, рН паст для печати должен быть порядка 7—8 [160].

Седиментационную устойчивость паст связывают со значениями рН, поэтому изучали его влияние на их структурно-механические свойства [2, 11]. Две серии паст одинакового состава, отличающихся друг от друга значениями рН, представлены на рис. 5.23 и 5.24: предельное напряжение сдвига паст серии I (рН 4,7 и 8,4) возрастает во времени. Значения P_m , определенные при глубине погружения конуса 0,4—0,6 см, превышают значения P_m , измеренные при более глубоком погружении (до 0,1—3,0 см), примерно на 1,5—2,0 гс/см². Следовательно, образование коагуляционной структуры в результате ориентации и сцепления анизометрических частиц красителя протекает быстрее и интенсивнее на границе раздела поверхности паст с воздухом.

Структурирование паст, величина рН которых близка к 7, оказалось мало выраженным в течение периода измерений. Эти пасты более однородны по своей структуре (кривые накладываются и переплетаются). Образование структуры возникает на границе раздела с воздухом и распространяется в глубь системы. У паст серии II наблюдается аналогичная картина. Структурообразование в пастах, величина рН которых на 1,5 единицы больше или меньше 7, протекает быстрее и интенсивнее, чем у паст с рН 7,5. Развитие коагуляционной структуры у паст с рН 5,3 и 8,5 продолжалось и в последующие (после 19) часы, в то время как у пасты с рН 7,5 этого не наблюдалось.

Минимальное агрегирование частиц красителя соответствует определенным значениям рН, близким к 7, и возрастает при отклонении от этой величины.

Методы анализа. Ниже описаны различные методы определения красящего вещества в кубовых красителях.

Определение содержания красящего вещества в пастах кубовых красителей для печати. Способ основан на коагуляции дисперсной фазы в суспензиях солями трехвалентных металлов [161]. Он менее продолжителен, чем общепринятый способ коагуляции соляной кислотой, и незаменим, когда последний не дает положительных результатов (табл. 5.13). Навеску по 5,00 г пасты для печати (или крашения) помещают в стакан емкостью 200 мл, добавляют 150 мл

Коагуляция дисперсной фазы в суспензиях соляной кислотой и солями трехвалентных металлов

Краситель	HCl			AlCl ₃		
	содержание сухого пигмента, г	содержание золы, г	содержание сухого беззольного пигмента, %	содержание сухого пигмента, г	содержание золы, г	содержание сухого беззольного пигмента, %
Кубовый						
золотисто-желтый КХП	1,02	0,008	20,2	1,09	0,041	20,9
золотисто-желтый ЖХП	1,13	0,007	22,4	1,18	0,038	22,8
ярко-зеленый ЖП	0,80	0,017	15,6	0,84	0,034	16,0
ярко-фиолетовый КП	0,82	0,005	16,3	0,91	0,041	17,0
Броминдиго П	1,04	0,003	20,7	1,10	0,040	21,0
Тиюндиго						
оранжевый КХП	0,78	0,010	15,4	0,78	0,013	15,3
алый П	1,06	0,010	21,0	1,08	0,017	21,2
черный П	1,05	0,012	20,7	1,18	0,072	22,0

* Средняя величина из двух измерений.

0,1%-ного раствора хлористого алюминия и нагревают до 90—95 °С. При охлаждении суспензии до 20—25 °С краситель выпадает на дно стакана в виде крупных флокул. Осадок отфильтровывают через беззольный (предварительно высушенный и взвешенный) фильтр, промывают на фильтре горячей (70—80 °С) дистиллированной водой до полного отсутствия осадка (проба выпариванием капли фильтра на стекле).

При наличии в пастах для печати ККА промывку производят сначала тем же раствором хлористого алюминия до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным: Кислотный красный ализариновый образует с-Al³⁺ лак винно-красного цвета [162], проходящий через фильтр; заканчивают промывку горячей водой. Фильтры с осажденным пигментом высушивают до постоянной массы, затем осторожно озоляют на пламени горелки и прокаливают при 800 °С до постоянной массы.

Содержание сухого беззольного пигмента *П* (в %) определяют по уравнению:

$$P = \frac{(A - B) - C}{D} 100\% \quad (5.7)$$

где *A* — масса фильтра с сухим пигментом, г; *B* — масса фильтра, г; *C* — масса прокаленной зола, г; *D* — навеска красителя, взятая для определения, г.

Определение содержания кубовых красителей на целлюлозных и белковых волокнах. Содержание кубовых красителей на волокнах

необходимо знать при изучении их выщелачиваемости и средства в крашении, выцветания окрасок, а также при определении их полезного выхода в различных условиях печатания в зависимости от свойств самих паст для печати. Методы подразделяются на прямые и косвенные, последние имеют ограниченное применение [163, 164].

В методах прямого определения либо удаляют краситель в кетоформе путем экстракции с волокна или же растворением вместе с волокном, либо его снимают с волокна в виде солей лейкосоединений. В обоих случаях количество красителя, перешедшего в раствор, определяют колориметрически с помощью концентрационных кривых или в сравнении со стандартными растворами испытуемых красителей, приготовляемых в одинаковых условиях; очень редко используется весовой способ [165].

Для удаления кубовых красителей с волокна делались попытки использовать пиридин, диметилформамид, этилендиамин, *o*-хлорфенол [125, 135, 163, 166—170], однако их применяют мало. Были предложены лиофильные растворители — тетраэтиленцентамин, ди- и триэтаноламины и др. [171]. Они оказались эффективными лишь при очень высокой температуре, что ограничивает возможность их применения.

Универсальным растворителем для всех кубовых красителей является концентрированная серная кислота. Считают, что при растворении красителя в серной кислоте должен образовываться молекулярный комплекс — сульфеноксид. С помощью спектров УФ в видимой области показано, что антрахинон (служит моделью кубовых красителей) образует в серной кислоте монопротонированный оксониевый комплекс — катион. Целлюлоза под воздействием серной кислоты переходит в глюкозу и другие сахара [172—174]. На этих свойствах и основан способ определения [165] колориметрированием растворов красителей в концентрированной серной кислоте х. ч. Трудности, связанные с использованием ее в оптических приборах, ограничивают применение этого растворителя.

Удобен способ, предложенный Соколовым.

Окрашенное волокно растворяют в концентрированной серной кислоте х. ч. при 0—5 °С и полученный раствор выливают на воду, охлажденную до температуры близкой к 0 °С и содержащую защитное вещество — неионогенное ПАВ [108]. При этом в соответствии с конденсационными способами получения золь образуются подчиняющиеся закону Ламберта—Бера яркоокрашенные прозрачные и хорошо колориметрируемые гидросульфозоли [175]. Способ нашел применение при определении кубовых красителей и на шерсти; его считают [128, 176—179] наиболее пригодным для анализа индагреннов и тиондигоидов. Однако среди последних самые распространенные красители — Тиондиго черный и Тиондиго краснокоричневый Ж (по данным Л. И. Беленького) — не обладают способностью к образованию достаточно устойчивых золь, пригодных для колориметрирования, что делает невозможным их анализ.

В 50-х годах наиболее широкое распространение для анализа полициклических кубовых красителей получил экстракционный

способ удаления их с волокна в едальной форме [180]. Окрашенное волокно обрабатывают в растворе, содержащем едкий натр и гидросульфит в присутствии целлозольва. Краситель переходит в растворимую соль лейкосоединения и десорбируется с волокна. Полученные лейкорастворы, стабилизированные небольшим количеством неионогенного ПАВ [181], пригодны для колориметрирования. Содержание красителя на волокне определяют по соответствующему градуировочному графику. Благодаря хорошей воспроизводимости [125] данный метод как таковой или в модифицированном виде использовался в ряде работ [128, 168, 182—184]. Все же им не всегда удается полностью удалить краситель с волокна, вследствие чего получаемые результаты следует считать заниженными [183] примерно на 10%. Способ оказался неприменимым в случае тиюиндигоидов из-за неустойчивости их лейкорастворов в присутствии целлозольва [128].

Не делалось попыток — если не считать предложения заменить целлозольв пиридином [185] — использовать для этой цели другие растворители и дать объяснение механизму действия щелочно-восстановительных водных растворов целлозольва на кубовые красители. Неоправданно использование керосина для предохранения лейкорастворов от окисления и придания им устойчивости [185]. Предложен взамен гидросульфита более устойчивый восстановитель — двуокись тиомочевины [186], а в качестве растворителя — пиридин [187], что нельзя считать удачным. Из испытанных в одинаковых условиях (на холоду и при нагревании до 70 °С) полигликолей с кислородными мостиками (диэтилен- и триэтиленгликолей), многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина) и гидрофильного растворителя — триэтанолamina [127] наиболее эффективным и равноценным целлозольву по обесцвечивающему эффекту оказался триэтиленгликоль: лейкорастворы полициклических красителей, полученные в его присутствии, достаточно устойчивы и пригодны для колорирования. Вне зависимости от типа растворителя лейкорастворы тиюиндигоидов оказались неустойчивыми и непригодными для измерений. Полициклические красители хорошо удаляются уже при комнатной температуре, в то время как тиюиндигоиды — в большинстве случаев только при нагревании. Незначительная остаточная окраска у производных виолантрона и изовиолантрона обуславливается, вероятно, высоким сродством их лейкосоединений (более 5 ккал/моль) к целлюлозе [168].

Механизм действия щелочно-восстановительных водных растворов органических растворителей на окрашенное кубовыми красителями волокно вопреки утверждению, сделанному в работе [180], сводится в данных условиях к простому растворению лейкосоединений, образующихся во всем объеме волокна под воздействием восстановителя и щелочи, в среде разбавленного растворителя. Обратному окрашиванию волокна препятствует высокая растворимость лейкосоединения в данной среде.

Усовершенствованная методика [129, 188] основана на применении двуокиси тиомочевины. Судя по оценкам

Таблица 5.14

Обесцвечивание красителей в различных растворителях

Краситель	Химическая группа	Оценка степени снятия * в растворах, содержащих:				
		глицерин	этиленгли- коль	диэтиленгли- коль	триэтилен- гликоль	этилцелло- золь
Кубовый золотисто-желтый ЖХ	Дибензпирепхинон	5	5	5	5	5
ярко-оранжевый	Нафтоилендибензимида- зол	2	1	3	4	4
ярко-зеленый С	Виолантрон	2	2	3	4-5	4
ярко-фиолетовый К	Изовиолантрон	1	1	2	3	3
Тюиндиго красно-коричне- вый Ж	Симметричный	3	1	4-5	5	5
красно-фиолето- вый С	»	2	3	5	5	5
черный	Несимметричный	2	2	4-5	5	5

* Оценка степени снятия (обесцвечивания) производилась по пятибалльной шкале серых эталонов, принятых для определения степени закрашивания белых материалов (ГОСТ 9733-61). Снятие красителей с окрашенных образцов миткаля (0,05 г) проводили по методике [38], описанной выше, но в растворах, содержащих в 1 л: ДТМ-10 г, едкого натра (32,5%) - 28 мл, растворителя - 200 мл, препарата ОП-10 - 5 г. Об устойчивости лейко-растворов судили по постоянству величины оптической плотности.

степени обесцвечивания (табл. 5.14), наиболее эффективными оказались триэтиленгликоль и этилцеллозоль. Диэтиленгликоль менее эффективен при удалении красителей, производных виолантрона и изовиолантрона. С повышением температуры растворов до 100 °С эти красители удаляются с волокна лучше (4 балла), а устойчивость лейкорастворов при хранении не изменяется. Устойчивость щелочных растворов двуокиси тиомочевины с растворителями определяют и потенциометрически [189]. Вначале измерения восстановительного потенциала *E* проводят при 75 °С, а после суточного стояния раствора — при 20 °С. Величина *E* характеризуется следующими показателями (в мВ):

Время хранения рас- твора, мин	В момент приготов- ления раствора	15	30	60	90	120	2040 (24 ч)
		Величина <i>E</i> , мВ	1060	1155	1165	1159	1161

Следовательно, восстановительная способность щелочного раствора в двуокиси тиомочевины, например в присутствии диэтиленгликоля, практически не изменяется в течение суток. Для всех красителей лейкорастворы вполне устойчивы в течение суток.

Концентрация неионогенного стабилизатора может оказывать влияние на устойчивость растворов тиоиндигоидов. При хранении лейкорастворов, содержащих 1,5 г/л препарата ОП-10 (или без последнего), $\lambda_{\text{макс}}$ их сдвигается то в коротковолновую, то в длинноволновую область. Подобные сдвиги могут быть вызваны агрегацией или дезагрегацией частиц коллоидных растворов [154, 175]. Согласно данным Шеффера [190], замещенные Тиоиндиго красного С и другие тиоиндигоиды более сложного строения образуют полукolloидные растворы.

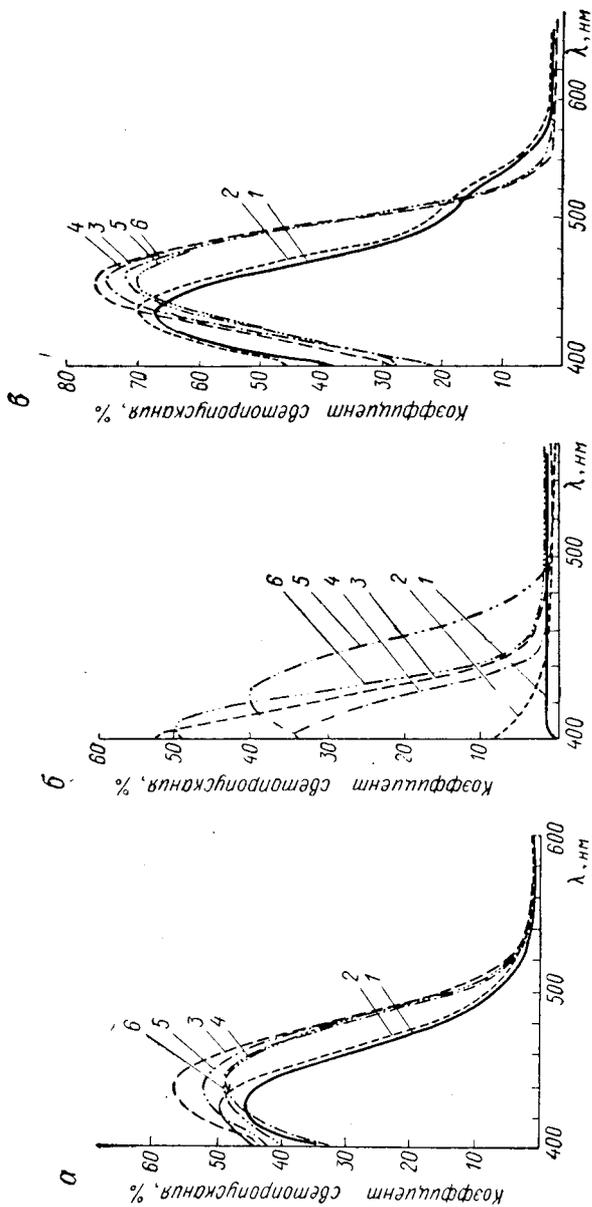
Влияние концентрации препарата ОП-10 на устойчивость лейкорастворов тиоиндигоидов четко выявляется при рассмотрении их спектров поглощения (рис. 5.25). При содержании 1 г/л препарата ОП-10 $\lambda_{\text{макс}}$ несколько сдвигается в длинноволновую область (кривые 3 и 4), т. е. дисперсность частиц системы повышается, что обеспечивает устойчивость лейкораствора. С увеличением концентрации препарата ОП-10 до 5 г/л наблюдается сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ в коротковолновую область спектра (кривые 5 и 6). Следовательно, имеет место агрегация частиц и лейкорастворы становятся неустойчивыми. Сдвиги $\lambda_{\text{макс}}$ особенно четко выражены в отсутствие стабилизатора (кривые 1 и 2). Подобные явления, характерные для коллоидных систем [1], связывают обычно с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) стабилизаторов. В случае неионогенных ПАВ увеличение ККМ наблюдается при уменьшении числа метиленовых групп в гидрофобной части их молекул и при увеличении длины оксиэтиленовой цепи [109]. В связи с этим величина ККМ препарата ОП-10, являющегося полигликолевым эфиром изоалкилфенола, должна быть намного меньше, чем у препарата ОС-20, который представляет собой смесь полигликолевых эфиров высших жирных спиртов. Действительно, в присутствии препарата ОС-20 (5 г/л) лейкорастворы получаются более устойчивыми, чем в присутствии препарата ОП-10 той же концентрации.

Производные индантрона склонны к перевосстановлению [122, 147], что вызывает резкие изменения положения $\lambda_{\text{макс}}$ спектров поглощения и сильные колебания оптической плотности D (табл. 5.15). Последние обуславливаются, по-видимому, явлениями, связанными с перевосстановлением в присутствии двуокиси тиомочевины, которая сохраняет свою активность в течение длительного времени, особенно при повышенной температуре: в присутствии ди- и триэтиленгликолей $E_{\text{ДТМ}} \approx 1100$ мВ, $E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = -905$ мВ.

Характер спектров поглощения и положение их $\lambda_{\text{макс}}$, например у Кубового чисто-синего О (рис. 5.26), зависят от концентрации ДТМ в щелочных растворах. Так, при уменьшении концентрации ДТМ от 10 до 1 г/л $\lambda_{\text{макс}}$ сдвигается в длинноволновую область; кривая 5 (ДТМ 1 г/л) по своему характеру и положению $\lambda_{\text{макс}}$ ближе к кривой 6, которая соответствует спектру поглощения красителя, восстановленного гидросульфитом в нормальных условиях. Следовательно, при концентрации ДТМ 1 г/л спектр поглощения лейкораствора данного красителя идентичен спектру лейкораствора, полученного при снятии его с волокна щелочно-гидросульфитным

Рис. 5.25. Устойчивость лейкорас-
творов Тиондиго
красного (а), Тион-
диго красно-ко-
ричневого Ж (б), Тион-
диго оранжево-
жевого КХ (θ).

Без препарата ОП-10:
1 — в момент приго-
товления лейкорас-
твора; 2 — через 24 ч.
С препаратом ОП-10
(1 г/л): 3 — в момент
приготовления; 4 —
через 25 ч. С препа-
ратом ОП-10 (5 г/л):
5 — в момент при-
готовления; 6 — че-
рез 24 ч.



Изменение величины λ и D у некоторых кубовых красителей

Краситель	$\lambda_{\text{Макс}}$, нм		D	
	в момент приготовления	через 24 ч	в момент приготовления	через 24 ч
Кубовый синий О (индантрон)	500	600	0,72	0,58
Кубовый ярко-голубой З (сульфированный индантрон)	483	605	0,64	0,56
Кубовый голубой О (моноклориндантрон)	505	490	0,51	0,63
Кубовый голубой К (дихлориндантрон)	500	490	0,80	0,55

раствором в присутствии диэтиленгликоля; оптимальная концентрация раствора едкого натра (32,5%) при этом составляет 15 мл/л. Для хлорпроизводных индантрона оптимальная концентрация ДТМ равна 0,5 г/л, а 32,5%-ного раствора едкого натра — 20 мл/л. Получаются устойчивые в течение 4—5 ч лейко-растворы многих производных индантрона, спектры поглощения которых соответствуют неперевосстановленным лейко-соединениям.

Методика удаления кубовых красителей с целлюлозных волокон: образцы окрашенной ткани, пряжи или волокна (0,05 г) обрабатывают водным раствором, содержащим 10 г/л двуокиси тиомочевины, 28 мл/л 32,5%-ного раствора едкого натра, 200 мл/л растворителя и от 1 до 5 г/л препарата ОС-20, препарата ОП-10 или Сапала Р. Для производных индантрона количество ДТМ снижается

до 1 г/л, а раствора едкого натра — до 15 мл/л; для тиоиндигоидов содержание неионогенного ПАВ составляет 2 г/л. При снятии кубовых красителей с напечатанной ткани до ее запаривания необходимо добавлять для стабилизации лейко-растворов требуемое количество неионогенного ПАВ лишь после снятия красителя. Первую обработку образцов проводят при 20—

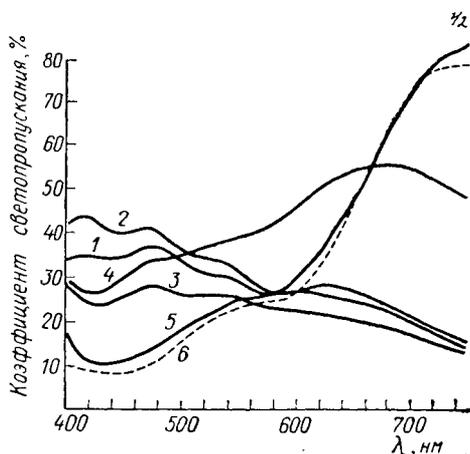


Рис. 5.26. Спектры поглощения лейко-растворов Кубового чисто-синего О, полученные в присутствии двуокиси тиомочевины (в г/л):

1 — 10,0 г/л; 2 — 5,0 г/л; 3 — 3,0 г/л; 4 — 2,0 г/л; 5 — 1,0 г/л; 6 — гидросульфит натрия (10 г/л).

25 °С в 15 мл раствора указанного выше состава в течение 20 мин, а вторую и третью — тем же количеством раствора в течение 20—30 мин при 75—110 °С (в зависимости от красителя). Полученные лейкорастворы переносят в мерные колбочки емкостью 50 мл и доводят до метки чистым раствором. Концентрацию красителя определяют колориметрически по заранее построенным градуировочным графикам. Оценку степени удаления красителей (обесцвечивание образцов) производят по 5-балльной шкале серых эталонов, применяемой для определения степени закрашивания белых материалов по ГОСТ 9733—61.

Содержание кубовых красителей на шерсти (они используются в крашении меховой овчины [191]) можно определять экстрагированием красителя о-фенолом [125] или путем растворения окрашенного волокна в едком натре или в серной кислоте [170, 178, 179] с последующим превращением красителя в гидрозоль. Первый способ неудобен из-за токсичности и летучести растворителя, а получение устойчивых гидрозолей очень сложно. Метод анализа [192] основан на растворении волокна в едком натре при кипячении и последующем превращении красителя с помощью двуокиси тиомочевины в устойчивый лейкораствор.

Методика приготовления растворов лейко соединений. 0,2000 г шерсти, окрашенной кубовыми красителями, растворяют при кипячении в течение 2—3 мин в 9 мл 15%-ного раствора NaOH. Образуется светло-коричневый раствор, в котором суспендированы хлопья нерастворившегося красителя. Последний быстро восстанавливается после добавления 1,0 г двуокиси тиомочевины, и раствор приобретает желтую окраску (цвет куба). Затем раствор разбавляют дистиллированной водой и перепосыт в мерную колбу емкостью 100 мл, в которую предварительно вносят 10 мл диэтиленгликоля и 1 мл 10%-ного раствора препарата ОП-10 (при этом сильно возрастает оптическая плотность), охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и колориметрируют. Для построения градуировочного графика готовят описанным способом щелочной раствор, в котором растворяют неокрашенную шерсть. Краситель (0,0100 г) затирают с 2—3 каплями диэтиленгликоля и ДНФ, добавляют 100 мл приготовленного раствора и восстанавливают при 70 °С в течение 20 мин. Полученные растворы подчиняются закону Ламберта—Бугера—Бера. Средняя квадратичная ошибка из семи определений четырех образцов разной концентрации составила 1,7 и 2,7% (при измерении в кювете длиной 5 мм) и 4,6 и 3,8% (при измерении в кювете длиной 10 мм).

Определение степени фиксации, красящей и печатной эффективности кубовых красителей. К концу 30-х годов, когда накопился уже определенный опыт в печатании тканей кубовыми красителями по ронгалитно-поташному способу, выявилась нужда в методе анализа, который позволял бы достаточно быстро и точно определять степень полезного использования красителей в печати [118].

Метод визуальной сравнительной оценки по оттенку, чистоте и концентрации напечатанных образцов с принятым за эталон не

мог обеспечить выполнение этой задачи. В 1950 г. был предложен количественный способ анализа, позволяющий устанавливать влияние отдельных переменных факторов, т. е. состава печатной краски, количеств разных добавок, сорта загустки, продолжительности запаривания и т. п., на окончательный колористический эффект, достигаемый при этом в печати [132, 163, 166, 167]. Сущность способа заключается в том, что исходя из содержания красителя на определенной площади напечатанной ткани и по отношению к нему определяют степень фиксации красителя на волокне, красящую эффективность и эффективность красителя в печати, которые в совокупности характеризуют тот или иной отдельно изучаемый фактор.

Иногда ограничиваются лишь степенью фиксации для установления влияния переменных факторов на окончательный эффект в печати [128, 140]. В ряде работ используют величину относительной интенсивности цвета (ОИЦ, в %), определяемую по спектрам отражения [193], например, для сравнения эффективности разных загустителей при печатании кубовыми красителями [19].

Расчет колористических параметров по печати. Определение величины красящей концентрации K (в %) напечатанного образца ткани после запаривания, окисления, мыловки, промывки и сушки, необходимой для расчета указанных ниже параметров, производят визуально или по спектрам отражения в сравнении с эталоном, красящая концентрация которого принималась равной 100% [7, 11]. Для расчета степени фиксации $СФ$ (в %) предварительно определяют одним из описанных выше способов количество красителя A (мг/100 см² напечатанной площади ткани), которое было нанесено валом печатной машины, и количество красителя B (мг/100 см² напечатанной площади ткани), закрепившегося на ткани после всех обработок.

Степень фиксации рассчитывают по уравнению:

$$СФ = \frac{B \cdot 100}{A} \quad \text{или} \quad СФ = \frac{D_B \cdot 100}{D_A} \quad (5.8)$$

где D_A и D_B — величина оптической плотности растворов или золь, содержащихся на волокне.

Красящую эффективность $КЭ$ (в %) рассчитывают по уравнению:

$$КЭ = \frac{K/B \text{ испытуемого образца}}{K/B \text{ образца, принятого за эталон}} \cdot 100 \quad (5.9)$$

Эффективность в печати $ПЭ$ (в %) рассчитывают по уравнению:

$$ПЭ = \frac{K/A \text{ испытуемого образца}}{K/A \text{ образца, принятого за эталон}} \cdot 100 \quad (5.10)$$

Определение рН дисперсионной среды суспензий и паст. Определение рН исходных паст кубовых красителей, представляющих собой консистентные, иногда неоднородные твердые комки нельзя проводить с помощью индикаторных бумаг. Приготовление водных вытяжек для измерения рН минеральных пигментов описано в работе [194]. Работ в области рН-метрии суспензий и паст органических красителей до исследования [195] не было опубликовано.

Для измерения рН водных суспензий кубовых красителей индикаторными электродами и получения воспроизводимых результатов оптимальная концентрация дисперсной фазы не должна превышать 12%. Суспензии, приготовленные из исходных паст Тиюиндиго оранжевого КХ (рН > 7) и Кубового ярко-зеленого Ж (рН < 7) с содержанием 6 и 12% пигмента, достаточно подвижны, что необходимо для погружения электродов. При измерении стеклянным электродом суспензии первого красителя величины рН снижается по мере их стояния, у второго же наблюдается некоторое повышение рН. Расхождение между показаниями стеклянного и сурьмяного электродов составляет 1,0—1,2, поэтому измерения следует проводить только стеклянным электродом. Результаты, полученные в данных условиях, вполне удовлетворительны (+0,3 единицы рН).

При определении активности водородных ионов суспензии иногда наблюдается несовпадение результатов между измерениями рН в ряду: прозрачный слой над осадком (раствор) — осадок — суспензия. Подобное явление получило название с у с п е н з и о н н о г о э ф ф е к т а (СЭ). Объектами изучения СЭ являются почвы и минералы [196—199]. Причиной возникновения СЭ считают активное участие Н⁺- и ОН⁻-ионов в образовании двойного электрического слоя у суспендированных частиц. Грубодисперсные частицы в коагулированных системах при оседании увлекают с собой эти ионы, которые становятся «нерастворимыми»: СЭ обнаруживается по разности Δ рН между концентрацией водородных ионов в растворе и в отстоявшейся дисперсной фазе. Для выявления наличия СЭ у суспензий кубовых красителей пользуются двумя способами: а) двумя каломельными электродами, которые опускают в исследуемую систему на разную или одинаковую глубину в зависимости от условий опыта; б) одним каломельным электродом, находящимся постоянно над осадками, и стеклянным, который погружают то в раствор над осадком, то в осадок [197].

Величина Δ рН, полученная при применении двух каломельных электродов по методике (а) для измерения четырех суспензий указанных красителей, равна 0. Если дисперсионную среду полностью отделить путем центрифугирования от твердой и измерения провести дополнительно по методике (б), можно обнаружить наличие СЭ:

	Тиюиндиго оранжевый КХ	Кубовый ярко-зеле- ный Ж
рН раствора	2,10	2,90
рН осадка	2,95	2,55
Δ рН	0,17	0,35

Частицы кубовых красителей несут отрицательный заряд, чему соответствует (по Доппану) увеличение активности Н⁺-ионов, т. е. понижение рН. Приведенные данные подтверждают наличие отрицательного заряда у частиц красителей, выделенных в виде сильно-агрегированной пасты. Измерение по методике (а) и на этот раз не позволяет установить разности в э. д. с. При контроле рН исходных паст красителей наличие СЭ, обнаруживаемого парой стеклян-

ный — каломельный. Его среднее значение имеет существенного значения, т. е. его величина укладывается в допустимые пределы точности измерения. Воспроизводимость результатов при измерениях рН паст для печати стеклянными и сурьмяными электродами (в параллельных опытах) вполне удовлетворительна. Расхождения между средней величиной показателей стеклянных и сурьмяных электродов ΔpH составляет $\pm 0,5 \div 0,6$. В отдельных случаях, когда $\text{pH} > 10$, ΔpH может достигнуть 1,5—2,0, поэтому для получения точных результатов при измерении рН паст применяют стеклянный электрод, а для производственного контроля может быть использован и сурьмяный.

Для измерения рН в стеклянный стакан наливают 15—20 мл пасты (кубовых или дисперсных красителей), тщательно перемешивают, опускают электрод и измеряют э. д. с. сразу же после приготовления, через 7—8 и 15 мин при постоянном перемешивании. Каломельный электрод находится в отдельном сосуде и соединяется с исследуемой системой электрическим ключом. Стакан со стеклянными электродами необходимо окружать заземленным металлическим экраном. Измерения проводят при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Для определения рН пользуются заранее построенными калибровочными графиками.

5.4.2. Жидкие препараты для крашения

За последние 10 лет на мировом рынке появились красители в виде жидких препаратов для крашения [200—210]. Их подразделяют [211] на две группы: 1) истинные растворы, к которым относятся катионные красители, например Базакрилы ($\rho_4^{20} = 1,03 \div 1,21$) и металлсодержащие красители комплекса 1 : 2, например Виалон прочный ($\rho_4^{20} = 1,03 \div 1,08$); 2) текучие суспензии тонкодисперсных красителей (размер основной массы частиц до 1—2 мкм, с преобладанием фракции $< 0,5$ мкм); в эту группу входят кубовые красители, дисперсные красители для крашения ацетатных волокон, полиамидов и полиэфиров, например Паланилы, Фороны, Теразилы и т. п., а также смеси указанных классов для крашения смешанных тканей, например Коттестрепы (БАСФ) [212].

В жидких формах содержится обычно 50% красителя по сравнению с его содержанием в порошковых; иногда они соответствуют последним по концентрации (Паланилы 1 : 1 и 1 : 2). В них входят анонактивные ПАВ, маловязкие органические растворители и вода. По реологическим свойствам жидкие формы близки к свободнодисперсным системам, не оказывают сопротивления усилиям сдвига, обладают исключительной подвижностью и текучестью, характерной для обычных жидкостей. Их вязкость при 20 °С находится в пределах 20—60 сП: Паланилы (40—50 сП, $\rho_4^{20} = 1,10 \div 1,25$), Индантрены коллоидоль (30—40 сП, $\rho_4^{20} = 1,05 \div 1,24$), Коттестрепы (20—30 сП, $\rho_4^{20} = 1,11 \div 1,19$) [211]. Однако эти формы не являются чисто ньютоновскими жидкостями, они обладают псевдопластичностью и слабо выраженными тиксотропными свойствами, т. е. в состоянии

покою имеет место взаимодействие между частицами в связи с присутствием некоторых добавок. Благодаря этому обеспечивается стабильность системы, предупреждается оседание частиц при хранении, а при перемешивании или встряхивании вязкость снижается и жидкость приобретает прежнюю текучесть.

Поэтому перед применением их хорошо перемешивают специальными приспособлениями [211, 213]. Специальные добавки предупреждают высыхание жидких форм и образование крапа на ткани.

Преимущества жидких форм — малый размер частиц и однородность дисперсного состава; отсутствие пыления; возможность разбавлять водой без предварительного диспергирования; уменьшение возможности образования крапа; легкость смешивания с вязкими вспомогательными веществами для плюсования; устойчивость красильных суспензий (плюсов); незначительная склонность к оседанию; отсутствие пенообразования; малая склонность к миграции, ровнота окраски при непрерывных способах крашения; более высокий колористический выход на волокне, чем у порошковых форм при термовольном способе крашения, и, наконец, их пригодность для автоматического дозирования.

Состав препаратов для крашения. Грубодисперсные неустойчивые водные 10—20%-ные пасты, применявшиеся в самом начале развития кубовых красителей, были вытеснены к концу 20-х годов тонкими порошками [202].

Благодаря новым видам размольного оборудования и совершенствованию техники измельчения в США к 1940 г. вернулись к выпуску тенкодисперсных паст для крашения; стадия сушки красителей была исключена, резко повысилась производительность и достигнута более высокая дисперсность [146].

После выпуска Индантренов коллоидоль в виде высокодисперсных порошков фирма БАСФ освоила производство выпускных форм этого типа и в виде паст (teig), обладающих многими недостатками: неудовлетворительная седиментационная устойчивость, агрегация, образование корки при высыхании и т. п. Порошки и гранулы содержат значительное количество диспергирующих агентов (до 70%), что необходимо для предупреждения агрегации частиц при сушке и установке красителя на тип и для получения красильных суспензий. При суспензионном плюсовочно-запарном способе крашения хлопчато-бумажных тканей порошками столкнулись с явлением перехода красителя с одной стороны ткани на другую во время ее промежуточной сушки после плюсования, т. е. м и г р а ц и е й [99]. Она возникает в результате переноса красителя с водой в те места, откуда влага удаляется наиболее интенсивно. Скорость миграции определяется скоростью диффузии поверхностной влаги: она протекает тем интенсивнее, чем меньше размер частиц и чем больше содержится диспергаторов и наполнителей в выпускной форме. Это объясняется сильной сольватацией частиц красителя [99, 203, 205, 214—217]. Чаще всего сольватация наблюдается на тканях, имеющих плотную структуру и состоящих из волокон с низкой влагоемкостью, от которой зависит величина критической

влажности, или порог миграции. Повышению этого порога должно способствовать введение стабилизаторов, электролитов и загустителей. Добавки последних приводят и к уменьшению скорости диффузии, хотя в этом вопросе мнения расходятся [203, 204, 216]. Для предотвращения миграции в плюсовочную ванну вводят электролит — ацетат натрия и загустители — полиэтиленгликоль, альгинат натрия, трагант, полиакрилаты и мочевиноформальдегидные смолы [205, 214, 218, 219].

Во избежание агрегации высокодисперсных порошков и гранул в плюсовочную ванну рекомендуют добавлять небольшие количества производных полигликолевых эфиров — Верохем О [220], Примазол ФП [203, 218], аналог отечественного препарата ОС-20 и Перминал ПП [104, 214], соответствующий смачивателю ИБ.

Предотвращение миграции проводится в двух направлениях: совершенствование сушильного оборудования [221, 222] и создание специальных немигрирующих жидких форм красителей [200—213, 223—227]. Исключение стадии сушки в этом случае позволяет снизить количество диспергатора в выпускной форме до минимума, необходимого для диспергирования исходных пигментов [203, 224].

Поворотной вехой в указанном направлении явился выпуск фирмой Дюпон жидких форм под названием paste fc (где — f означает fluid — текучий; с — controlled migration — предупреждение миграции). Они отличаются от паст для печати более высокой дисперсностью, устойчивостью к оседанию и особой текучестью, что позволяет разбавлять их до нужной концентрации холодной водой, быстро и легко дозировать. Появляется новый ассортимент Пон-солей в виде двойных паст типа Д, которые, по данным фирмы Дюпон [227], легко суспендируются, устойчивы к действию электролитов, не дают крапа, медленно сорбируются волокном на стадии пропитки при крашении пряжи в паковках. Такие пасты могут мигрировать лишь при очень высокой влажности ткани, т. е. приближаются по своим качествам к красителям, растворимым в воде [203].

В 1963 г. была выпущена серия Индантрепов (БАСФ) в форме коллоидов ФЦ [200, 202], которые, по утверждению фирмы, после замораживания и оттаивания дисперсионной водной среды не теряют своей первоначальной высокой дисперсности и красящей способности. Многие европейские фирмы теперь стали выпускать кубовые красители и в виде так называемых текучих паст — Солантрены, Каледоны, Цибапаны, которые содержат минимальные количества продуктов типа ДНФ или даже его следы с высокой дисперсностью (размеры основной массы частиц до 0,5 мкм) и однородностью дисперсного состава [204, 205]; иногда частицы имеют ромбическую кристаллическую форму [224].

Для обеспечения высокой дисперсности при хранении, плюсовании и сушке тканей в пасты вводят стабилизаторы, которые, в отличие от диспергатора НФ, не только не способствуют миграции, но даже несколько снижают ее [203]. Такими стабилизаторами

служат водорастворимые полимеры анионного [104, 228] или амфотерного типа [204, 229, 230] и поливинилпирролидон, который предохраняет пасты от загустевания [228, 231]. Придание пастам текучести и способности образовывать слабые коагуляционные пространственные структуры — сложная задача, которую, вероятно, можно решить путем размола высушенных исходных паст в присутствии малых количеств диспергирующих агентов [232].

Получение дисперсных систем с преобладанием фракции частиц диаметром $< 0,5$ мкм и минимальным содержанием диспергирующих агентов основано на опыте диспергирования и на использовании принципа стабилизации тонкодисперсных суспензий за счет антиголистического действия ДНФ и электролитов, например поваренной соли [106]. Если в суспензии присутствуют растворенные ДНФ и поваренная соль в соотношениях от 0,001 М ДНФ к 0,008 н. соли (т. е. 1 : 1,26) до 0,002 М ДНФ к 0,02 н. соли (т. е. 1 : 1,5), происходит образование рыхлых нитевидных агломератов — флокул. При изменении соотношений в пользу ДНФ происходит дефлокуляция, при изменении в пользу электролита — агрегация.

Если путем диспергирования красителя в присутствии минимально допустимого количества диспергатора получить суспензию, имеющую дисперсность с оценкой по капельной пробе $Q = 5$, разбавить ее до содержания пигмента $\sim 20\%$ и добавить стабилизатор, антифриз и воду, то образцы паст будут характеризоваться техническими показателями, представленными ниже:

	Кубовый ярко-зеле- ный СД	Кубовый коричневый КД	Кубовый бордо Д
Содержание пигмента, %	20,2	18,0	19,3
Красящая концентрация, %	110,0	110,0	110,0
Оттенок, чистота по сравнению с типом (порошком марки Д)	Синее, близка	Краснее еще	Синее, чище
Значение pH	11,0	11,5	9,0
Устойчивость к оседанию при центрифугировании при 1500 об/мин в течение 10 мин	Устойчив	Устойчив	Устойчив
Порог миграции, %	60	50	60
Степень миграции при 70% отжиме, %	10	24	5
$D_{\varnothing 2,2}$, %	97	97	96
$D_{\varnothing 0,5}$, %	79	80	69
Q , баллы	4—5	5	4—5
Температура замерзания, °С	—15	—18	—25
После двухкратного замораживания до —21 °С и оттаивания			
$D_{\varnothing 2,2}$, %	97	97	90
Q , баллы	4—5	4	4—5

Эти жидкие формы (марки Д) высокодисперсны, устойчивы к оседанию и низким температурам, имеют высокую красящую способность и относятся к умеренно мигрирующим красителям.

Миграция кубовых красителей при сушке оплюсованной ткани.
Для определения миграции применяют методы, основанные на оценке изменения интенсивности окраски открытой и закрытой поверхности испытуемого образца ткани. Методы различаются условиями сушки и оценкой результатов. Степень миграции определяли [233, 234] по отношению величины отражения лицевой поверхности ткани, куда направляется горячий (90 °С) воздух, и изнаночной, находящейся в контакте с холодной поверхностью. По другой методике [225] при сушке феном центральная часть образца закрывалась стеклянной пайбой, что позволило определять миграцию на тканях с различной фактурой лицевой и изнаночной сторон. Уилсон [214] и Хейманш [203] оценивали миграцию по значению критической влажности образца, при которой наступает миграция. Подсушивая ткань до определенной влажности, они устанавливали порог миграции для каждой ткани и красителя. Метод дает количественную оценку и не требует специальных приборов, но сложен для текущего контроля. Оценка миграционной способности по порогу влажности не исключает применения инструментальных методов для прямого измерения степени миграции, но может дополнить последнее.

Количественная методика определения степени миграции с использованием способа анализа содержания кубовых красителей на целлюлозных волокнах [235] основана на оценке интенсивности окраски открытой и закрытой покрывным телом (стеклом) поверхности испытуемого образца ткани при ее сушке в стандартных условиях. Образец сатина размером 10 × 10 см оплюсовывают суспензией, содержащей 20 г/л кубового красителя в виде порошка или гранул (или 50 г/л пасты) и подсушивают до 70% влажности. Центральную часть образца закрывают предметным стеклом размером 4 × 4 см и прижимают; сушат при комнатной температуре в течение 40 мин. Степень миграции определяют визуально или фотометрически, экстрагируя краситель с закрытой и открытой поверхности ткани. Для этого берут полоски размером 2 × 4 см из указанных мест, помещают их в пробирки, наливают 15 мл раствора следующего состава: двуокиси тиомочевины — 10 г/л, 32,5%-ного раствора едкого натра — 28 мл/л, неионогенного ТВВ типа препарата ОП-10, ОС-20 или Сапаля Р — 0,5 ÷ 1 г/л, диэтиленгликоля или метилпирролидона (для антримидных красителей) — 200 мл/л [129]. В термостате пробирки выдерживают до полной экстракции красителя при 70—98 °С. Полученные лейкорастворы сливают в колбы емкостью 50 мл, экстракцию повторяют еще раз, затем лейкорастворы охлаждают, доводят до метки холостым раствором указанного состава и колориметрируют.

Степень миграции CM (в %) определяют по уравнению:

$$CM = \frac{D_1 - D_0}{D_1} \cdot 100 \quad (5.11)$$

где D_1 — оптическая плотность лейкораствора, полученного при экстракции красителя с закрытой поверхности; D_0 — оптическая

плотность лейкораствора, полученного при экстракции красителя с открытой поверхности.

Миграция считается нулевой, если при визуальном сравнении не наблюдается изменения окраски; величина СМ при этом не должна превышать 5%. Продолжительность сушки образца сатина со стеклом от начальной влажности (рис. 5.27) составляет 30—40 мин для Кубового серого СД (порог влажности — 35%). Для красителей с более высоким порогом влажности продолжительность сушки уменьшается. По склонности к миграции Кубовый серый СД, принадлежащий к группе бенз-антрацилипиразолантрона (КИ 71000), превосходит все красители, испытанные в работе [235], поэтому он был взят в качестве модели. Форма покрывного тела и различные условия сушки (при комнатной температуре, в термостате при 80 °С, в токе

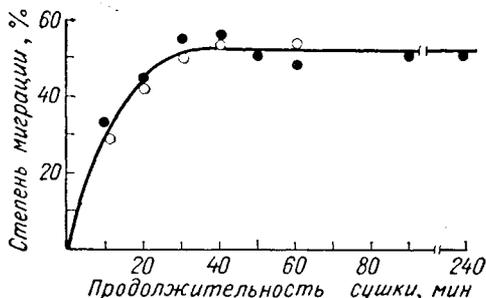


Рис. 5.27. Зависимость степени миграции Кубового серого СД от продолжительности сушки (со стеклом) (● — опыт 1; ○ — опыт 2).

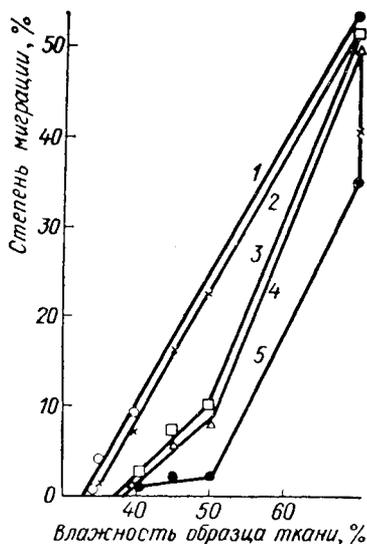


Рис. 5.28. Зависимость степени миграции от влажности ткани:
1 — сатин; 2 — льняное полотно;
3 — вискозная саржа; 4 — миткаль;
5 — рубашечная ткань.

нагретого в фене до 50 °С воздуха) не оказывают влияния на порог миграции, который составляет для него во всех случаях 35%. Наибольшая миграция имеет место на сатине и льняном полотне (рис. 5.28). Разность в содержании влаги между образцами равная 5% принята за наименьший интервал влажности, так как соответствует изменению интенсивности окраски на 5%, что находится в пределах допустимой ошибки визуального определения [147].

Степень миграции зависит в определенной мере от принадлежности красителей к той или иной химической группе (табл. 5.16): наименьшей миграцией обладают производные индантрона, а наибольшей — производные антрахионкарбазола, при этом галогензамещенные обнаруживают большую склонность к миграции, чем другие производные. Это послужило основанием для изменения методики, а именно, степень миграции определяли при 70%-ной

Миграция некоторых кубовых красителей

Краситель	Номер по КИ	Форма выпуска	Характеристика дисперсности		Порог влажности, %	СМ при 70% влажности, %
			D ϕ 2,4, %	Q, баллы		
<i>Производные индантрона</i>						
Кубовый синий ОД	69 800	Порошок	94	4—5	70	5
Солантрен синий ФРС	69 800	Паста сюперфини	95	3—4	70	0
Кубовый ярко-голубой ЗД	69 840	Порошок	92	4	70	0
Кубовый голубой КД	69 825	Гранулы	94	4—5	50	8
Солантрен синий ФСБА	69 825	Паста сюперфини	96	5	70	0
<i>Антрахинокарбазолы</i>						
Кубовый коричневый СКД	70 800	Порошок ФДН, гранулы	98	4	40	37
			95	4	35	30
Каледон хаки 2Г	71 050	Порошок	93	4	40	31
Каледон оливково-зеленый Б	69 500	»	92	4—5	40	35
Кубовый коричневый КД	69 015	Гранулы	96	4—5	35	54
Кубовый серый СД	71 000	Порошок	91	4—5	35	52
<i>Производные виолантрона</i>						
Кубовый ярко-зеленый СД	59 825	Порошок Гранулы	88	4	50	20
			90	4	50	21
Каледон нефритово-зеленый Ипс ВН	59 825	Порошок ФДН	91	4	50	20
Кубовый ярко-зеленый ЖД	59 830	Гранулы ФДН	92	4	40	33
<i>Разные группы</i>						
Кубовый золотисто-желтый ЖХД	59 100	Порошок	94	4	45	15
Кубовый золотисто-желтый КХД	59 105	Гранулы	98	5	35	45
Кубовый ярко-оранжевый КХД	59 300	»	92	4—5	45	17

влажности образца сатина. Миграция производных индантрона была принята как нулевая, а остальные красители распределены на три группы:

Группа красителя	Порог влажности, %	СМ, %
Слабо мигрирующие	70	до 5
Умеренно мигрирующие	50—70	5—20
Сильно мигрирующие	до 50	20

5.5. ЖИДКИЕ ФОРМЫ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

5.5.1. Жидкие формы для крашения по термозольному способу

С 1959—1960 гг. для крашения тканей из смесей полиэфирных волокон с целлюлозными широко применяют высоко-температурный способ, предложенный фирмой Дюпон в 1949 г. и названный термозольным [205, 208, 224, 225, 236, 237]. Тщательно подготовленную ткань пропитывают суспензией красителя со вспомогательными веществами и загустителями, отжимают на плюсовке (до 50—60%), подсушивают при 100—140 °С и подвергают термообработке при 200 ± 20 °С в течение 60 ± 30 с. Затем проводят, как обычно, восстановительную обработку и мыловку для удаления загустителя и нефиксированного красителя.

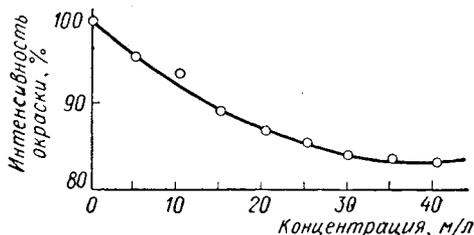


Рис. 5.29. Влияние концентрации Диспергатора СС на интенсивность окраски дисперсными красителями в термозольном крашении (1 мин 215°С; 80 г/л Паланила морского синего РЕ «текучего» + 20 д/л Примазола АМ).

Для крашения полиэфирного волокна по термозольному способу, кроме специально отобранных дисперсных красителей [238], используют также некоторые кубовые красители [239—241], выпускаемые под названием Полиэстрены (фирма Касселла) [239] или смеси дисперсных красителей — Коттестрены (БАСФ) [242] или с Индигозолями — Териндозоли (Саидоз) [243].

Красители, применяемые в таких жестких условиях термофиксации, должны быть устойчивы к возгонке (сублимации) и мало чувствительны к колебаниям температуры. Термическая устойчивость дисперсных красителей, зависимость ее от химического строения и разработка методов выбора их для термозольного крашения изучены Пачевой [131]; количественное определение устойчивости окрасок к сублимации описано в [238, 244]. На ровноту и глубину окрасок кроме индивидуальных свойств красителей, связанных с их химическим строением, влияют дисперсность и форма частиц, тип вспомогательных веществ как в самой выпускной форме, так и в плюсовочной ванне. Анионактивные вещества приводят к снижению интенсивности окрасок [205, 236, 245, 246]. Корчагин с сотрудниками [247] установили, что сорбция красителей возрастает в ряду: анионактивные → неионогенные → катионактивные вещества.

Предупреждение миграции дисперсных красителей в виде порошков стало важной технической задачей. Опыт получения кубовых красителей в виде текучих форм перенесен и на дисперсные [215, 226]. Благодаря более высокой дисперсности частиц и меньшему содержанию анионактивных веществ, чем в соответ-

ствующих порошках [200, 225, 248], повышается эффективность использования красителя [204, 205, 208, 223, 249, 250]. Такие жидкие текучие пасты выпущены фирмой Дюпон под названием Латилы — 50%-ные пасты [251] и Паланилы жидкие. [200].

При добавлении аниоактивного диспергатора, например Диспергатора СС в плюсовочную ванну, интенсивность окраски в процессе термозолирования по мере увеличения концентрации диспергатора снижается (рис. 5.29). В связи с небольшой миграцией жидкие формы дисперсных красителей дают особую равномерность окраски. Большое преимущество этой формы заключается в том, что при термозолировании достигается значительный колористический эффект по сравнению с равноценным количеством соответствующей порошковой формы; при этом получают на 10—20% более глубокие окраски.

Однородность дисперсного состава частиц твердой фазы является характерной особенностью жидких форм. Судя по электрономикрограммам КИ Дисперсного синего 87 (Палапила ярко-голубого БГФ), размеры частиц находятся в диапазоне до 1—2 мкм. Этот размер частиц можно считать оптимальным, так как вследствие рекристаллизации целесообразно еще больше повышать дисперсность [211]. По другим данным краситель того же ассортимента — Палапил синий Р жидкий содержит 86% частиц $< 0,5$ мкм, а в виде порошка — только 66% [200].

Жидкие формы легко дозируются, что делает их особенно пригодными для крашения триадами желтый — красный — синий [252]. Возможность автоматической дозировки жидких форм представляет значительный интерес для дальнейшего повышения производительности красильной аппаратуры [211].

5.5.2. Выпускные формы для печати

Для печати по ацетатному шелку и синтетическим волокнам раньше применяли порошки, а в последнее время стали использовать специальные пасты: Дюранолы, Дисперсолы, Пронцинайлы — пасты PQ. Целлитоны жидкие Д, Серилены флуизоль и др. [253]. Они отличаются стабильностью, высокой дисперсностью, однородностью: их концентрация колеблется в пределах 10—20%.

Растворимость дисперсных красителей в печатных красках во время запаривания значительно повышается при использовании гидротропных веществ — мочевины [254] и солюционной соли [255].

Устойчивость к низким температурам — морозоустойчивость — одно из важнейших технических свойств всех жидких выпускных форм [256], хотя такие пасты подвержены замерзанию при относительно небольшом понижении температуры ниже нуля. Термин морозоустойчивость не получил достаточно четкого определения. Под ним понимают способность паст замерзать при $-12\frac{1}{2}$ — -15° С, без учета возможных изменений их первоначальных свойств. Несмотря на все значение морозоустойчивости паст при их применении в странах с климатическими

условиями близкими к нашим, влияние антифризов на процесс замораживания и сохранение требуемых свойств водных паст красителей, судя по мировой литературе, не изучалось. Из немногочисленных исследований других дисперсных систем следует, что еще отсутствует единое мнение о том, как замораживание влияет на агрегативную устойчивость частиц дисперсной фазы: в одних работах указано, что после замораживания наблюдается повышение дисперсности, а в других, наоборот, — коагуляция частиц. Изучение влияния замораживания на свойства коагулянтов в гидроокисей металлов показало, что дисперсность частиц изменяется в зависимости от скорости замораживания, от наличия электролитов и температуры образования криогидратов — затвердевших эвтектических смесей воды и солей [82, 109, 257, 258]. Электролиты не препятствуют затвердеванию жидкой фазы в том случае, если температура образования криогидратов выше температуры замораживания. Независимо от исходной концентрации электролита происходит глубокое промораживание коагулята, после оттаивания его объем становится меньше. Если температура образования криогидрата ниже температуры замораживания системы, то в прослойках между частицами при охлаждении накапливаются электролиты в такой концентрации, при которой в данных условиях они не будут вымораживаться, дальнейшее сжатие частиц прекратится и объем осадка после оттаивания будет тем больше, чем выше концентрация электролита. Сжатие при этом создает лишь благоприятные условия для образования более компактных структур. Это явление определяется зарядом поверхности частиц.

Некоторые органические вещества — глицерин, этиловый спирт, мочеви́на — действуют подобно сильным электролитам, но влияние их более слабое. Предполагают, что весь процесс замораживания таких систем состоит из обезвоживания, концентрирования и агрегации частиц. Вопрос об обратимости первоначальных свойств системы после воздействия низкой температуры в этой работе не ставился, в чем отличие от задачи исследования морозоустойчивости паст, под которой понимают сохранение их первоначальных физических свойств.

Жидкие формы органических красителей с их полидисперсной твердой фазой и многокомпонентной дисперсионной средой представляют значительно более сложные дисперсные системы. Поэтому процесс замораживания у них должен, вероятно, происходить по более сложному механизму. Эти формы после замораживания и оттаивания зачастую утрачивают свои первоначальные свойства, что обнаруживается по образованию глиноподобных, трудноразмешиваемых осадков, снижению интенсивности в печати и по появлению крапа. Это результат понижения агрегативной и седиментационной устойчивости, а также разрушения пространственных структур у тонкодисперсных паст. Поэтому при приготовлении паст для печати, вне зависимости от принадлежности красителей к тому или иному классу, стремятся снизить температуру замерзания путем введения в их состав антифризов — глицерина, гликолей и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
2. Голомб Л. М. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1960.
3. Голомб Л. М. Автореф. докт. дисс. Рубежное, 1969.
4. Reiner M. Deformation, Strain, Flow: An Elementary Introduction to Rheology. 2nd Ed, N. Y. Intersci, 1960.
5. Verthold H. МТВ, 1950, Bd. 31, S. 422, 575.
6. Голомб Л. М. Хим. пром., 1961, № 8, с. 13.
7. Голомб Л. М. Труды Межвузовской научно-технической конференции по вопросам синтеза и применения органических красителей. Иваново, ИХТИ, 1962.
8. Голомб Л. М. Хим. наука и пром., 1958, т. 3, с. 225.
9. Голомб Л. М. ДАН УРСР, 1959, № 11, с. 1229.
10. Голомб Л. М. Легкая пром., Киев, 1962, № 2, с. 34.
11. Голомб Л. М. Колл. ж., 1962, т. 24, с. 537.
12. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971.
13. Липатов С. М. Коллоидно-химические основы крашения. Иваново, «Основа», 1929.
14. Степанов А. С. Развитие технологии отделки хлопчатобумажных, льняных и вискозных тканей. М., «Легкая индустрия», 1965.
15. Шпитцнер К. Печатание текстильных материалов (оборудование и способы печатания). М., «Легкая индустрия», 1966.
16. Шихер М. Г. ЖПХ, 1945, т. 18, с. 329.
17. Derry R. L., Higginbottom R. S. JSDC, 1955, v. 69, p. 559.
18. Reif W. МТВ, 1952, Bd. 33, S. 532.
19. Коваль В. В., Сенахов А. В., Садов Ф. И. Известия вузов. Технология текст. пром., 1966, № 2 (51), с. 120; № 4 (53), с. 82; 1966, № 3, с. 96.
20. Fischer E. K., Lindsley C. H. Textile Res. J., 1948, v. 13, p. 325.
21. Zonnenberg J. JSDC, 1950, v. 66, p. 132.
22. Glarum S. N. ADR, 1934, v. 23, p. 175; 1936, v. 25, p. 150; 1937, v. 26, p. 33, 124, 437; 1938, v. 27, p. 303; Gleysteen L. F. ADR, 1938, v. 27, p. 14.
23. Schobinger U. SVF, 1961, v. 16, p. 773.
24. Hilton K. A. Textil Rundschau, 1963, Bd. 18, S. 300.
25. Habermaltz F., Pester W. МТВ, 1963, Bd. 44, S. 617.
26. Glastra M., Van Lamoen F. МТВ, 1965, Bd. 46, S. 1339.
27. Воларович М. П. Колл. ж., 1954, т. 16, с. 227; Левин С. М. Колл. ж., 1955, т. 17, с. 158; Воларович М. П. Реология. В кн.: Физический энциклопедический словарь, 1955, т. 4, с. 1965; БСЭ, 1955, т. 86, с. 3900.
28. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М., «Знание», 1958.
29. Bingham E. C. Fluidity and Plasticity. N. Y., 1922.
30. Van Wazer J. R., Lyons J. W., Kim K. Y., Colwell R. E. Viscosity and Flow Measurement. A. Laboratory Handbook of Rheology. N. Y., Intersci., 1963.
31. Metzner A. B., Whitlock M. Trans. Soc. Rheology, 1958, v. 2, p. 239.
32. Виноградов Г. В., Белкин П. М., Конюх И. В. Журн. ВХО им. Менделеева, 1961, т. 6, № 4, с. 417.
33. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А., Колл. ж., 1955, т. 17, с. 107; Михайлов Н. В. Колл. ж., 1955, т. 17, с. 68.
34. Фрейндлих Г. Тиксотропия. М., ОНТИ, 1939.
35. Воларович М. П., Малинин Н. И. Инж. физ. ж., 1966, т. 10, с. 804.
36. Мокрушин С. Г. Колл. ж., 1947, т. 9, с. 185.
37. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов. Ташкент, Изд. АН УзССР, 1966.
38. Ребиндер П. А. Колл. ж., 1958, т. 20, с. 527.

39. Pryce-Jones I., JOCSSA, 1926, v. 19, p. 293; Green H. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, v. 14, p. 576.
40. Weltmann R. N. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, v. 15, p. 201.
41. Воларович М. П. «Труды института прикладной минералогии», 1934, вып. 66, с. 19; Колл. ж., 1936, т. 7, с. 557.
42. Воларович М. П., Никишина М. Ф., Колл. ж., 1945, т. 12, с. 169.
43. Вальдман В. Л., Фомина А. М. Зав. лаб., 1945, № 11, с. 1077; 1959, № 5, с. 547; Вальдман В. Л. Труды II конференции по коллоидной химии, 1952, с. 227.
44. Фукс Г. П. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1951.
45. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Колл. ж., 1948, т. 10, с. 233.
46. Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н., Абдурагимова А. А. Колл. ж., 1955, т. 17, с. 184.
47. Ребиндер П. А. Труды III конференции по коллоидной химии, 1956, с. 7; Ребиндер П. А. Вести. АН СССР, 1957, № 10, с. 32.
48. Вейлер С. Я., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1945, т. 49, с. 354.
49. Серб-Сербина Н. Н., Никитина С. А. Колл. ж., 1946, т. 8, с. 63. Серб-Сербина Н. Н., Ребиндер П. А., Колл. ж., 1947, т. 9, с. 381.
50. Трапезников А. А., Федотова В. Л., ДАН СССР, 1954, т. 95, с. 595.
51. Ямпольский Б. Я., Ребиндер П. А. Колл. ж., 1948, т. 10, с. 466.
52. Ребиндер П. А., Семенченко Н. А. ДАН СССР, 1949, т. 64, с. 835.
53. Багров А. А. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 179.
54. Горькова И. М. Колл. ж., 1956, т. 18, с. 26.
55. Жигач К. Ф., Городков В. Д., Адель И. Б. Колл. ж., 1965, т. 27, с. 46.
56. Казаровицкий Л. А., Шалыт Р. Я. Колл. ж., 1953, т. 15, с. 236.
57. Кузнецова А. С., Соколовский А. И. Колл. ж., 1957, т. 19, с. 668.
58. Вольфензон И. П. Колл. ж., 1965, т. 23, с. 8.
59. Коваль В. В., Садов Ф. И., Сенахов А. Н., Трефилов В. И. Текст. пром., 1966, № 8, с. 62.
60. Черкинский Ю. С. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 747.
61. Mill C. S. Rheology of Disperse Systems. Proc. Conf. Brit. Soc. of Rheology. London, Pergamon Press, 1959.
62. Пачева Н. А., Голомб Л. М. АКП, 1968, вып. 4, с. 97.
63. Эйрих Ф. Р. Реология: теория и применение. М., ИЛ, 1962.
64. Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М., ОНТИ, 1935.
65. Merrington A. C. Viscometry. Ed. Arnold. London, 1949.
66. Воларович М. П. Лазовская Н. В. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 198.
67. Белкин И. М., Виноградов Р. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-химических характеристик материалов. М., «Машиностроение», 1968.
68. Stogmer. Trans. Am. Ceram. Soc., 1909, v. 11, p. 597 (цит. по [65]); Drugs, Oils and Paints, 1911, p. 27 (цит. по [29]).
69. Rogers, Sabin, Ind. Eng. Chem., 1911, v. 3, p. 737.
70. Williamson R. V. Ind. Eng. Chem., 1929, v. 21, p. 1108; Macmillan E. L. Ind. Eng. Chem., 1931, v. 23, p. 676.
71. Панич Р. М., Воюцкий С. С. Зав. лаб., 1949, т. 15, с. 550.
72. Van der Walt I. P., Fourie A. M. J. South Africa Chem., Inst., 1953, v. 6, p. 36; J. South Africa Inst. Min. Met., 1957, v. 57, p. 709.
73. Jebens R. H. Chem. Eng. Proc., 1959, v. 55, № 8, p. 59.
74. Льюис У., Скуайр А., Бруттон Дж. Химия коллоидов и аморфных веществ. М., 1948.
75. Squires L., Dockendorff R. L., Ind. Eng. Chem., 1936, v. 8, p. 295.
76. Воларович М. П. Зав. лаб., 1945, № 9, с. 831.

77. Вильдт Е. О., Алявдин И. А., Садов Ф. И. Колл. ж., 1965, т. 27, с. 810.
78. Рабнерсон А. И. Проблемы коллоидной химии. Л., ОНТИ, 1937.
79. Цуринов И. А. В кн.: Новое о глинах и глинистых растворах, применяемых при бурении на нефть. Гостехиздат, 1940; ст. И. А. Ребиндера.
80. Гуткин Ж. техн. физ., 1946, т. 16, с. 1483.
81. Hein z H. Koll. Z., 1956, Bd. 145, S. 119; D o l l e H. Lab. Praxis, 1958, v. 10, p. 81.
82. Золотавин В. А., Вольхин В. В. Колл. ж., 1961, т. 23, с. 134, 276, 404; ЖНХ, 1960, т. 33, с. 2141; Вольхин В. В., Пономарев Е. И. Колл. ж., 1965, т. 27, с. 14
83. Думанский А. В. Учение о коллоидах. М. — Л., Госхимиздат, 1948.
84. Гурвич Н. М. Колл. ж., 1956, т. 8, с. 666.
85. Волярович М. П., Марков С. И. Зав. лаб., 1961, № 12, с. 1461.
86. Голомб Л. М. В кн.: Обмен опытом. НИИТЭИ. М., Госхимиздат, 1958, вып. 10 (55), с. 45.
87. Вейлер С. Я., Ребиндер И. А. ДАН СССР, 1945, т. 49, № 5, с. 354; Трапезников А. А., Толмачев А. М. ЖПХ, 1959, т. 32, № 4, с. 763.
88. Кройт Г. Наука о коллоидах. М., ИЛ, 1956.
89. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев, Изд. АН УССР, 1960.
90. Песков Н. П., Александрова-Прейс Е. М. Курс коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1948.
91. Verwey E. J. M., Overbeek J. Th. G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam, Elsevier, 1948.
92. Moilliet J. L. Collie B., Black W. Surface Activity. N. Y., Van Nostrand Co., 1961.
93. Parfitt G. D. Dispersion of Powders in Liquids with Special Reference to Pigment. Amsterdam — London — New York, Elsevier Publ. Co., 1969.
94. Паттерсон Д. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Пер. с англ. Л., «Химия», 1971.
95. Валько Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии. М., Гизлегпром, 1940.
96. Осипова В. С., Шкуркина Т. И. Хлопчатобум. пром., 1939, № 1, с. 42.
97. Плановский Н. И., Штерн И. Я., Ямпольская Е. С. Отчет НИОПиК за 1939 г. (цит. по [95]).
98. Наумов В. А., Бортник А. В., Левин Э. С. Отчет НИОПиК за 1939 г. (цит по [95]).
99. Graham D., Venning A., J. Phys. Coll. Chem., 1949, v 53, p. 846.
100. Буклер Л. Б. Автореф. канд. дисс., Л., 1972.
101. Буклер Л. Б., Андросов В. Ф. АКП, 1971, вып. 2, с. 66.
102. Richter P., Vescia M. MТВ, 1965, Bd. 46, № 6, S. 621.
103. Janousek J., Grüner P. Textil-Praxis, 1964, v. 19, p. 400.
104. Fox M. R. JSDC, 1962, v. 78, p. 393.
105. Horn P. J. JSDC, 1965, v. 81, p. 262.
106. Stewart A., Bunbury H. M. Trans. Faraday Soc., 1935, v. 31, p. 214.
107. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. Ж. эксп. и теорет. физ., 1941, т. 11, с. 802; 1945, т. 15, с. 662; Acta physicochem. URSS, 1941, т. 14, с. 663; Труды III конференции по коллоидной химии. М., Изд. АН СССР, 1956, с. 225; Дерягин Б. В., Титлевская А. С. ДАН СССР, 1953, т. 89, с. 1041; Колл. ж., 1953, т. 15, с. 416.
108. Шенфельд Н. Непроногенные моющие средства. М., «Химия», 1965.
109. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. М., «Химия», 1964.
110. Голомб Л. М. и др., ЖПХ (в печати).
111. Wagner S. Z. Elektrochem., 1961, Bd. 65, с. 581.
112. Sollner K. Colloid Chemistry. Ed. J. Alexander, 1944.
113. Jomain B. Teintex, 1962, v. 27, p. 253.
114. Schulzen H. MТВ, 1963, Bd. 44, S. 73, 278.

115. Коньков П. И., Иванова Т. А. Текст. пром., 1962, № 6, с. 63.
116. FIAT. 970, 1040, 1313 II.
117. Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник. Подред. А. Л. Бяльского и В. В. Карпова. М., «Химия», 1971.
118. Chambers I. E. ADR, 1936, v. 25, p. 290.
119. Diserens L. RGMC (Teintex), 1937, v. 2, p. 341, 407, 475.
120. Diserens L. Progres realises dans l'application des matieres colorantes. Paris, 1950.
121. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Л., Госхимиздат, 1957.
122. Weiss F. Die Kuppenfarbstoff. Wien, 1953.
123. Barrick L. ADR, 1950, v. 39, p. 324.
124. Marshall W. J., Peters R. H. JSDC, 1952, v. 68, p. 289; Bull. Inst. Text. France, 1952, v. 30, p. 415.
125. Виккерстафф Т. Физическая химия крашения. М., Гизлегпром, 1956.
126. МРТУ 13-05-9—64.
127. Голомб Л. М. Текст. пром., 1956, № 12, с. 66; ЖИХ, 1957, т. 30, с. 329.
128. Michie A., Thornton R. JSDC, 1953, v. 69, p. 629.
129. Голомб Л. М., Заботина Е. А. Текст. пром., 1966, № 10, с. 49; пер. и коммент. Moncrieff R. W. Dyer, 1967, v. 137, p. 187.
130. Штейнберг С. С. Металловедение. Свердловск, 1963.
131. Пачева Н. А. Автореф. канд. дисс. Рубежное, 1971.
132. Greene R., Fordemwalt F. ADR, 1953, v. 42, p. 141.
133. Schaeffer A. MTB, 1955, Bd. 36, S. 103.
134. Mc Bain M. E. L., Hutchinson E. Solubilization and related Phenomena. N. Y., Acad. Press., 1955.
135. Rath H. MTB, 1959, Bd. 40, S. 787; 1962, Bd. 43, S. 718; 1964, Bd. 44, S. 969.
136. Голомб Л. М., Шалимова Г. В. Текст. пром., 1962, т. 19, с. 25.
137. Haller R. MTB, 1950, Bd. 31, S. 349.
138. Borai A. M., Turner H. A. JSDC, 1951, v. 67, p. 386.
139. Preston J. M. e. a. J. Text. Inst., 1954, v. 45, p. 504.
140. Оскорбина Н. А., Садов Ф. И. Текст. пром., 1958, № 1, с. 27.
141. Бородин В. Ф. Текст. пром., 1954, № 8, с. 38.
142. Battagay M. e. a. Bull. Mulh., 1921, p. 233, с. А., 1922; v. 16, p. 2996.
143. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1955.
144. Пат. США 2708150, 1958.
145. Marshall W. J., Peters R. H. JSDC, 1959, v. 69, p. 583.
146. Голомб Л. М. и др. Журн. ВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 70.
147. Андросов В. А., Голомб Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1968.
148. Пат. США 2665180, 1954.
149. Bernardy G., Kuppers W. Textil-Praxis, 1955, v. 10, p. 1137, 1255; 1956, v. 11, p. 63; Fees E. Tinctoria, 1964, v. 61, p. 421, 475; 1965, v. 62, p. 41, 53, 105; Saville A. K., ADR, 1953, v. 42, p. 272.
150. Некрасова Е. С., Широкопад В. Д. Текст. пром., 1964, № 6, с. 55.
151. Vinke H. MTB, 1961, Bd. 42, S. 926; Teintex, 1965, v. 30, p. 338.
152. JSDC, 1963, v. 79, p. 264; SVF-Fachorgan, 1963, Bd. 28, S. 549.
153. Органические синтетические красители. Каталог. М., «Химия», 1968.
154. Голомб Л. М. Физико-химические основы заключительных операций крашения кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1964.
155. Шнайдер А. Я., Голомб Л. М., Май Л. С. Колл. ж., 1973 т. 35, с. 404—406.
156. Голомб Л. М., Шалимова Г. В., АКП, 1973, № 3.
157. Шалимова Г. В., Голомб Л. М. Текст. пром., 1973, № 10, с. 64—66.
158. Mills M. JOCCA, 1951, v. 34, p. 497; Quereendon R. Paint Manuf., 1955, v. 2, p. 495.

159. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., «Наука», 1966.
160. Garscha A. MTB, 1956, Bd. 37, S. 92.
161. Голомб Л. М., Шалимова Г. В. Текст. пром., 1962, № 5, с. 67.
162. Алексеев В. Н. Качественный анализ. М., Госхимиздат, 1953.
163. Witschonke C. R., Forde m w a l t F. ADR, 1950, v. 39, p. 621; C. A., 1951, v. 45, p. 26720.
164. Sprech t H. E. ADR, 1948, v. 37, p. 110.
165. Пономарев В. Д. «Труды МТИ», 1938, вып. 6, с. 134.
166. Forde m w a l t F., Witschonke C. ADR, 1950, v. 39, p. 607.
167. Grcene R., Klein A., Forde m w a l t F. ADR, 1951, v. 40, p. 127.
168. Peters R. H., Sumner H. H. JSDC, 1955, v. 71, p. 130.
169. Clay ton E. JSDC, 1937, v. 53, p. 178.
170. Kha ko ya n J. Teintex, 1957, v. 22, p. 93.
171. Беленький Л. И. Зав. лаб., 1948, т. 16, с. 403.
172. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. ДАН СССР, 1947, т. 55, с. 623.
173. Hawke D. L., Steigman J. Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 1989; Hammet L., Deurgan A. JACS, 1933, v. 55, p. 1900.
174. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М., Госхимиздат, 1953, с. 237.
175. Беленький Л. И. «Труды ЦНИИХБП», 1954, с. 101; Соколов А. И., Труды IV Совещания по вопросам анилинокрасочной химии, 1939, с. 389.
176. Осипова Р. С., Рахлина С. С. Текст. пром., 1948, № 8, с. 28.
177. Березина В. А. Текст. пром., 1949, № 9, с. 29.
178. Клемин Н. Г., Морыганов П. В., Соловьев А. А. ЖПХ, 1954, т. 27, с. 979.
179. Lotichius J. JSDC, 1951, v. 67, p. 435.
180. Абрамович С. Г. Хлопчатобум. пром., 1940, № 8, с. 31.
181. Фротшер Г. Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов. М., Гизлегпром, 1958.
182. Giles C. H., Shaw I. JSDC, 1953, v. 69, p. 481.
183. Wegmann J. Teintex, 1954, v. 19, p. 83.
184. Klingsberg E. JSDC, 1954, v. 70, p. 563.
185. Горшков П. В. Текст. пром., 1956, № 3, с. 47.
186. Mreule K. MTB, 1955, Bd. 36, S. 373; Krug P. JSDC, 1953, v. 69, p. 606; Gore P. H. Chem. a. Ind., 1954, p. 1355.
187. Плаксин С. А., Логинова Л. Е. Текст. пром., 1965, № 7, с. 55; Плаксин С. А., Бунина О. А. Текст. пром., 1966, № 2, с. 54.
188. Голомб Л. М., Заботина Е. А. АКП, 1968, № 1—2, с. 134.
189. Голомб Л. М., Шалимова Г. В. Легкая пром., Киев, 1965, № 4, с. 50.
190. Schaeffer A., Angew. Chem., 1933, Bd. 46, S. 618.
191. Голанд Н. И. Технология крашения меха кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1965.
192. Заботина Е. А., Голомб Л. М. АКП, 1971, вып. 2, с. 63.
193. Вильдт Е. О., Садов Ф. И. и др. Изв. вузов. Технология текст. пром., 1965, № 6, с. 76.
194. Deribégé M. Paint Manuf., 1955, v. 25, p. 101.
195. Голомб Л. М., Красносельский В. Н. Легкая пром., Киев, 1962, № 4 (12), с. 60.
196. Pallman H. Koll. Chem. Beih., 1930, Bd. 30, S. 334.
197. Bates G. Electrometrie pH Determination. New York — London, J. Wiley, 1954.
198. Войцеховский Р. В., Вовченко А. М. Укр. хим. ж., 1958, т. 24, с. 608.
199. Чернобережский Ю. М., Алексеева Н. Г. Колл. ж., 1966, т. 28, с. 609; 1965, т. 27, с. 781.
200. Würz A. MTB, 1964, Bd. 45, S. 1134, Tinctoria, 1964, v. 61, p. 521.
201. Schön pflug E. Z. Textilind., 1964, Bd. 66, S. 753.
202. Schwab H. Deut. Farberkalender, 1964, Bd. 68, S. 61.

203. Heimann S. Z. Textilind., 1964, Bd. 66, S. 129; Tinctoria, 1964, v. 61, p. 385.
204. Schober E. R., Buchholz S. ADR, 1964, v. 53, № 11, p. 50.
205. Buchholz S. MTB, 1965, Bd. 46, S. 1077.
206. Mayer U. MTB, 1965, Bd. 46, S. 500.
207. Buchholz S., Schönplflug E., Wurz A. Z. Textilind., 1966, Bd. 68, S. 342, 425, 514, 595.
208. Thurner K. Wurz A. MTB, 1967, Bd. 48, S. 1049.
209. Cate A. L. Textile Chemist a. Colorist, 1969, v. 1, p. 91.
210. Corless M. G., Roberts A. S. Teintex, 1970, v. 35, p. 139.
211. Schönplflug E. Z. Textilind., 1970, Bd. 72, S. 969.
212. Schönplflug E. Wiegold S. Z. Textilind., 1966, Bd. 68, S. 773.
213. Dyer, 1972, v. 147, p. 336.
214. Wilson D. JSDC, 1960, v. 76, p. 84.
215. Fink J. M. ADR, 1966, v. 55, p. 409.
216. Loss P. SVF-Fachorgan, 1962, Bd. 17, S. 703.
217. Peter M., Ulrich M. MTB, 1957, Bd. 38, S. 791.
218. Berndt F. Z. Textilind., 1966, Bd. 68, S. 335.
219. Староскольский А. А. Текст. пром., 1963, № 3, с. 61.
220. King J. C. ADR, 1964, v. 53, p. 139.
221. Polster H. Deut. Textiltechn., 1962, Bd. 12, S. 264.
222. Review of Textile Progress. v. 15, 1963, p. 368, London, Butterworths, 1964.
223. Buchholz S. ADR, 1965, v. 54, № 15, p. 23.
224. Berndt F. Tekstil, 1966, v. 5, p. 139.
225. Kerres B. MTB, 1965, Bd. 46, S. 973.
226. Tulliov ADR, 1966, v. 55, p. 412.
227. ADR, 1964, v. 53, p. 1046.
228. Пат. ФРГ 1180343, 1965.
229. Diest van J. Textilveredlung, 1967, Bd. 2, S. 696; Quesdorf R. Canad. Textile, J., 1966, № 12, p. 44.
230. Япон. пат. 5960, 1964; РЖХим, 1967, 7С949П.
231. Пат. США 2971812, 1961.
232. Англ. пат. 981002; Dyer, 1965, v. 133, p. 536.
233. Fox M. R. JSDC, 1960, v. 76, p. 73.
234. Fox M. R., Mawson J. F. SVF-Fachorgan, 1960, Bd. 15, S. 725.
235. Заботина Е. А., Голомб Л. М., ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1798.
236. Beckmann W. Canad. Textile J., 1966, № 3, p. 43.
237. Beckmann W., Wunder W. MTB, 1961, Bd. 42, S. 198.
238. Пачева Н. А., Голомб Л. М., АКП, 1972, вып. 4, с. 75.
239. Muller. SVF-Fachorgan, 1961, Bd. 16, S. 626.
240. Некрасова Е. С., Назарова Е. П. Текст. пром., 1966, № 11, с. 51.
241. Некрасова Е. С., Назарова Е. П., Гордеева Н. В. и др. Текст. пром., 1967, № 10, с. 52; 1969, № 7, с. 53.
242. Schönplflug E. MTB, 1967, Bd. 49, S. 1057; Leube H. MTB, 1968, Bd. 49, S. 1066; Schluter H., Hirning H. Teintex, 1971, v. 36, p. 156.
243. Diest van J. MTB, 1967, Bd. 49, S. 1449; Dyer, 1972, v. 147, p. 85.
244. Пачева Н. А., Голомб Л. М. ЖПХ, 1966, т. 39, с. 885; 1972, т. 45; с. 152.
245. Hausdorf B. MTB, 1963, Bd. 44, S. 67.
246. Ulrich P., Schareb H. P. SVF-Fachorgan, 1965, Bd. 20, S. 712.
247. Корчагин М. В., Шканова И. А., Крупниккина Л. В. Текст. пром., 1964, № 11, с. 51.
248. Kuth R., Hildelrand D. Z. Textilind., 1967, Bd. 69, S. 329, 405, 473.
249. Korndörfer H. J. MTB, 1965, Bd. 46, S. 970.
250. Saalfrank C. W., Williams J. R. SVF-Fachorgan, 1965, Bd. 20, S. 321.

251. Ш м и д л и н Г. У. Подготовка и крашение синтетических волокнистых материалов. Пер. с нем. М., Гизлегпром, 1963.
252. Herbulot G., Tusveld H. Teintex, 1961, v. 26, p. 336.
253. Dyer, 1959—1972, v. 121—148.
254. Франц. пат. 1193828, 1958.
255. Пат. ФРГ 1180343, 1964; швейц. пат. 338808, 1959.
256. Текст. пром., 1966, № 1, с. 58.
257. Eherenberg P. Koll. Z., 1942, Bd. 100, S. 83; C. A., 1943, v. 37, p. 6072; Rohrsetzer S. Koll. Z., 1963, Bd. 187, S. 38; C. A., 1963, v. 59, p. 1124; Mc Dowall L. C., N. Z. J. Geol. a. Geophysics, 1960, v. 3, p. 337; РЖХим, 1961, 9Б637.
258. Buzagh A., Marcinaк F. Koll. Z., 1961, Bd. 176, S. 11; РЖХим, 1961, 21Б562; Гордон Г. Я. Колл. ж., 1965, т. 27, с. 33.

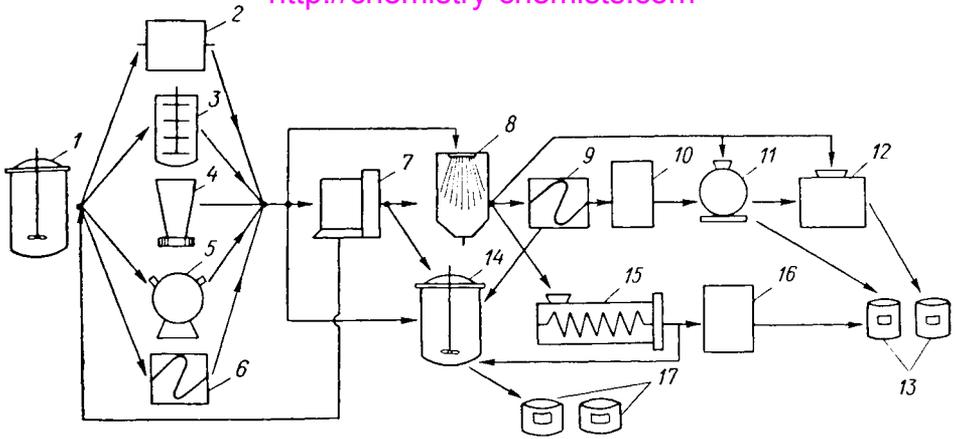
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении всей книги автор стремился показать, как, исходя из коллоидно-химической концепции при решении проблемы усовершенствования и развития выпускных форм кубовых и дисперсных красителей, рассматриваемых в качестве микрогетерогенных систем, используя предложенный комплекс физико-химических методов анализа и контроля, можно проводить операции облагораживания пигментов в оптимальных технологических условиях, руководствуясь схемой, которую можно назвать универсальной (см. рисунок).

Многообразие свойств кристаллов красителей, которые зависят от их химической природы и способа выделения на последней стадии синтеза, характер сил, действующих при измельчении, и применяемые ПАВ, а также различные требования, предъявляемые к разным выпускным формам, не позволяют, по крайней мере в настоящее время, применять для диспергирования всех красителей какой-либо один вид универсального оборудования. Универсальными, в принципе, могут быть лишь мобильные технологические схемы, включающие разные типы размольного оборудования; в случае необходимости может быть перекрыт весь спектр диспергирующих сил, которые способны действовать в широком диапазоне и влиять направленно на изменения свойств красителей.

Приведенный вариант технологической схемы включает весь возможный набор оборудования для мокрого диспергирования, сепарации, сушки, сухого помола, смешения, гранулирования и пасто-смешения для получения любых известных выпускных форм. На стадии диспергирования могут быть использованы шаровые, песочные (бисерные), турбинные и коллоидные мельницы, а также колеччатые смесители с Z- или Σ -образными лопастями.

Выбор того или иного вида оборудования или использование нескольких видов машин определяется структурой пигментов и назначением выпускных форм. В шаровой и песочной мельницах целесообразно диспергировать наиболее трудноразмалываемые красители, форма кристаллов которых близка к изометрической, и при условии, что суспензии не обладают сильно выраженными тиксотропными свойствами. Красители, выделяемые в виде тонкодисперсных, но сильно флокулированных частиц, легко поддаются диспергированию в коллоидных мельницах типа Л-805 или аналогичных.



Универсальная технологическая схема производства выпускных форм красителей:

1 — аппарат для приготовления суспензий; 2 — шаровая мельница; 3 — песочная (бисерная) мельница; 4 — турбинная мельница; 5 — коллоидная мельница; 6 — смеситель тяжелого типа с Z- или Ш-образными лопастями; 7 — сепаратор; 8 — распылительная сушилка; 9 — смеситель-гомогенизатор; 10, 16 — сушилки; 11 — мельница сухого помола; 12 — барабанный смеситель для порошков и обеспыливания; 13, 17 — готовая продукция; 14 — аппарат для смешения и установки на тип жидких форм; 15 — двухшнековый экструдер-гранулятор.

Варианты производства выпускных форм

Тонкие порошки

2 → 8 → 11 → *
или
1 → 3 → 8 → *
4 → 8 → 11 → 12 → 13
1 → 5 → 8 → *
6 → 1 → 8 → (11) → *
6 → 1 → 5 → 8 → (11) → *

Тонкодисперсные порошки марки Д

1 → 3 → 7 → *
или
4 → 7 → *
4 → 7 → 8 → (11) → 12 → 13
4 → 5 → 7 → *
6 → 1 → 3 → (7) → *

Гранулированный продукт

3 (4) → 7 → 8 → 13
или
6 → 1 → 3(2) → 7 → 8 → 9(15) → 10(16) → 13
2 → 7 → 8 → 15 → 16 → 13
6 → 1 → 5 → 7 → 8 → 15 → 16 → 13

Пасты для крашения марки Д (текущие)

— 3(4) → 7 → 14 → 17
или
6 → 1 → 3 → 7 → 17
2 → 7 → 14 → 17

Пасты для печати

2(5) → 14 → 17
или
6 → 1 → 5 → 14 → 17

* Далее по схеме.

Такие мельницы очень эффективны и удобны для разрушения наиболее крупных агломератов и флокул при приготовлении паст кубовых красителей для печати. Диспергирование в коленчатых смесителях, снабженных реверсивными шнековыми устройствами в пластичном режиме, эффективно для красителей с анизометрической — игольчатой, палочкообразной формой кристаллов, а также тонкодисперсных, но сильно агрегированных исходных паст.

Если перерабатываемая система состоит из смеси кристаллов разной формы, например анизометрической (игольчатой) и изометрической (кубики), можно достигнуть большой эффективности, применяя последовательно коленчатый смеситель и песочную или бисерную мельницу; такая обработка может исключить необходимую сепарацию более крупных частиц (остатка). Если требуется сильное понижение кристалличности (аморфизации частиц), удобно использовать коленчатый смеситель в сочетании с шаровой или песочной мельницей, или же шаровой с песочной.

Коленчатые смесители Z-образными лопастями не являются, как принято считать, аппаратами пригодными только для смешения и подсушивания исходных паст, а представляют собой, как было экспериментально доказано, эффективное и производительное оборудование, позволяющее в условиях пластичного режима получать дисперсные системы со значительной фракцией частиц субмикроскопических размеров.

Это дает основание для того, чтобы в разделы руководств по коллоидной химии и по процессам и аппаратам химической промышленности, посвященные вопросам получения коллоидных систем и измельчения, было внесено описание данного способа, которому до настоящего времени не уделяли соответствующего внимания.

Поскольку дисперсность суспензий в процессе диспергирования приближается асимптотически к некоторому максимальному пределу, технологически выгодно по достижении оптимальных для данного типа оборудования размеров частиц продолжать измельчение на другом виде оборудования или проводить сепарацию наиболее крупных частиц, выходящих за доступный диапазон размеров. Следует иметь в виду, что это связано с определенными потерями красителя.

Универсальность и мобильность такой технологической схемы заключается и в том, что по мере прогресса в области усовершенствования и создания новых видов оборудования для измельчения, сепарации и сушки красителей ими можно заменить существующие типы оборудования, сохраняя при этом общий принцип построения технологической схемы, последовательности стадий и общей компоновки. Например, гранулирование красителей непосредственно из тонкодисперсных суспензий путем распылительной сушки позволяет упростить схемы за счет исключения самостоятельной стадии гранулирования.

При успешном развитии техники измельчения с использованием, например, ультразвука или ЭГЭ возможно, в принципе, дополнить

в схеме стадию диспергирования или заменить некоторые машины, к тому времени показавшие себя менее эффективными.

В связи с необходимостью применения биологически разрушаемых вспомогательных веществ в целях оздоровления окружающей среды, в частности охраны водоемов, могут возникнуть новые процессы обработки исходных паст, для чего потребуются, по-видимому, некоторое изменение данной схемы за счет включения новых дополнительных процессов.

Собранные и обобщенные в монографии материалы по технологии выпускных форм кубовых и дисперсных красителей показывают, что данная область находится на стыке нескольких дисциплин — технологии производства красителей, коллоидной химии и механохимии, многих разделов физической химии и колористики, которая понимается здесь как область изучения не только цветности, но и всех технических свойств красителей в процессах применения их на текстильных материалах — колорирования.

Изучение указанной пограничной области между синтезом и применением красителей обогащает ее новыми данными и положениями и открывает возможности для дальнейшего развития теоретических основ технологии выпускных форм.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автол 18 108 сл.
Алкиларилсульфонаты 47 сл.
Анизотропность 11, 13, 77
Аппараты циркуляционные 6, 161
Атомные модели по Бриггсону и Стюарту 17
Аттриторы 56, 59
 Шегвари 59
Аутогезия 100
Вискозиметр
 Воляровича 153
 Гейнца 154
 Геркулес АшС 155
 Драже и Брукфильда 154
 Мак Майкла 156
 Роттест 154, 155
 Ротовиско 86 сл., 165
 Стормера 152, 153
 сферо-цилиндрический 153
 торсионные Куэтта 156
 Шведова 156
Вискозиметрия 152
Вязкость 80, 86
 измерения 86
 истинная 148
 пластическая 149, 154
 пластического течения 149
 эффективная 149, 150
Гидроацетозоли 33, 39, 140
Гидросульфозоли 33, 39, 140
Гистерезис
 дисперсионный 115
 смачивания 115, 117, 148
 петли 148, 151, 155
Глицероген 164
Глицигаль 164
Гранулы
 грубые 122
 механическая прочность 97, 124
 прессованные 123
 сверхтонкие 122
 тонкие 122
Грануляторы
 барабанные 123
 двушнековые 124
 тарельчатые 123
Дайометр 130
Дезагрегация 74
 скачок 74, 84, 85
 ступенчатая 74
Дефлокулянты 49
Деформация ламинарная 147
Дзета-потенциал 138, 158, 159
Диаметры
 Мартена 29
 Стокса 29, 35
 Фере 29
Диспергирование
 в пластичном режиме 63, 79 сл.
 в ультразвуковом поле 64
 механические способы 56
 химическое 55
Дисперсная система
 свободнодисперсная 145
 связаннодисперсная 145
Жидкость
 бингемовская 147, 149, 150
 неньютоновская 147, 148
 ньютоновская 147, 148, 154, 195
Загустки эмульсионные 145, 164, 165, 181
Закон
 Гаусса 70
 Ламберта — Бера 139, 186, 192
 распределения Максвелла 154
 Стокса 34, 35, 161
 Фика 136
Индантрон 15, 87
Индиго 95
Коллоиды
 защитные 50, 157
 лигифобные 157
Коэффициент
 диспергирования 69
 диффузии 136
 молекулярной упаковки 17
 скорости агрегации 69
Красители
 азойдные 9
 аминопиразол желтый 21

Броминдиго

З 177

П 163, 172, 175

дисперсные 9

дисперсный

алый Ж 14

желтый З 14, 22, 82

желтый полиэфирный 160

желтый 6"3" 14, 77, 78, 82,

87, 91, 108, 110, 121

желтый прочный 2К 14, 82,

110, 128

коричневый 108

коричневый полиэфирный

128

красный 2С 14, 108, 121, 127

красно-коричневый 14

оранжевый 14, 127

оранжевый Ж 14

оранжевый 5К полиэфир-

ный 98

розовый Ж 108

розовый 2С полиэфирный 14,

21, 182, 183

розовый 4С полиэфирный

128, 159

синий К 108, 110, 140

синий полиэфирный 110, 128

сине-зеленый 82, 108, 110

темно-синий К полиэфирный

128

фиолетовый К 14, 108, 159

фиолетовый 2С 121, 159

фиолетовый 4С 108, 127

черный З 108

ярко-розовый 108

ярко-оранжевый 5К поли-

эфирный 128

Дисперсный (КИ)

желтый 1, № 10345 14

желтый 3, № 11855 14, 21

желтый 13, № 58900 14

желтый 42, № 10338 160

красный 1, № 11110 14

красный 15, № 60110 14

красный 60 14

оранжевый 3, № 11005 14

оранжевый 11, № 60700 14

синий 3, № 61505 140

синий 87 203

фиолетовый 1, № 61100 14

Дисперсола 203, 241

Дюранол ярко-синий БН 140

Дюранолы 203

Дюридоны

красный БС 132

коричневый ГС 132

оранжевый РС 132

розовый ФФС 132

ФА 171

Индантрены 96

Индантрены пасты 2ПАш 171

рубиновый Р 170

синий РС 18

хаки 2Г 158

ярко-зеленый АшЗГ 15

ярко-зеленый ГГ 119

ярко-зеленый ФФБ 118

Индантрены порошки тонкие для

крашения 96

коллоизоль 96, 102, 171,

195, 196

коллоизоль ФЦ 197

ультрафайн 96

Каледоны 96, 102, 135

РД 97, 124

ФД 171

ФД 96, 102

ФДН 96, 102, 124

Скью 96, 102

Каледоны текучие пасты 197

Каледоны тройные порошки 96

желтый ГН 132

желтый 4ГС 132

золотисто-желтый ГК 38, 101

золотисто-оранжевый Г 132

красный БН 132

красный 5 ГС 132

красный Икс 5 БС 132

морской синий 2 РС 132

нефритово-зеленый 2Г 38,

101, 102, 119

нефритово-зеленый 2Г 38,

101, 102

нефритово-зеленый Икс БН

38, 101, 118, 139, 201

нефритово-зеленый Икс Н

38, 118, 131

нефритово-зеленый Икс НС

132

нефритово-зеленый НН 101

оливково-зеленый Б 201

розовый РЛ 132

синий Икс РН 101

синий Икс РН 38

хаки 2Г 201

ярко-фиолетовый РС 132

ярко-фиолетовый 4Р 38, 101

катионные 195

Базакрилы 195

кислотные 9

Красный ализариповый

169 сл., 185

Коттестрены 195, 202

Кубовый (е) 95 сл.

алый 2Ж 171

бирюзовый ЭХД 128

бордо 171

бордо Д 128

бордо П 43

Красители

Кубовый (е)

голубой К 157, 158, 191
голубой КД 128, 201
голубой О 191
желтый Ж 16
желтый ЗХ 175, 176
золотисто-желтый ЖХ 15,
87, 130, 154, 188
золотисто-желтый ЖХД 108,
109, 110, 128
золотисто-желтый ЖХП 43,
155, 172
золотисто-желтый КХ 15,
130, 171
золотисто-желтый КХД 108,
128, 201
золотисто-желтый КХП 43,
155
коричневый КД 128, 201
коричневый СКД 110, 128,
201
красно-коричневый 2ЖМ 82
красно-коричневый 4ЖМ 79,
82
оливково-зеленый Д 128
серый СД 128, 200, 201
синий К 171
синий О 19, 191
синий ОД 108, 201
темно-синий К 179, 180
темно-синий КП 179
темно-синий О 16, 19, 78, 158
темно-синий ОД 127, 128
чисто-синий О 189, 191
ярко-голубой З 77, 82, 191
ярко-голубой ЗД 108, 121,
128, 201
ярко-голубой ЗП 155, 172,
175
ярко-зеленый Ж 17, 49, 75,
77, 81 сл., 85, 87, 90, 119,
175 сл., 179, 180, 182, 194
ярко-зеленый 2Ж 15, 87,
137, 171
ярко-зеленый ЖД 108, 117,
119, 121, 124, 127, 128,
201
ярко-зеленый С 17, 19, 48,
61, 65, 71, 78, 82, 84,
89, 91, 139, 188
ярко-зеленый СД 38, 101,
108, 110, 118, 121, 127,
128, 201
ярко-зеленый ЖП 38, 43,
101, 102, 154, 175, 179
ярко-зеленый 4ЖП 166
ярко-зеленый СП 172
ярко-оранжевый 170, 171,
188
ярко-оранжевый Д 128

Красители

Кубовый (е)

ярко-оранжевый КХ 19, 75,
77, 81—85, 89—91, 130,
182, 183
ярко-оранжевый КХД 108,
110, 121, 128, 201
ярко-оранжевый КХП 155,
160—168
ярко-фиолетовый К 17, 18,
82, 158, 179, 188
ярко-фиолетовый КД 38, 43,
100, 108, 110, 121, 128,
154, 175, 179
ярко-фиолетовый 2КП 154
Кубовый (КИ)
желтый 1, № 70600 16, 20,
134
желтый 4, № 69100 20
зеленый 1, № 59825 18, 20,
118, 131, 134, 139
зеленый 2, № 59830 18, 119
зеленый 8, № 71050 158
зеленый 20, 158
зеленый 24, 137
коричневый 5, № 73410 139
красный 1, № 73360 175
оранжевый 9, № 59700 16,
20, 158
оранжевый 3, № 59300 20
синий 4, № 69800 20
синий 6, № 69925 158
синий 20, № 59800 16, 20,
158
синий 26, № 60015 20
фиолетовый 1, № 60010 18,
156
фиолетовый 10, № 60000 16,
20
Лейкоэфиры 139
Антразол зеленый ИБ
139
Соледон ярко-зеленый РС
139
Металл-содержащие комплекса
1 : 2 195
Виалон прочный 195
Микросетила 98
МФ 98
УД 98
Основные 9
Пинакриптол желтый 51
Остантрены субмикрон 93
Паланилы 195, 203
жидкие 203
синий Р жидкий 203
ярко-голубой БГФ 203
Пирантрон 158
Полиэстрены 202
Понсоль оливковый Г 158
Протравные 9

Продинайлы пасты РО 203
 Прямые 9
 Романтрены 98
 Романтрены МФ 98, 102
 Романтрены УД 96, 98, 102
 Романтрен ярко-зеленый ФБ УД 118
 Серплены флуизоль 203
 Сернистые 9
 Сетацилы 98, 124
 Солаантрены
 неопудр 96
 неоредокс 96
 пасты ФА 171
 пасты текучие 197
 синий ФСБА 201
 синий ФРС 201
 Теразилы 98, 124, 195
 Териндозолы 202
 Тиониндго
 алый 23, 177
 алый П 150
 красно-коричневый Ж 77, 82, 139, 177, 186, 188, 190
 красно-коричневый ЖВ 108, 139
 красно-коричневый ЖП 139, 155, 166
 красно-фиолетовый 2К 179
 красно-фиолетовый С 188
 красно-фиолетовый СП 150
 красный 190
 красный С 20, 22, 23, 95
 красный СП 155
 оранжевый КХ 23, 177, 179, 190, 194
 оранжевый КХВ 108
 орашжевый КХП 154, 172
 розовый 2С 23, 177
 розовый 2СП 155
 черный 152, 154, 186, 188
 черный П 166
 ярко-розовый Ж 23, 175, 177, 179
 ярко-розовый ЖП 155, 166
 Фороны 195
 Целлангоны
 жидкие «Д» 203
 прочно-синий ФФР 140
 Цибаноны МД 97
 пасты «текучие» 197
 ярко-зеленый БФ 139

Кристаллы красителей
 геометрия 55, 87
 дефекты структуры 15, 64, 87, 135
 микротрещины 64, 66, 88, 135
 образование зародышей 55
 рост зародышей 14

Ксилитан 164

Метод

бисерная 56, 60
 вертикальные Боултера 56
 вибрационные 56, 58, 176
 виброкавитационная 61, 62
 виброколлоидные типа ПУК-Викозатор 110
 горизонтальные 56, 58
 дисковая 62
 жемчужная 56
 карборундовая Плаузона 62
 коллоидные 61, 62, 79
 песочная 56, 59, 60, 73 сл., 213
 планетарные 56
 турбинная 56, 60, 61
 шаровая 56 сл., 69, 73 сл., 213
 штифтовая типа Эксельсиор 98

Андреаспа 104
 Бельянского Л. И. 130, 140
 киносъемки измерения 116 сл.
 Маршалла и Питерса 130
 микроскопического анализа 31 сл.
 микроэлектрофореза 159
 погружения конуса 151, 156
 порошковый рентгенографии 13, 21, 96
 проявления окрасок кубовыми красителями в расплавленном металле 132, 137
 реплик в электрономикрограммах 32
 седиментационный 31, 34
 Соколова А. И. 140, 186
 спектрофотометрии 21, 188 сл.
 тангенциально смещаемой пластины 156
 фильтруемости через бумажные фильтры 31 сл., 37
 электронной микроскопии 19, 24, 31 сл., 96

Методика

измерения рН паст красителей 193
 определения смачиваемости пробой погружения в цилиндрах 125
 удаления кубовых красителей с целлюлозных волокон 186—188, 191
 удаления кубовых красителей с белковых волокон 186 сл., 192
 фотометрического определения красящего вещества в лейко-растворах 138, 192
 фотометрического определения концентрации красящего вещества дисперсных красителей 139

- Миграция 96, 196 сл.
 порог 197
 степень 199
- Пасты для крашения 145
- Пасты для печати
 двухфазной 171
 кубовыми красителями 145, 164 сл
 коллоидоль 194
 лейкозоль 164
 микро 164
 оптима 164
 супрафикс 164
 суперфин 164
 ОГ 164
 морозоустойчивые 145, 164, 203
 однофазной 41 сл., 164
 полидисперсные 115, 173
 среднедисперсные 173
 текучесть 146, 148
 текучие 40, 197, 202, 203
 тонкодисперсные 43, 173
- Пеногасители 53, 54
 Аптивспениватель СЭ-6 54
 Антифом ЕМ-3И 30, 54
 Ксилан О 49
 поливиниловые спирты 53
 полиэтилсилоксановые жидко-
 сти 108 сл., 118
 Силколакс-437 54
- Пеногасители
 Эмульсия ПМС-1000А 53, 54
 Эмульфор ФМ 49
- Пенообразователи 52, 53
- Пермутонидное набухание 19
- Пигменты 13
 Азопигменты 13, 21
 КИ № 11665 21
 КИ № 11680 21
 КИ № 11710 21
 Берлинская лазурь 30
 Вискофилли 100, 102
 желто-коричневый ГЛ 100
 желтый ГЛ 100
 красно-коричневый РЛ 100
 красный РЛ 100
 синий РЛ 100
 Ганза желтый 10 Г 21
 двуокись титана (рутил) 30
 исходные красителей 13
 Литоль красный Б 21
 минеральные 13
 Пигмент голубой (ХИ) 15,
 № 74160 19
 желтый 3, № 11710 21
 красный 2, № 12310 13
 красный 49, № 15630 21
 Толлуидин красный 30
 Фталоцианиновый голубой 13,
 19, 30
 Хинакридоны 13
- Пластометр конический 156
- Поверхностно-активные вещества 46, 54
 анионактивные 16 сл., 53, 202,
 203
 диспергаторы 46 сл.
 Верохем О 197
 Буазол 51
 Декол 51
 Демол 47, 48
 Диспергатор Зет 51
 Диспергатор ННО 47
 Диспергатор ПФ (ДНФ)
 46—55, 70, 75, 97, 119—
 121, 124—128
 Диспергатор СС (ДСС) 46,
 51—55, 73—75, 97
 Дисперсол АЦ 47
 Иргазол ДА 47, 48
 Картамол ННО 47
 Катионактивные 202, 203
 Лаурилсульфат 47
 Лейканол 47
 Лигназол 51
 Лигносульфонат натрия
 (ЛСН) 46, 50, 52, 73—75,
 119—121, 128
 Лиссапан АЦ 47, 48
 Лиргазол 51
 Марасперс Н 51
 Марасперс ЦБ 51
 Молифтол 51
 Морденте корилене 47
 Мофурит 51
 неионогенные 51 сл., 202, 203
 олеат натрия 47, 53, 73 сл.
 Орзан 51
 Полифон Аш 51
 Полифон Г 51
 Полифон О 51
 Полифон П 51
 Препарат ОП-10 52 сл., 73—
 75, 110, 199
 Препарат ОС-2 53
 Препарат ОС-20 52—54, 73—
 75, 197, 199
 Примазол ФП 197
 Сальтестра С 47
 Сапаль Р 191, 199
 Сетамол Дубль ВС 47, 48
 Сульфитно-целлюлозная бар-
 да 50
 Сульфитные щелока 50, 97
 Тамол ННО 47
 Тотанин 51
 Юнизоль 51
 Эриональ Н Дубль В 47
- Порошки красителей 96
 гидрофилизованные 96, 115, 120
 гидрофильные 95, 115, 120, 129
 гидрофобные 95, 115, 120
 для крашения 95, 96

- Порошки красителей для суспензионного крашения
Д 96
металлов 106
монодисперсные 100
пепылящие 97, 106, 110
обеспыленные 97
обыкновенные 96, 103
обычные для крашения 96
полидисперсные 100
тонкие 96, 102, 103
- Потенциал красителей электрокинетический 96, 157 сл.
- Потенциометрия 162, 171 сл.
измерения рН 171 сл.
- Правило Шульца — Гарди 138
- Прибор Жукова 165
Кена 158
- Реограммы (реологические кривые) 149
Реологические параметры 146
Реологические свойства 146
- Седиментация, методы анализа 35 сл.
в гравитационном поле 35
в центробежном поле 35
- Системы
грубодисперсные 29
квазиоднородные 145, 154
микрорегетерогенные 28, 145
монодисперсные 43
полидисперсные 43
ультрамикрорегетерогенные 28
- Скорость восстановления 103, 129 сл.
- Смачиваемость 111
- Смачивание, скорость 118 сл.
- Смачиватель 51
Лиссапод ЛС 51
Мадеол Б Икс 51
Неокал 51
Некаль А 51
Некаль Б Икс 51
Перминаль ПП 51, 195
Превоцел Б Икс 51
Смачиватель НБ 51, 97
- Смесители 62
валковые машины 63
двухлопастные с реверсивным шнеком типа СРШ 86
двухчервячный типа СНГ-100 63
коленчатый типа Вернер —
Пфлайдерер 62, 63, 79, 213
экструзионный одночервячный (Бусс) 63
- Сольватация 138
Солюбилизация 13
Солюционная соль 137, 179
Стабилизатор ВП 161
Стабилизаторы 161
- Структурообразование
наст 75, 157
суспензий 75
тиксотропное 75
- Сушилки
вакуум-полочные 124
распылительные 123, 124
- Сушка распылительная 123
- Тело
бингемовское 147, 149
Бингема — Воляровича 149
Шведова — Бингема 149
- Течение
ламинарное 83, 153
ньютоновское неразрушенной системы 148, 150
пластическое 149
псевдопластическое 149
- Тиксотропия 75, 150, 151, 175
гистерезис 75
наст 75
свойства 75
- Тиксотропная система 75
- Турбулентность 153
аномальная 153
порог 153
поток 153
течение 153
- Уравнение
Воляровича 153
Пьютоца 148
Пападакиса 69
Стокса 39
Тальбо — Сведберга 35, 37
Шведова — Бингема 149
Юнга 111
- Фиксация красителя на волокне 174
Фильтрационный анализ 33
- Фильтруемость 33
показатель 33
предел 34
- Флокуляция 24
- Функция Кубелки и Мунка 89, 133
- Центрифуга
дисковая 35
Камака 35
отстойная 35
- Чистое построение 123
- Эффект
Ребиндера 66, 67
суспензионный 194
- Эффективность
в печати 174, 176
красящая 174
- Эмульгаторы 49
Ксилан О 49
Эмульфор ФМ 49

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Литература	9

РАЗДЕЛ I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В ДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

Глава 1. Физико-химические свойства красителей в твердом состоянии	11
1.1. Кристаллическая решетка	11
1.2. Кристаллическая структура красителей	13
1.3. Полиморфизм красителей	18
1.4. Изомеризация тиониндигонов в твердом состоянии	22
1.5. Морфологические особенности кристаллических частиц красителей	23
Литература	26

Глава 2. Дисперсность красителей и методы дисперсионного анализа	28
2.1. Дисперсность красителей	28
2.2. Методы дисперсионного анализа	29
2.2.1. Микроскопический анализ	31
2.2.2. Ситовый анализ и определение фильтруемости	32
2.2.3. Седиментационные методы	34
2.2.4. Метод радиальной хроматографии или капельной пробы	36
2.2.5. Комплексный метод дисперсионного анализа	37
2.2.6. Методы расчета результатов дисперсионного анализа	39
Литература	44

Глава 3. Физико-химические основы процессов получения красителей в тонкодисперсном состоянии	46
3.1. Поверхностно-активные и вспомогательные вещества	46
3.2. Конденсационные способы	54
3.3. Диспергационные способы	56
3.3.1. Оборудование для диспергирования красителей	56
3.3.2. Диспергирование красителей в адсорбционно-активных водных средах	64
Литература	91

РАЗДЕЛ II

ТВЕРДЫЕ ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ

Глава 4. Физико-химические свойства порошковых и гранулированных красителей	95
4.1. Развитие твердых выпускных форм	95
4.2. Внешний вид и дисперсность порошков и гранул	98

4.3. Непылящие порошки	103
4.3.1. Определение пылящей способности порошковых красителей	103
4.3.2. Механизм действия ингибиторов пыления и их эффективность	105
4.3.3. Смачивание порошковых выпускных форм	111
4.4. Гранулированные красители	122
4.4.1. Способы гранулирования красителей	122
4.4.2. Смачиваемость и суспендируемость гранулированных красителей	124
4.5. Скорость восстановления и фиксации кубовых красителей в крашении	129
4.5.1. Определение скорости восстановления и фиксации	130
4.5.2. Влияние дисперсности и морфологических особенностей красителей на скорость восстановления и фиксации	134
4.6. Методы анализа красящего вещества в твердых выпускных формах	137
4.6.1. Кубовые красители	137
4.6.2. Дисперсные красители	139
Литература	141

РАЗДЕЛ III

ЖИДКИЕ ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ

Глава 5. Физико-химические и колористические свойства жидких выпускных форм	145
5.1. Общие сведения	145
5.2. Основные представления о реологии и приборы для определения реологических параметров	146
5.2.1. Основные представления о реологии	146
5.2.2. Приборы для определения реологических параметров	152
5.3. Стабильность суспензий красителей	157
5.4. Жидкие формы кубовых красителей	163
5.4.1. Пасты для печати	163
5.4.2. Жидкие препараты для крашения	195
5.5. Жидкие формы дисперсных красителей	202
5.5.1. Жидкие формы для крашения по термозольному способу	202
5.5.2. Выпускные формы для печати	203
Литература	205
Заключение	212
Предметный указатель	216

Леонид Михайлович Голомб

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ВЫПУСКНЫХ ФОРМ КРАСИТЕЛЕЙ**

Редактор *Л. Б. Мясникова*
Технический редактор *Е. М. Соболева*
Переплет художника *Ю. Н. Васильева*
Корректор *Л. С. Александрова*

М-09576. Сдано в набор 21/XII 1973 г.
Подписано в печать 3/VI 1974 г. Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆.
Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 14.
Уч.-изд. л. 16,69. Тираж 2700 экз. Заказ 733.
Изд. № 198. Цена 94 коп.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение.
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.