

Г.Е. КРИЧЕВСКИЙ

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ
АКТИВНЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

Г.Е. КРИЧЕВСКИЙ

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ
АКТИВНЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

6П9.2

К 82

УДК 677.31.07.03 (075)

Рецензент канд. техн. наук *И. М. Мовшович*

Кричевский Г. Е.

К82 Физико-химические основы применения активных красителей. М., «Легкая индустрия», 1977. 264 с., с ил.

В монографии рассмотрены физико-химические закономерности фиксации активных красителей в крашении и печатании текстильных материалов. Детально излагается механизм и специфика протекания явлений сорбции, диффузии, химической реакции активных красителей с волокном и их гидролиза.

Особое внимание уделено количественной оценке скорости фиксации активных красителей волокном как гетерогенной химической реакции.

Технология применения активных красителей рассматривается с позиций физико-химической сущности явлений, лежащих в ее основе.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников отделочной отрасли текстильной промышленности и анилиноокрасочной отрасли химической промышленности, а также может быть полезна студентам и аспирантам текстильных и химико-технологических вузов.

6П9.2

К $\frac{31602-093}{036(01)-77}$ 93-77

ВВЕДЕНИЕ

Одним из достижений научно-технической революции в области синтеза и применения красителей является появление в середине 60-х годов нашего столетия нового класса красителей — активных.

В настоящее время активные красители, практическое использование которых началось в 1956 г., находят широкое применение в крашении и печатании изделий из целлюлозных, белковых и полиамидных волокон, а также изделий из смесей этих волокон с другими химическими волокнами.

Появление активных красителей, образующих прочную ковалентную связь с волокном, стимулировало исследования, направленные на создание отделочных препаратов, обеспечивающих различные устойчивые в эксплуатации потребительские свойства материалов (белизну, гидрофобность, малосминаемость, негорючесть, бактерицидность и др.), достигаемые также за счет образования ковалентной связи активный препарат — волокно. Можно сказать, что стремление получать материалы с устойчивыми потребительскими свойствами путем включения в макромолекулу волокнообразующего полимера молекул того или иного препарата за счет прочной ковалентной связи, является одной из основных тенденций современного развития химической технологии волокнистых материалов.

Основными достоинствами активных красителей, выгодно отличающими их от красителей других классов, являются яркость и высокая устойчивость окрасок в эксплуатации при одновременной сравнительной простоте их применения. К тому же активные красители позволяют получить на текстильных материалах широкую гамму окрасок. По цветовому охвату они превосходят [1, 2] не только прямые, но и кубовые красители (рис. 1). Стоимость активных красителей, по данным английских исследователей [3], значительно ниже кубовых и несколько выше стоимости прямых красителей. Технологическое и аппаратное оформление процессов крашения и печатания активными красителями чрезвычайно простое, поэтому общая стоимость этих процессов, включая

стоимость красителей и химических материалов, амортизацию оборудования и расходы на оплату рабочей силы, значительно ниже, чем в случае применения кубовых красителей, и приближается к затратам при использовании прямых красителей [3].

Можно ожидать значительного роста производства и применения активных красителей, даже и в том случае, если их будут использовать только для крашения и печатания изделий из целлюлозных, белковых и полиамидных волокон, так как в современном мировом балансе на эти волокна приходится значительная доля: в 1975 г. выпуск натуральных и искусственных целлюлоз-

ных волокон составил 56%, а в 1980 г. по прогнозам составит 45% [4].

В настоящее время в капиталистических странах: США, ФРГ, Японии, Англии, где развиты текстильная и химическая промышленность, активные красители используют в среднем до 20% от общего потребления красителей в текстильной промышленности [5—7]. В странах с высоким объемом производства и потребления активных красителей (ФРГ, Япония, Англия) их ис-

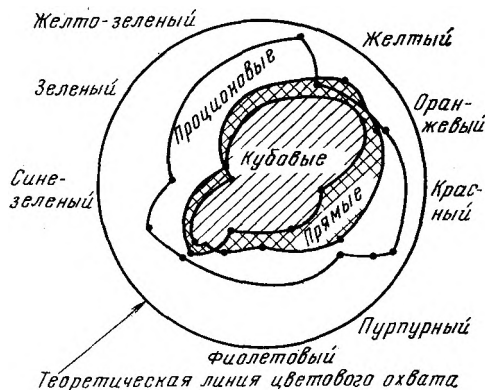


Рис. 1. Схема сравнительного цветового охвата активных, кубовых и прямых красителей

пользуют в равной пропорции в крашении и печатании [5].

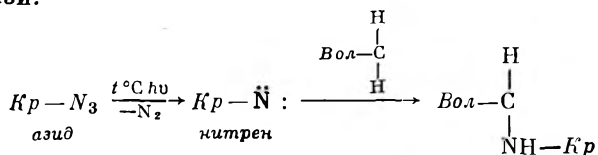
На отечественных отделочных текстильных предприятиях активные красители также находят широкое применение, в основном на крупных ситцепечатных фабриках.

В десятой пятилетке отечественная анилинокрасочная промышленность должна резко увеличить объем производства активных красителей. Ассортимент отечественных активных красителей в основном составят хорошо зарекомендовавшие себя в практике крашения и печатания галоидтриазиновые и сульфатоэтилсульфоновые * красители. Можно ожидать, что применение активных красителей к концу текущей пятилетки возрастет у нас в стране до 15—20%, причем приблизительно в одинаковой мере в крашении и печатании.

Современный ассортимент активных красителей позволяет окрашивать и печатать только изделия из целлюлозных, белковых и полиамидных волокон, содержащих нуклеофильные группы, по которым осуществляется образование ковалентной связи кра-

* Красители типа ремазолевых.

ситель — волокно. Такое ограничение, обусловленное характером химизма взаимодействия активных красителей и волокон, сужает область применения этих красителей, исключая из нее, кроме полиамидных, все синтетические и искусственные ацетилцеллюлозные волокна. Однако подобная ситуация временная, о чем свидетельствуют последние работы [8—11] по синтезу активных красителей производных нитренов. Красители этого типа реагируют с волокнами принципиально по иному механизму, с внедрением по C—H—связи, и теоретически способны образовывать прочную ковалентную связь с любым из природных и химических волокон, поскольку они все в большом количестве содержат такие связи:



Можно предположить, что появление активных красителей подобного «универсального» типа, ковалентно прочно окрашивающих все природные и химические волокна, выдвинет класс активных красителей, уже в настоящее время играющих существенную роль в технологии крашения и печатания, на первое место среди красителей, используемых в текстильной промышленности.

Понятен огромный интерес, который проявляется исследователями всех стран к красителям этого класса. Более 1000 патентов описывают способы синтеза активных красителей различной структуры, более 2000 статей [12—17] освещают химизм взаимодействия активных красителей с волокнами и технологические проблемы их применения в крашении и печатании. В последние годы в СССР [13, 14] и за рубежом [15—17] вышло в свет несколько монографий, посвященных вопросам теории и практики применения активных красителей. Однако ни в одной из них не были в достаточной степени рассмотрены в комплексе все физико-химические аспекты применения активных красителей, без чего не представляется возможным дальнейшее совершенствование технологии крашения и печатания активными красителями.

Целью данной монографии является обобщение отечественных и зарубежных исследований, выполненных в течение последних 10—15 лет, направленных на изучение физико-химических основ применения активных красителей в крашении и печатании. Значительное внимание уделено исследованиям, выполненным на кафедре ХТВМ Московского текстильного института под руководством автора данной монографии.

На наш взгляд, проблема применения активных красителей включает в себя три основных направления:

1) контроль и управление скоростью и степенью фиксации активных красителей при различных методах крашения и печатания;

2) контроль и управление скоростью и степенью удаления незафиксированных активных красителей при промывке окрашенных и напечатанных текстильных материалов;

3) обеспечение высокой устойчивости окраски, полученной с помощью активных красителей, к различным физико-химическим воздействиям в процессе эксплуатации окрашенных изделий.

Под физико-химическими основами применения активных красителей следует понимать механизмы, лежащие в основе фиксации этих красителей волокном, десорбции незафиксированного красителя с волокна при промывке и разрушения красителя при эксплуатации окрашенных изделий.

В свою очередь, под механизмами этих явлений будем понимать химизм реакций, протекающих в указанных выше процессах, и кинетические закономерности, определяющие скорость протекания этих процессов. Поскольку фиксация, десорбция и разрушение красителей протекают во времени и скорость этих процессов определяет экономичность применения активных красителей, исследование основных факторов и стадий, определяющих кинетику этих процессов, имеет большое теоретическое и практическое значение. Установление кинетических закономерностей этих процессов, в первую очередь фиксации и разрушения красителя при эксплуатации, невозможно без знания химизма реакций, протекающих при этом.

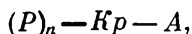
В данной монографии изложены физико-химические основы только первой проблемы — фиксации красителей. Вторая проблема — десорбция красителей в процессе промывки тканей не является специфической для данного класса красителей и характерна практически для красителей всех классов. Третья проблема, которая сводится в основном к светостойкости окрасок, полученных с помощью активных красителей, также не является узко специфической для активных красителей и выходит за рамки одного класса красителей.

Для решения проблемы управления процессами крашения и печатания активными красителями, прогнозирования результатов этих процессов и свойств полученных окрасок необходимо установить основные закономерности, управляющие скоростью их протекания. Кинетический метод оценки наиболее медленной (лимитирующей) стадии процесса с целью интенсификации всего процесса в целом представляется весьма плодотворным. Фиксация во всех многообразных условиях ее осуществления является задачей гетерогенной химической кинетики, когда химическая реакция красителя с волокном и межфазный перенос (диффузия) протекают одновременно и соотношение их скоростей определяет кинетику фиксации в целом.

ФИКСАЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ — ГЕТЕРОГЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИКСАЦИИ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЕЕ СТАДИИ

Ввиду большого многообразия структур активных центров активных красителей (более 200 по данным патентной литературы [17]) необходимо выбрать для них общую формулу. Используя до сих пор [13—15] общие формулы соответствовали структуре галогидгетероциклических активных красителей. Предлагаемая ниже формула имеет более общий характер



где Kr — хромофорная часть молекулы;

A — активный центр;

P — группы, придающие красителю растворимость.

В табл. 1 приведены важнейшие типы структур активных красителей и указаны химическое и техническое названия красителей и области их применения. Приведенная выше формула отражает только общие свойства структуры активных красителей и не учитывает некоторых специфических особенностей отдельных групп. Так, в дисперсных активных красителях солюбилизирующие $(P)_n$, придающие красителям растворимость, группы отсутствуют, левафиксовые красители содержат временную, отщепляемую солюбилизирующую группу в самом активном центре. Активные галогидгетероциклические красители содержат ярко выраженную мостиковую группу, соединяющую хромофорную часть молекулы с активным центром. В красителях с активированной винильной группой роль мостиковой группы играет один из элементов активного центра, а именно — активирующая группа.

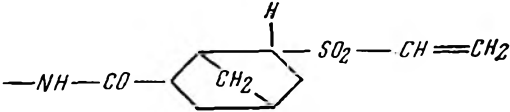
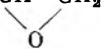
Строение активных центров (А)

| Строение активного центра красителя А | Химическое название активного центра |
|---|--|
| <p>Алифатические активные центры</p> $-NR_1-x(CH_2)-y$ <p>I. $-NR_1-xCH=CH_2$</p> $-xNR_1-(CH_2)_n-y$ <p>где $R_1 = -H$; <i>Алкил</i></p> $x = -CO-; -SO_2-$ $y = Гал, -OSO_3'H; -SSO_3H$ $-OSO_2Ph$ $n = 1-3$ $-SO_2-NH-CH_2-CH_2OSO_3H$ $-NH-CO-CH_2Cl$ $-NH-CO-CH_2-CH_2Cl$ $-NH-CO-CH_2-CH_2OSO_3H$ $-SO_2-NH-CH_2-CH_2Cl$ $-NH-CO-CH=CH_2$ $-SO_2-NH-CH_2-CH_2-SSO_3H$ $-CH_2-NH-CO-\underset{\substack{ \\ Cl}}{C}=CH_2$ $-NH-CO-\underset{\substack{ \\ Br}}{C}=CH_2$ | <p>Сульфатоэтилсульфонамид</p> <p>Хлорацетамид</p> <p>β-Хлорпропионамид</p> <p>β-Сульфатопропионамид</p> <p>Хлорэтилсульфонамид</p> <p>Акриламид</p> <p>Тиосульфатоэтилсульфонамид</p> <p>α-хлоракриламид</p> <p>α-бромакриламид</p> |

Таблица 1

и область применения активных красителей


| Торговое название красителя | Фирма и страна-производитель | Год выпуска | Область применения | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|-----------|--------|------------------|------|---------------------|
| | | | Целлюлозные волокна | | | Белковые волокна | | Полиамидные волокна |
| | | | Краснение | | Печать | шерсть | шелк | |
| | | | периодическое | плюсочное | | | | |
| Левафиксовые | «Байер» (ФРГ) | 1960 | + | + | + | | | |
| Цибалан яркие | «Циба», «Сандоз» (Швейцария) | 1954 | | | | + | | |
| Дримарен алый | | | | | | | | |
| Примазины | БАСФ (ФРГ) | 1961 | | + | + | | | |
| » | » | 1961 | | + | + | | | |
| Процинайловые (дисперсные) | «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1958 | | | | | | + |
| Процилановые (металлокомплексные) | «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1964 | | | | + | | |
| Бирюзовый SW прочный для шерсти | «Хохст» (ФРГ) | 1962 | | | | + | | |
| Ланазиновый голубой FBL | «Сандоз» (Швейцария) | 1962 | | | | + | | |
| Ланазолевые | «Циба» (Швейцария) | 1966 | | | | + | | |

| Строение активного центра красителя А | Химическое название активного центра |
|--|--|
| $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{COCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  $-\text{NHCOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{array}$ | <p>Сульфатоэтил-сульфонэтил-карбамид</p> <p>Винилсульфон</p> <p>Ph-Сульфато-этилпропил-карбамид</p> <p>β-Сульфато-этил-N-метил-сульфонамид</p> |
| <p>II. $-x-(\text{CH}_2)_n-y$ или $-x-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>где $x=-\text{CO}, -\text{SO}_2-$;</p> <p>$y=\text{Гал}; -\text{OSO}_3\text{H};$</p> $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ | <p>Винилсульфон</p> <p>β-Сульфато-этилсульфон</p> |
| <p>Та же структура, но металлокомплексные хромофоры</p> $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^+\text{H}$ <p>III. $-x-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ Циклическая эпоксиформа</p>  | <p>Метилтаурино-этилсульфон</p> |

Продолжение табл. 1

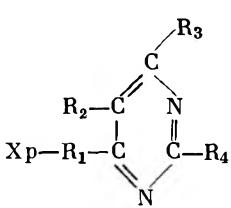
| Торговое название красителя | Фирма и страна-производитель | Год выпуска | Область применения | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|-----------|--------|------------------|------|
| | | | Целлюлозные волокна | | | Белковые волокна | |
| | | | Крашение | | | шерсть | шелк |
| | | | периодическое | плюсочное | Печать | | |
| Ланафиксовые | «Сумитомо» (Япония) | 1967 | | | | + | |
| Солидазольные N | «Кассела» (ФРГ) | 1967 | + | + | + | | |
| » | » | 1964 | | + | + | | |
| Ремазольные D | «Хохст» (ФРГ) | 1964 | | + | + | | |
| Ремазольные | » | 1958 | + | + | + | | |
| » | » | 1958 | + | + | + | | |
| Активные T | СССР | | | | | | |
| Ремалановые прочные | «Хохст» (ФРГ) | 1958 | | | | + | |
| Хосталановые | » | 1970 | | | | + | |

| Строение активного центра красителя А | Химическое название активного центра |
|---|---|
| $-x-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}-CH_2Cl$ <p>Открытая форма эпихлоргидрина</p> $x = -O-; -S-; -SO_2-$ $-NH-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ O}}{CH}-CH_2$ $-NH-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}-CH_2-Cl$ <p>IV. $-x-N\begin{smallmatrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{smallmatrix}$; $-N\begin{smallmatrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{smallmatrix}$ циклическая</p> $-xNH-CH_2-CH_2-Cl$ открытая $x = -SO_2-; -CO-;$ | <p>Эпоксипропан</p> <p>Эпихлоргидрин</p> <p>Этиленгликоль</p> <p>Этиленимин</p> <p>Хлорэтилен</p> |
| <p>V. $-NHCH_2OH$</p> <p>Гетероциклические активные центры</p> $-N=C-y$ <p>$y = Gal; -SO_3H; -SO_2 Alk$</p> <p>Триазин</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} N^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C \quad C-x \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\ \\ x \end{array}$ </div> <div style="margin: 0 10px;">или</div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} N^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C \quad C-x \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\ \\ y \end{array}$ </div> </div> | <p>Метилламин</p> |

* В последующем тексте триазиновое кольцо для краткости будем обозначать 

Продолжение табл. 1

| Торговое название красителя | Фирма и страна-производитель | Год вы-пуска | Область применения | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|--------------|---------------------|------------|--------|------------------|------|---------------------|---|
| | | | Целлюлозные волокна | | | Белковые волокна | | Полиамидные волокна | |
| | | | Крашение | | Печать | шерсть | шелк | | |
| | | | периодическое | плоскочное | | | | | |
| Процинайловые (дисперсные) | «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1958 | | | | | | | + |
| Калькобондовые | «Цианамид» (США) | 1966 | | + | + | | | | |

| | |
|---|--|
| <p>Строение активного центра красителя А</p> | <p>Химическое название активного центра</p> |
| <p>$x = -\text{Cl};$</p> <p>$x = -\text{Cl}; y = -\text{NH}_2; -\text{NHR}$ R = Алкил, Арил</p> <p>$x = \text{Cl}; y = -\text{OCH}_3$</p> <p>Два гетероцикла</p> <p>$x = -\text{Cl}; y = -\text{OCH}_3; -\text{NH}_2; -\text{SO}_3\text{H}; -\text{NHR}$ R = Алкил; Арил</p> <p>П и р и м и д и н</p>  <p>$\text{R}_1 = -\text{NH}-; \text{R}_2 = -\text{H}; -\text{Cl}; \text{R}_3 = \text{R}_4 = -\text{Cl};$</p> <p>$\text{R}_1 = -\text{NH}; \text{R}_2 = -\text{Cl}; \text{R}_3 = -\text{CH}_3; \text{R}_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$</p> <p>$\text{R}_1 = -\text{NHCO}-; \text{R}_2 = -\text{H}; \text{R}_3 = -\text{CH}_3; \text{R}_4 = -\text{Cl}$</p> | <p>Дихлортриазин- новые</p> <p>Монохлор- триазиновые</p> <p>То же</p> <p>»</p> |

Продолжение табл. 1

| Торговое название красителя | Фирма и страна-производитель | Год вы-пуска | Область применения | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------|---------------|--------|------------------|------|---------------------|
| | | | Целлюлозные волокна | | | Белковые волокна | | Полиамидные волокна |
| | | | Крашение | | | шерсть | шелк | |
| | | | периоди-ческое | плоско-вочное | Печать | | | |
| Активные Х Проционовые М | СССР «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1956 1956 | + | + | + | | | |
| Активные Т Проционовые Н | СССР «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1957 | + | + | + | | | |
| Цибакроновые | «Циба» (Швейцария) | 1957 | + | + | + | | | |
| Цибакроновые пронт | То же | 1968 | | + | + | | | |
| Проционовые супра | «Ай-Си-Ай» (Англия) | 1968 | | | + | | | |
| Дримареновые | «Сандоз» (Швейцария) | 1959 | + | + | + | | | |
| Реактоновые | «Гайги» (Швейцария) | 1959 | + | + | + | | | |
| Левафиксовые Р | «Байер» (ФРГ) | 1967 | | + | + | | | |
| Реактофилы | «Гайги» (Швейцария) | 1968 | | + | + | | | |

| Строение активного центра красителя А | Химическое название активного центра |
|---|--------------------------------------|
| <p> $R_1 = -NH-; R_2 = -Cl; R_3 = R_4 = -F$ </p> <p> Хиноксалин $x = -CO-; -SO_2-$ </p> <p> Фталазин $x = -Cl; -Br;$ $y = -CO-; -SO_2-$ </p> <p> Бензтиазол и бензоксазол $y = -Cl; -SO_3H;$ $z = -CO-; -SO_2-;$ </p> <p> Пиридазин $x = -Cl; -Br;$ $y = -CO-; -SO_2-;$ $z = -Cl; -Br;$ </p> <p> Пиридазон $x = -Cl; -Br;$ $y = -CO-; -SO_2-;$ $z = -Cl; -Br;$ </p> | |

Окончание табл. 1

| Торговое название красителя | Фирма и страна-производитель | Год выпуска | Область применения | | | | | |
|---|---|--|--|--|--------|------------------|------|------------------|
| | | | Целлюлозные волокна | | | Белковые волокна | | Подобные волокна |
| | | | Красение | | | шерсть | шелк | |
| | | | периодическое | плюсовочное | Печать | | | |
| Верофиксы Дрималаны F Дримарены R Дримарены K Левафиксы РА Левафиксы РЕ Реактолан Левафиксовые E Элиазины } Реатексы } Элиазины Реатексы Соледазолевые Примазины Р | «Байер» (ФРГ) «Сандоз» (Швейцария) То же » «Байер» (ФРГ) » «Гайги» (Швейцария) «Байер» (ФРГ) «Франкалор» (Франция) То же «Кассела» (ФРГ) БАСФ (ФРГ) | 1970 1970 1971 1971 1971 1971 1970 1961 1963 1963 1964 1964 | + + + + + + | | | | | |

Под активным центром* следует понимать часть молекулы красителя, которая содержит реакционноспособный активный атом углерода и группировки, обеспечивающие активность этого углеродного атома в реакциях с волокном за счет реакций нуклеофильного присоединения или замещения.

Все активные центры можно разделить на два типа: реагирующие, с волокном по механизму нуклеофильного замещения и по механизму нуклеофильного присоединения. К первой группе активных красителей относятся все красители с гетероциклами в качестве активных центров. Ко второй группе — красители, в которых активными центрами являются производные винильных соединений. Красители второй группы часто содержат активные центры не в активной, а в скрытой, пассивной, форме, которая превращается в активную в процессе фиксации красителя (*Status nascendi*). Примером таких красителей являются красители типа ремазолевых. Исходная, пассивная, форма сернокислого эфира β -оксиэтилсульфона в этих красителях в определенных условиях (температура, pH среды) фиксации превращается в активную винилсульфоновую форму.

Фиксация активных красителей волокном является наиболее ответственной операцией в крашении или печатании и преследует цель достижения максимальной ковалентной фиксации красителя волокном. В зависимости от природы волокнистого материала, типа активного красителя, технологической схемы процесса крашения и печатания и их аппаратного оформления фиксация красителя может протекать в очень разнообразных условиях. Однако общим для всех этих многообразных условий является гетерогенность процесса, заключающаяся в том, что краситель, первоначально находящийся во внешней фазе, доставляется в фазу волокна, где и происходит химическая реакция красителя с активными центрами волокна. Внутри волокна химическую реакцию сопровождают процессы сорбции красителя и диффузии. Гетерогенность процесса характерна для процессов крашения и печатания текстильных материалов красителями всех классов, однако только в случае активных красителей процессы массопереноса красителя из внешней фазы во внутреннюю фазу волокна заканчиваются не обратимой химической реакцией, приводящей к образованию прочной химической ковалентной связи краситель — волокно.

Если принять в качестве модели диффузии красителя в волокне общепринятую модель диффузии в порах, заполненных красильной жидкостью, то [18] схема иммобилизационной диффузии (а фиксация активных красителей волокном и является именно таковой) будет подобна представленной на рис. 2.

* Красители, производные нитрена, под это определение не попадают.

Химическая реакция между красителем и волокном является гетерогенной, для ее количественной оценки и прогнозирования результатов ее протекания целесообразно применять методы гетерогенной макроскопической химической кинетики [19]. Этими же методами целесообразно пользоваться и при количественной оценке других процессов химической технологии волокнистых материалов, для которых характерно одновременное протекание диффузионно-сорбционных явлений и химических реакций. При этом необязательно, чтобы в этих реакциях принимало участие само волокно, важно, что эти реакции идут в объеме волокна.

Например, методы гетерогенной химической кинетики могут быть применены к процессам крашения и печатания азоидными, кубовыми, сернистыми, кислотными и катионными красителями. Их начинают применять [20] для кинетической оценки процессов заключительной отделки тканей при химической модификации волокна.

Элементы гетерогенной химической кинетики применительно к оценке скорости фиксации активных красителей были впервые применены в работах Х. Самнера, К. Вестона и Т. Давсона [21—24].

Детальное рассмотрение этой проблемы с позиций гетерогенной химической кинетики было дано в работах Ф. И. Садова, Г. Е. Кричевского и И. М. Мовшовича [13, 25—35].

В этих работах признается возможность протекания гетерогенной химической реакции красителя с волокном в трех характеристических областях: диффузионной, кинетической и переходной [19].

В макроскопической гетерогенной кинетике [19] вводится четкое разделение между макроскопической и микроскопической скоростями реакции. Первая скорость — макроскопическая, или кажущаяся (наблюдаемая), зависит в той или иной степени от скорости доставки реагента к активным центрам, а вторая, микроскопическая, или истинная, характеризует скорость самого акта взаимодействия между партнерами реакции и не зависит от скорости доставки их друг к другу. В случае взаимодействия активных красителей с волокнистым материалом макроскопической, кажущейся, скоростью является наблюдаемая скорость фиксации красителя, а микроскопической — скорость взаимодействия красителя с функциональными группами волокна, с которыми краситель уже вошел в непосредственный адсорбционный контакт.



Рис. 2. Схема иммобилизационной диффузии активных красителей в волокно

Протекание фиксации, т. е. гетерогенной химической реакции в одной из трех характеристических областей, определяется соотношением скоростей доставки красителя к активным центрам волокна и реакции красителя с активными центрами волокна.

Д и ф ф у з и о н н а я о б л а с т ь протекания гетерогенной химической реакции характеризуется медленным протеканием процессов диффузии по сравнению со скоростью истинной химической реакции. В этой области скорость процесса в целом (скорость фиксации красителя) определяется главным образом скоростью самой медленной стадии, т. е. скоростью доставки диффундирующего вещества (красителя) к партнеру по реакции (активным центрам волокна).

К и н е т и ч е с к а я о б л а с т ь протекания гетерогенной химической реакции характеризуется более медленной скоростью истинной химической реакции между партнерами по сравнению со скоростью доставки их друг к другу. Естественно, что скорость процесса в целом будет в данном случае определяться скоростью истинной химической реакции.

П е р е х о д н а я о б л а с т ь характеризуется сравнимыми близкими скоростями протекания процессов диффузии и истинной химической реакции. Скорость процесса в целом в этой области в равной мере зависит от скорости диффузии и истинной химической реакции.

Независимо от метода фиксации, природы волокна и типа красителя одновременно с микроскопической химической реакцией красителя с волокном протекают диффузионные процессы массопереноса, сорбция красителя на активных центрах волокна и химическая реакция красителя с водой (гидролиз). Вместе с истинной химической реакцией красителя с волокном все эти физико-химические явления в совокупности определяют скорость и полноту процесса фиксации.

Роль перечисленных выше явлений будет сильно изменяться в зависимости от изменения многочисленных параметров крашения и печатания и прежде всего от условий фиксации (температура, рН среды, характер теплоносителя, природа среды для диффузии красителя), природы волокна (физической и химической) и красителя и т. д.

Прежде чем рассматривать в совокупности все перечисленные выше явления, составляющие фиксацию, следует остановиться детально на каждом из них в отдельности.

МАССОПЕРЕНОС КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВНЕШНЕЙ ФАЗЫ К АКТИВНЫМ ЦЕНТРАМ ВОЛОКНА

Независимо от метода крашения и печатания массоперенос, т. е. доставка молекул (или ионов) красителя к активным центрам волокнистого материала, с которыми краситель вступает в хими-

ческую реакцию, является обязательной стадией, без которой не может осуществиться фиксация активного красителя.

Выяснение механизма массопереноса для красителей других классов является также исключительно важной теоретической проблемой, от успешного решения которой зависит целый ряд практических задач. Для неактивных красителей диффузионная задача является по существу основной задачей теории и практики крашения и печатания, поскольку роль химических реакций для большинства из них не столь велика, как для активных красителей. Понятен исключительный интерес к этой проблеме со стороны многих исследователей. Из отечественных работ следует отметить исследования в области интенсификации крашения тканей из целлюлозных и синтетических волокон красителями различных классов, проводимые в ИХТИ в последние 15 лет под руководством проф. Б. Н. Мельникова [36, 37]. Из зарубежных исследований теоретического характера следует отметить фундаментальные труды И. Крэнка [38] и оригинальные работы Р. Мак Грегора и Б. Милицевича [40—43].

Вопросу диффузии активных красителей посвящено ограниченное число работ [45—64]. Это объясняется исключительной сложностью трактовки механизма диффузии красителя в волокне, к тому же одновременно с диффузией в волокне краситель вступает с ним в необратимую химическую реакцию. Эта специфика в диффузионном поведении активных красителей обуславливает и трудности экспериментального характера, так как эксперимент должен проводиться в условиях, исключающих реакцию красителя с волокном.

С другой стороны, многие исследователи, находясь под впечатлением нового для химиков-текстильщиков факта ковалентного взаимодействия активных красителей с волокном, фетишизируют роль химической реакции между красителем и волокном и оставляют без должного внимания диффузионно-сорбционные явления, сопровождающие ее.

Рассмотрим специфику доставки активных красителей к активным центрам волокна в зависимости от метода крашения или печатания.

Периодические методы крашения

При периодических методах крашения текстильных материалов активными красителями процесс, как правило, строится по двухстадийной схеме. На первой стадии крашения, когда реакция красителя с волокном не идет, происходит только массоперенос красителя из фазы раствора в фазу волокна с истощением в той или иной мере красильной ванны и почти гомогенным распределением красителя в волокне. На этой стадии процесс диффузии красителя в растворе к поверхности волокна и в самом волокне аналогичен механизму диффузии красителей других классов при периодических методах крашения, например при крашении

прямыми красителями целлюлозных волокон, кислотными—белковых и полиамидных волокон и т. д. Модель диффузии красителя в подобных условиях, основанная согласно трудам В. Г. Левича [44] на существовании пограничных гидродинамического и диффузионного слоев, подробно рассматривается в работах Мак Грегора с сотрудниками [40, 43] и в монографии Б. Н. Мельникова и П. В. Морыганова [37].

Экспериментальное определение скорости диффузии активных красителей в волокнистом материале в условиях, когда одновременно происходит реакция красителя с волокном, невозможно. Применимы следующие методы определения скорости диффузии активных красителей в волокне:

1) использование в крашении предварительно гидролизованного красителя [32, 33, 48] или его неактивного, например аминоксодержащего [22, 65], аналога и перенесение полученных результатов на диффузионные свойства активной формы;

2) использование активной формы красителя при тех значениях pH и температуре, при которых реакция красителя с волокном не идет, и экстраполирование полученных результатов на другие значения pH среды и температуры [49, 55, 57, 58].

Первый путь представляется нам более плодотворным, поскольку он позволяет получать результаты в широком диапазоне pH среды, правда, замена активной группировки в молекуле красителя на гидроксильную или аминокгруппу может изменить диффузионные свойства красителя. Второй способ не позволяет определять диффузионные константы в зависимости от pH среды, что затрудняет интерпретацию диффузионного поведения красителей в реальных условиях фиксации.

Первая информация о скорости диффузии активных красителей в целлюлозных волокнах содержалась в работах Т. Виккерстаффа [45, 46], который показал, что скорость диффузии активных красителей в целлюлозном субстрате превышает скорость диффузии прямых красителей. В табл. 2 приведены значения коэффициентов

Т а б л и ц а 2

Сродство и диффузия активных и прямых красителей
($T=30^{\circ}\text{C}$, NaCl—5 г/л; целлофановая пленка)

| Краситель | Сродство, ккал/моль | $D \cdot 10^6$, см ² /мин |
|---------------------------|------------------------|--|
| Пропионовый желтый М-Р | 4,1 | 2,4 |
| » ярко-красный М-2В | 2,5 | 25 |
| » синий М-3Г | 2,4 | 20 |
| Хризифенин G | 4,7 * | 4,1 |
| Хлорозол чисто-голубой FF | 7,5 * | 1,5 |

* Получены экстраполяцией данных при температуре 60 и 100° С.

диффузии проционовых красителей по сравнению с двумя типичными прямыми красителями [45, 46].

Подавляющая часть исследований скорости диффузии активных красителей выполнена применительно к целлюлозным субстратам.

Т. Д. Балашова и Ф. И. Садов [49, 58], изучая возможности интенсификации процесса промывки тканей, окрашенных и напечатанных активными красителями, определили скорость диффузии в целлюлозном волокне большого числа активных красителей. В табл. 3 приведены коэффициенты диффузии активных красителей в медно-аммиачном волокне, определенные методом десорбции [49, 58].

Т а б л и ц а 3

Диффузия гидролизованных проционовых, Н-проционовых и ремазолевых красителей при $T = 20^\circ \text{C}$

| Наименование красителя | $D \cdot 10^8$, см ² /мин | Наименование красителя | $D \cdot 10^8$, см ² /мин |
|------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| Проционовый желтый R | 2,2 | Проционовый алый 3G | 11,6 |
| Проционовый ярко-оранжевый G | 13,3 | Проционовый ярко-голубой H7G | 15,0 |
| Проционовый желтый 6G | 15,4 | Проционовый ярко-красный П7В | 15,1 |
| Проционовый ярко-красный 2В | 16,0 | Проционовый ярко-желтый H3G | 13,6 |
| Проционовый синий 3R | 5,8 | Проционовый черный HГ | 15,8 |
| Проционовый ярко-голубой R | 18,8 | Проционовый ярко-голубой HR | 9,3 |
| Проционовый алый G | 8,5 | Проционовый ярко-пурпурный H3G | 11,2 |
| Проционовый желтый HR | 11,0 | Проционовый красно-коричневый H4G | 15,0 |
| Проционовый ярко-красный 8G | 15,6 | Ремазолевый желтый G | 40,8 |
| Проционовый красный G | 18,5 | Ремазолевый красный В | 37,2 |
| Проционовый желтый HA | 11,0 | | |

Б. Парсон [63] приводит значения коэффициентов диффузии ряда дихлортриазиновых красителей в целлофановую пленку при температуре 20°C (табл. 4).

Фиксация активных красителей в зависимости от метода происходит в разнообразных условиях (рН среды, температура, теплоноситель, концентрация красителя, электролитов и т. д.), которые будут оказывать существенное влияние на скорость диффузии красителя в волокне.

Поскольку фиксация активных красителей волокном протекает при определенных значениях рН среды, чаще всего в щелочной среде, то очень важным является зависимость скорости диффузии красителей в волокне от рН среды.

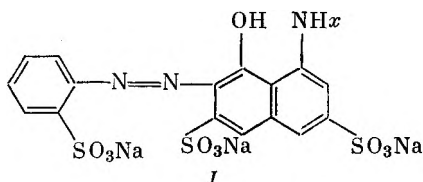
Т а б л и ц а 4

Диффузия дихлортриазиновых красителей в целлофановую пленку
при температуре 20° С
(концентрация буферного раствора 0,2N, NaCl—0,5 н; концентрация красителя 0,5 г/л)

| Проционовые МХ* красители | $D \cdot 10^8$, см ² /мин |
|---------------------------|---------------------------------------|
| Желтый 6G | 130 |
| Желтый 4G | 220 |
| Желтый R | 11 |
| Желтый 4R | 82 |
| Оранжевый G | 29 |
| Оранжевый 2R | 110 |
| Алый G | 20 |
| Красный G | 900 |
| Красный 2B | 310 |
| Красный 5B | 97 |
| Красный 8B | 71 |
| Рубиновый 3R | 71 |
| Темно-синий 3R | 2,7 |
| Синий R | 100 |
| Оливковый 3G | 6,1 |
| Серый G | 2,2 |

* МХ—обозначение дихлортриазиновых проционовых красителей, выпускаемых фирмой «Ай-Си-Ай».

В работе [22] изучено влияние pH среды на скорость диффузии двух неактивных форм активного красителя следующего строения



На рис. 3 показана зависимость от pH среды скорости диффу-

зии неактивных производных $\left(x = H \text{ и } x = -\text{Cyclopropyl-NH}_2 \right)$ краси-

теля I в целлофановую пленку. Как можно видеть, в интервале при pH = 12 ÷ 13 скорость диффузии красителя в субстрате резко возрастает, что обусловлено ионизацией целлюлозы в щелочной среде и снижением равновесной сорбции красителя [54] (рис. 4).

Однако только этим объяснить резкое изменение скорости диффузии при pH = 12 ÷ 13 невозможно, поскольку ионизация целлюлозы происходит и при более низких значениях pH: согласно

[63, а] максимальная ионизация целлюлозы наступает уже при $pH = 10,5$ (рис. 5). Возможно резкое увеличение скорости диффузии красителей при $pH > 12$ связано с набуханием целлюлозы.

На увеличение скорости диффузии трех дихлортриазиновых проционовых красителей при увеличении щелочности среды указано в работе [55] (табл. 5). Результаты получены для неактивных производных (вместо триазинового кольца — NH_2 или вместо двух атомов Cl — две группы — NH_2) красителя и экстраполированы для активных красителей.

В работах Ф. И. Садова, Г. Е. Кричевского и И. М. Мовшовича [32, 33, 48] также показано, что кажущийся коэффициент диффузии красителя проционового синего НВ в медно-аммиачное волокно резко возрастает в интервале $pH = 12 \div 13$, в то время как истинный коэффициент диффузии мало зависит от pH среды (табл. 6).

Истинный коэффициент диффузии характеризует незаторженную (неактивированную) диффузию красителя в субстрате, поэтому ионизация целлюлозы не должна оказывать на него существенного влияния (см. табл. 6).

Сложная зависимость скорости диффузии красителя в волокнах от pH среды определяется его влиянием не только на волокно, но и на краситель. В щелочной среде все способные к ионизации группы

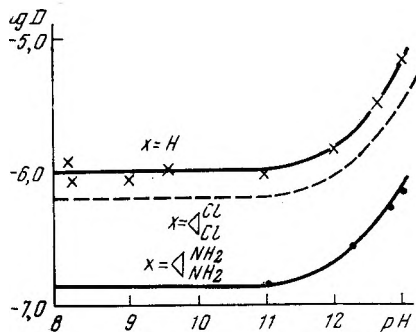


Рис. 3. Зависимость от pH среды скорости диффузии красителей типа I в целлофановую пленку

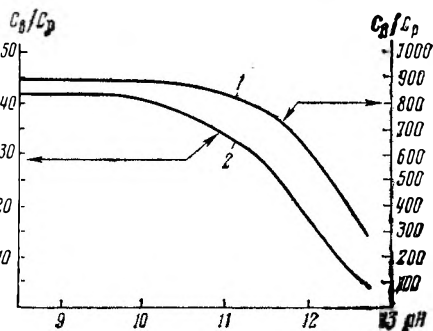


Рис. 4. Зависимость от pH среды субстантивности (C_b/C_p) двух дихлортриазиновых красителей: проционового желтого MR (1) и ярко-красного М-2В (2)

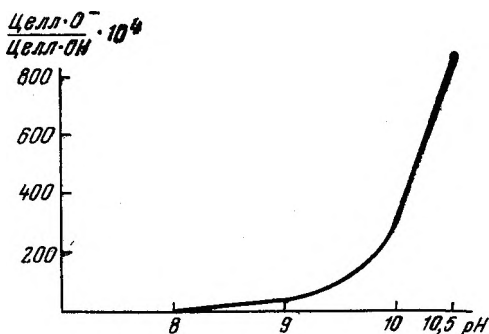


Рис. 5. Зависимость от pH среды степени ионизации целлюлозы

Таблица 5

Диффузия проционовых красителей в вязкозную пленку
($T = 20^\circ \text{C}$; $\text{NaCl} = 0,5$ н. и буферной смеси 0,2 н.)

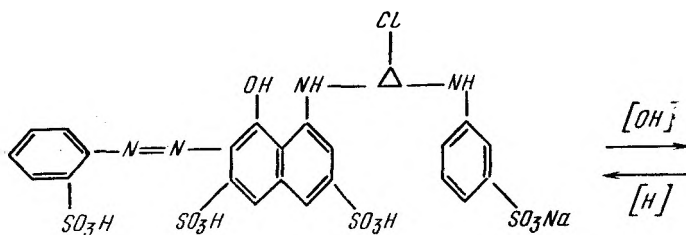
| рН | $D \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{мин}$ | | | | | | | | |
|------|--|-------------------|---------------------|--|-------------------|---------------------|--|-------------------|---------------------|
| | Ярко-красный М-2В | | | Желтый М-Р | | | Рубиновый М-В | | |
| | Концентрация красителя в растворе в г·моль/л | | | Концентрация красителя в растворе в г·моль/л | | | Концентрация красителя в растворе в г·моль/л | | |
| | $4 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 6,4 | 210 | 240 | 270 | 5,9 | 7,2 | 8,7 | 36 | 40 | 46 |
| 8,0 | 210 | 240 | 270 | 6,6 | 8,1 | 9,8 | 32 | 36 | 43 |
| 9,1 | 210 | 240 | 270 | 7,0 | 8,6 | 10 | 27 | 30 | 35 |
| 9,7 | 220 | 240 | 280 | 7,2 | 8,9 | 11 | 21 | 23 | 28 |
| 11,0 | 260 | 300 | 340 | 8,2 | 10 | 12 | 10 | 11 | 13 |
| 11,5 | 310 | 350 | 400 | 8,8 | 11 | 13 | 8,9 | 10 | 12 |
| 11,9 | 400 | 450 | 510 | 9,5 | 12 | 14 | 9,3 | 10 | 12 |
| 12,4 | 620 | 690 | 790 | 11 | 14 | 17 | 12 | 13 | 15 |
| 12,7 | 1200 | 1300 | 1500 | 13 | 17 | 20 | 16 | 18 | 21 |

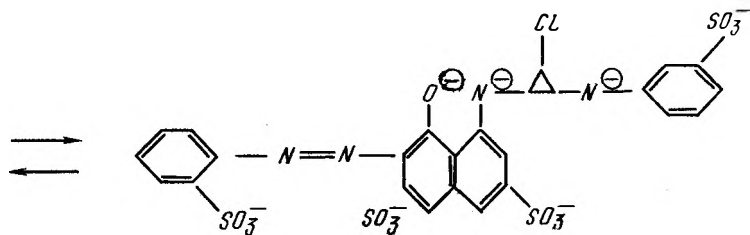
Таблица 6

Диффузия красителя проционового синего НВ в медно-аммиачное волокно
($T = 30^\circ \text{C}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50$ г/л; $C_{\text{H}} = 1$ г/л; $M = 1000:1$)

| рН | $D_{\text{каж}} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{мин}$ | $D_{\text{ист}} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{мин}$ |
|------|---|---|
| 6,5 | 3,64 | 11,1 |
| 11,0 | 3,04 | 9,2 |
| 12,0 | 2,92 | 8,7 |
| 13,0 | 7,5 | 11,4 |

в молекуле красителя проявляют эти свойства, что изменяет электрический заряд ион \bar{a} красителя и его диффузионные свойства. На примере типичного галоидтриазинового красителя с моноазохромофором схему ионизации можно представить следующим образом:





Если учесть, что ионизация сульфо-, ароматической, фенольной, гидроксильной и аминогрупп протекает в разной степени и при различных рН, т. е. они имеют различные значения рК, очевидна сложность влияния рН среды на поведение активных красителей, в том числе и на их диффузионные свойства.

Скорость диффузии находится в сложной зависимости от концентрации красителя. Об этом говорится в работах [32, 33, 48, 55, 56]. Повышение концентрации красителя в растворе может, с одной стороны, повысить скорость диффузии за счет повышения градиента концентрации, а с другой стороны — замедлить диффузию, как это показано в работе [48], за счет агрегации красителей (табл. 7).

Таблица 7

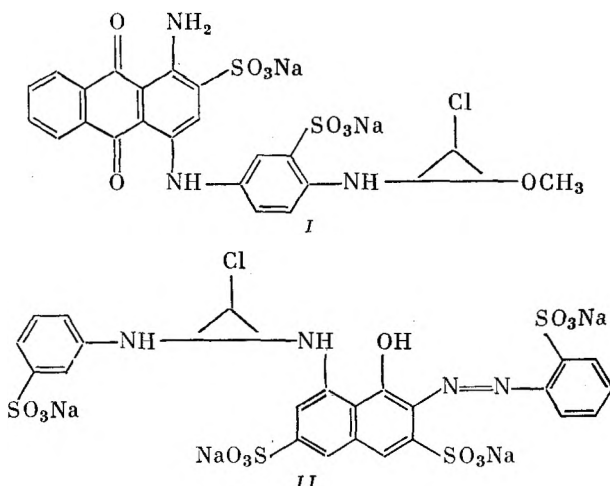
Концентрационная зависимость скорости диффузии монохлортриазиновых проционовых красителей
(NaCl = 30 г/л; M = 1000 : 1)

| Концентрация красителя, г/л | Синий НВ | | Ярко-красный НЗВ | |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| | $D_{\text{каж}} \cdot 10^8$, см ² /мин | $D_{\text{ист}} \cdot 10^8$, см ² /мин | $D_{\text{каж}} \cdot 10^8$, см ² /мин | $D_{\text{ист}} \cdot 10^8$, см ² /мин |
| 1 | 6,8 | 12,5 | 6,8 | 7,4 |
| 5 | 4,3 | 3,3 | 2,5 | 2,7 |
| 10 | 6,5 | 1,7 | 2,3 | 1,4 |
| 20 | 4,6 | 2,0 | 4,0 | 1,8 |
| 1 | 12,7 | 15,2 | 10,7 | 10,1 |
| 5 | 6,2 | 3,3 | 4,2 | 3,7 |
| 10 | 7,6 | 1,1 | 8,2 | 2,9 |

Однако другие исследователи [55, 66] обнаружили увеличение скорости диффузии дихлортриазиновых красителей с повышением их концентрации в растворе (табл. 8, 9).

Детальное изучение влияния на скорость диффузии концентрации красителя, электролита, температуры и рН среды проведено

в работах Г. Е. Кричевского и М. А. Куликовой [50, 67] на примере двух моноклортриазиновых красителей



В этих работах было убедительно показано, что поведение активных красителей в процессах крашения (реакция с волокном, гидролиз, сорбция и диффузия) существенно зависит от состояния красителей в растворе, от склонности красителей к агрегации.

Изучалась скорость диффузии активных красителей *I* и *II* в вискозное волокно сорбционным методом и в целлофановую пленку методом многослойных мембран.

Из данных табл. 10 и из рис. 6, *a* и *б* видно, что скорость диффузии красителей *I* и *II* изменяется по-разному в зависимости

Таблица 8

Диффузия триазиновых проционовых красителей в вискозную пленку
($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{NaCl}=0,5\text{н.}$; буферной смеси 0,2 н.; $\text{pH}=6,4$)

| Ярко-красный М-2В | | Желтый М-Р | | Рубиновый М-В | |
|--|--|---|--|---|--|
| Концентрация красителя в растворе $\text{г} \cdot \text{моль} / \text{л} \times 10^4$ | $D \cdot 10^6$, $\text{см}^2 / \text{мин}$ | $\text{г} \cdot \text{моль} / \text{л} \times 10^4$ | $D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 / \text{мин}$ | $\text{г} \cdot \text{моль} / \text{л} \times 10^4$ | $D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 / \text{мин}$ |
| 0,769 | 2,39 | 0,41 | 0,6 | 0,303 | 3,66 |
| 1,52 | 2,62 | 1,95 | 0,89 | 0,726 | 4,13 |
| 4,60 | 3,29 | 2,92 | 1,06 | 1,45 | 4,92 |
| 7,60 | 3,74 | 4,06 | 1,08 | 3,03 | 6,08 |
| 15,2 | 3,92 | 4,63 | 0,99 | 5,44 | 7,05 |
| 22,8 | 4,43 | 5,84 | 1,12 | 7,26 | 7,18 |
| 30,4 | 5,07 | 8,12 | 1,09 | 10,9 | 7,52 |
| — | — | 40,6 | 1,12 | 14,5 | 8,60 |

Т а б л и ц а 9

Скорость диффузии и химической реакции с волокном красителя
цибакронового шерлах 2G
(целлофановая пленка; 50 г/л NaCl, 10 г/л Na₃PO₄)

| Концентрация красителя в растворе, г/л | Температура, °C | Концентрация красителя в пленке на внешней поверхности C ₀ , г/л | D · 10 ⁻⁸ , см ² /с |
|--|-----------------|---|---|
| 0,25 | 50 | 375 | 3,5 |
| 0,50 | 50 | 485 | 5,2 |
| 1,00 | 50 | 680 | 5,0 |
| 0,25 | 60 | 285 | 9,0 |
| 0,50 | 60 | 330 | 12,0 |
| 1,00 | 60 | 430 | 14,0 |
| 0,25 | 75 | 240 | 11,0 |
| 0,50 | 75 | 320 | 16,6 |
| 0,75 | 75 | 390 | 23,00 |

от концентрации красителя. Коэффициенты диффузии красителя I в вязком волокне с увеличением концентрации во всех случаях уменьшаются, а коэффициенты диффузии красителя II в идентичных условиях увеличиваются, что подтверждается при изучении скорости диффузии этих красителей в целлофановую пленку методом многослойных мембран при крашении активной формой красителей в нейтральной среде (табл. 11).

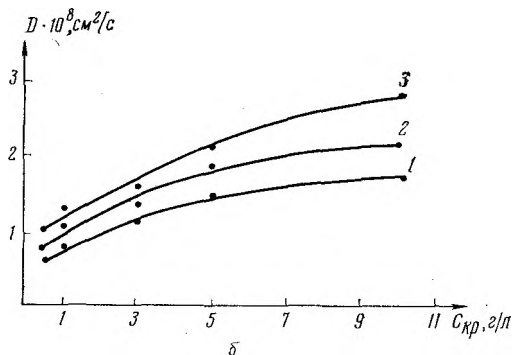
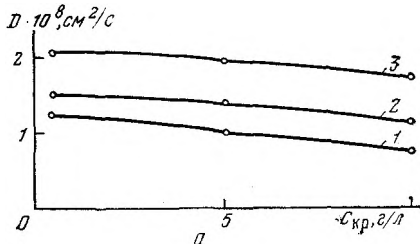


Рис. 6. Графики скорости диффузии красителей I (а) и II (б) в гидратцеллюлозное волокно (сорбционный метод) при различных концентрациях (10 г/л — 1; 30 г/л — 2; 50 г/л — 3) красителя и температуре 90° C

Такое разное поведение красителей I и II в процессах диффузии при увеличении их концентрации можно объяснить их разным состоянием в растворе (см. с. 157—160).

Краситель I проявляет значительно большую сложность к агрегации, чем краситель II.

Т а б л и ц а 10

Диффузия красителей в вискозное волокно; крашение без добавления электролита, сорбционный метод

| Концентрация красителя, г/л | Краситель I, $D \cdot 10^9$, см ² /с | | | Краситель II, $D \cdot 10^9$, см ² /с | | |
|-----------------------------|--|-------|-------|---|-------|-------|
| | 70° С | 80° С | 90° С | 70° С | 80° С | 90° С |
| 5 | 3,82 | 6,00 | 10,1 | 3,11 | 5,37 | 12,6 |
| 10 | 2,71 | 4,43 | 7,2 | 3,76 | 6,00 | 21,0 |

Т а б л и ц а 11

Диффузия красителей в целлофановую пленку; крашение активной формой красителей в нейтральной среде без добавления электролита; метод многослойных мембран

| Концентрация красителя, г/л | Краситель I, $D \cdot 10^9$, см ² /с | | | | | | Краситель II, $D \cdot 10^9$, см ² /с | | | | | |
|-----------------------------|--|------|-------------|------|-------------|------|---|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | 70° С, слой | | 80° С, слой | | 90° С, слой | | 70° С, слой | | 80° С, слой | | 90° С, слой | |
| | 2-й | 5-й | 2-й | 5-й | 2-й | 5-й | 2-й | 5-й | 2-й | 5-й | 2-й | 5-й |
| 5 | 1,30 | 1,34 | 1,80 | 6,20 | 2,02 | 8,60 | 0,192 | 0,411 | 0,271 | 0,601 | 0,32 | 0,770 |
| 10 | 0,488 | 1,08 | 0,749 | 1,44 | 1,35 | 1,91 | 0,860 | 1,20 | 0,958 | 1,34 | 1,09 | 1,83 |

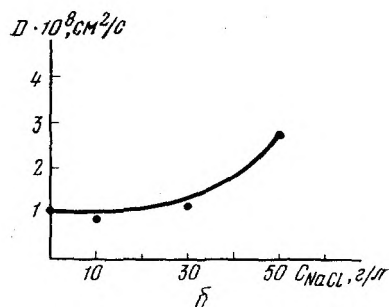
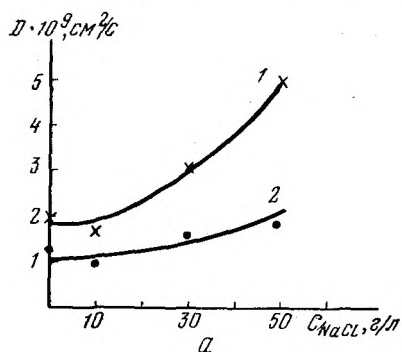


Рис. 7. Зависимость скорости диффузии красителей I (а) и II (б) от концентрации электролита (NaCl) при $T = 90^\circ \text{С}$; метод многослойных мембран, расчет сделан для второго слоя; концентрация красителя I:

1—5 г/л; 2—10 г/л

Увеличение концентрации электролита NaCl с 0 до 50 г/л для обоих красителей во всех случаях способствует росту скорости диффузии красителей в целлюлозных материалах [50] (рис. 7, а и б). Чтобы можно было сравнить результаты, полученные сорбционным способом, с результатами, полученными путем примене-

ния метода многослойных мембран [37—39], во втором случае брали коэффициенты диффузии красителей *I* и *II* во втором слое.

Увеличение скорости диффузии красителей *I* и *II* в целлюлозном материале с ростом концентрации электролита с 0 до 50 г/л объясняется повышением количества сорбированного красителя на поверхности целлюлозного материала и, следовательно, повышением концентрационного градиента в субстрате, что приводит к ускорению процесса внутренней диффузии.

Влияние температуры на скорость диффузии активных красителей в волокне должно подчиняться, как и в случае других классов красителей [71], уравнению $D_i = Ae^{-E/RT}$.

Влияние температуры на диффузию красителей *I* и *II* показано на рис. 8 и в табл. 11—13. Зависимость логарифмов коэффициентов диффузии красителей в целлюлозное волокно и в целлофановую пленку (коэффициенты диффузии рассчитаны для второго слоя) от величины обратной температуры является прямой для обоих концентраций красителей. Это позволило рассчитать энергию активации диффузии [50].

Величины энергии активации диффузии красителя *I* в температурном диапазоне 70—90° С при концентрации последнего 10 г/л выше, чем при концентрации 5 г/л (табл. 12). Это свидетельствует о возрастании трудности проникновения красителя в целлюлозный материал, обусловленной увеличением размера частиц вследствие ассоциации красителя [36, 37]. Энергия активации диффузии красителя *II* с ростом его концентрации падает, что говорит о возрастании легкости проникновения красителя *II* в целлюлозный материал (в отличие от красителя *I*).

Сорбционный метод позволяет рассчитать коэффициенты диффузии, характеризующие среднюю скорость диффузии красителя в субстрате, но не вскрывает истинную картину механизма диффузии. Большую информацию о процессе диффузии красителя в субстрате может дать техника крашения многослойных мембран, позволяющая определять распределение красителя по слоям мембраны и вскрывать истинный механизм диффузии.

Кривые распределения красителей *I* и *II* (концентрация 5 г/л, температура крашения 90° С) по слоям многослойной мембраны

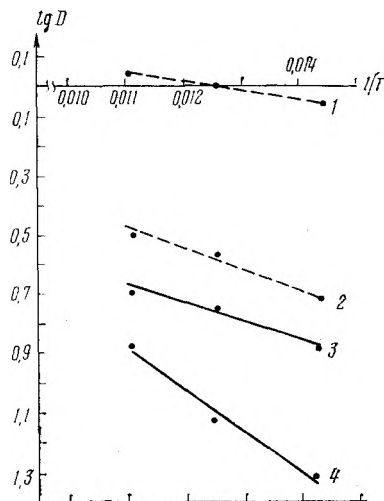


Рис. 8. Зависимость скорости диффузии красителя *I* (—) и *II* (---) от температуры:

1 и 4 — концентрация красителя 10 г/л; 2 и 3 — 5 г/л

Т а б л и ц а 12

Энергия активации диффузии красителей I и II в ккал/моль при $T = 70-90^\circ\text{C}$

| Концентрация красителей, г/л | Метод многослойных мембран (второй слой) | | Сорбционный метод | |
|------------------------------|--|--------------|-------------------|--------------|
| | краситель I | краситель II | краситель I | краситель II |
| 5 | 5,5 | 6,35 | 12,2 | 15,1 |
| 10 | 12,6 | 2,97 | 12,5 | 13,8 |

Т а б л и ц а 13

Коэффициенты диффузии красителей I и II в пятый слой целлофановой пленки

(гидролизованная форма красителей в щелочной среде; метод многослойных мембран)

| Концентрация красителей, г/л | Краситель I, $D \cdot 10^8$, см ² /с | | | Краситель II, $D \cdot 10^8$, см ² /с | | |
|------------------------------|--|-------|-------|---|-------|-------|
| | 70° C | 80° C | 90° C | 70° C | 80° C | 90° C |
| 5 | 3,42 | 8,22 | 11,6 | 1,81 | 2,9 | 3,81 |
| 10 | 1,10 | 1,47 | 1,87 | 1,27 | 1,93 | 0,34 |

в зависимости от содержания красильной ванны представлены на рис. 9 и 10 [50]. Высокое суммарное количество активного красителя, сорбируемого и фиксируемого целлофановой пленкой при крашении в щелочной среде активной формой красителя (кривая 1 на рис. 9 и 10), можно объяснить дополнительным «подсосом» (сорбцией) красителя в пленку из-за непрерывного нарушения равновесия между красителем в растворе и сорбированным на пленке, обусловленного фиксацией красителя. Быстрое снижение содержания красителей I и II в слоях по мере продвижения красителя во внутренние слои пленки объясняется фиксацией основной его части в первых слоях целлофановой пленки.

Количество фиксированного красителя (кривая 2 на рис. 9 и 10) в каждом слое составляет только определенную часть от суммарного количества красителя, проникшего в слой (примерно около половины). Это можно объяснить быстрым гидролизом красителей в щелочной среде в процессе крашения, так как крашение целлофановой пленки осуществляли одностадийным методом без предварительного крашения в нейтральной среде.

Более высокое содержание красителей в пленке при крашении гидролизovanым красителем в щелочной среде (кривая 3 на рис. 9 и 10) по сравнению с крашением активной формой красителя в нейтральной среде (кривая 4) (краситель не может реагировать

с целлюлозой в том и другом случае) объясняется, вероятно, присутствием в растворе соды, которая играет роль электролита.

На рис. 11 представлены кривые изменения коэффициентов диффузии красителей *I* и *II* по слоям целлофановой пленки при разных концентрациях красителей и разных температурах. Коэффициенты диффузии красителей в целлофане рассчитывали по данным крашения пленки в условиях, исключающих взаимодействие красителей с целлюлозой, т. е. при крашении активной формой красителей в нейтральной среде и гидролизованной формой красителей в щелочной. Как видим, во всех случаях коэффициенты

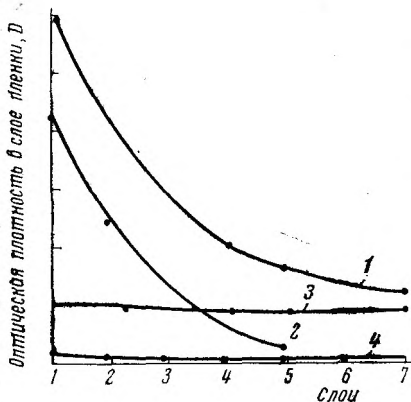


Рис. 9. Кривые концентрационного профиля красителя *I* (5 г/л, 90 °C) в многослойной целлофановой мембране (толщина одного слоя 20 мкм):

1 — крашение активной формой красителя, щелочная среда (фиксированный + сорбируемый краситель); 2 — крашение активной формой красителя, щелочная среда (фиксированный краситель); 3 — гидролизованная форма красителя, щелочная среда; 4 — активная форма красителя, нейтральная среда

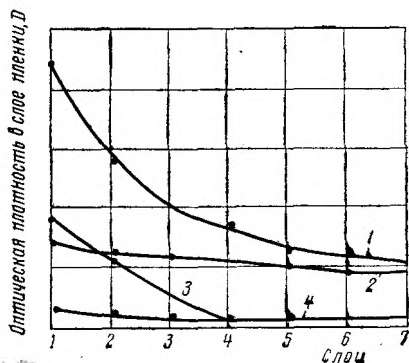


Рис. 10. Кривые концентрационного профиля красителя *II* (концентрация 5 г/л, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) в многослойной целлофановой мембране (толщина одного слоя 20 мкм) (см. далее подпись под рис. 9)

диффузии красителей *I* и *II* возрастают по мере продвижения красителей по слоям. Аналогичные результаты получены в случае диффузии красителя *I* в гидролизованной форме (щелочная среда) и в случае красителя *II* в активной и гидролизованной формах. Авторы работ [50, 67] объясняют это явление постепенным снижением концентрации красителя по мере перемещения его внутрь пленки, что обуславливает большую свободу его движения, в результате чего возрастают коэффициенты диффузии.

Из кривых, представленных на рис. 11, видно, что при крашении активной формой красителя *I* в нейтральной среде в растворе концентрации 10 г/л (кривые 1, 2, 3) скорость диффузии красителя в целлофане возрастает по слоям равномерно и одинаково для трех температур крашения (70, 80 и 90 °C). Несколько иная картина наблюдается при крашении в растворе красителя *I*

концентрации 5 г/л (кривые 4, 5, 6). При температуре крашения 80 и 90 °С происходит резкое увеличение скорости диффузии красителя по мере его продвижения внутрь пленки. Такое же явление происходит при крашении гидролизованной формой красителя I в щелочной среде.

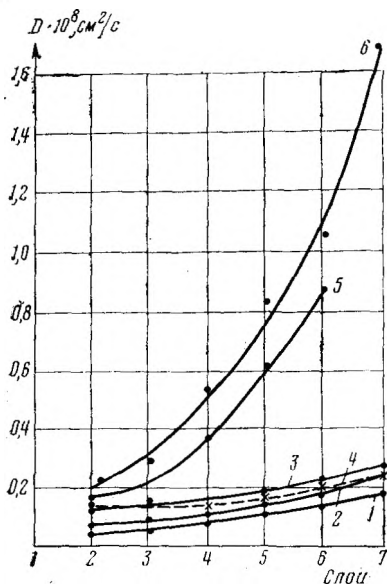


Рис. 11. Изменение коэффициента диффузии красителя I в активной форме в нейтральной среде по слоям многослойной целлофановой мембраны

при концентрации красителя: 1, 2 и 3 — 10 г/л; 4, 5 и 6 — 5 г/л;
при температуре: 1 и 4 — 70° С; 2 и 5 — 80° С; 3 и 6 — 90° С

Если представить логарифмы коэффициентов диффузии красителя I (крашение активной формой в нейтральной среде),

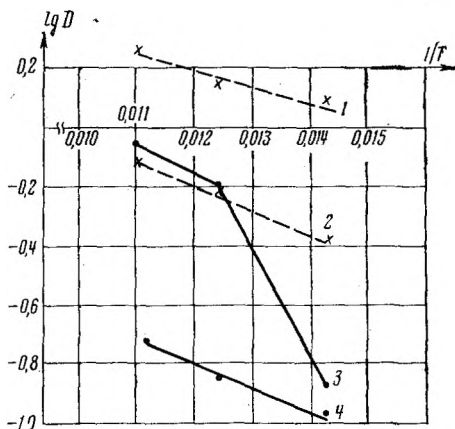


Рис. 12. Зависимость скорости диффузии активной формы в нейтральной среде красителей I (—) и II (---) от концентрации красителя (расчет по пятому слою):

1 и 4 — концентрация красителя 10 г/л;
2 и 3 — 5 г/л

рассчитанные по пятому слою пленки, при различных температурах графически в зависимости от обратной величины абсолютной температуры [50], точки, соответствующие концентрации красителя 10 г/л, лягут на прямую (прямые 1, 2, 4, рис. 12). При концентрации красителя I 5 г/л экспериментальные точки не укладываются на прямую линию, а образуют две линии с четко выраженной точкой пересечения (кривая 3, рис. 12).

Энергия активации диффузии при этой концентрации красителя I в диапазоне температур 70—80° С (38 ккал/моль) в 4,7 раза больше энергии активации диффузии этого красителя в диапазоне температур 80—90° С (8,1 ккал/моль), что свидетельствует о большей трудности проникновения красителя в пленку в низкотемпературном диапазоне вследствие большей степени агрегации красителя. Очевидно, диффузия красителей внутри субстрата зависит не от состояния красителя в растворе (состояние красителя в рас-

творе влияет только на перенос красителя к поверхности целлюлозного материала), а от состояния красителя на поверхности и в порах целлюлозного материала. В работах [37, 68] показано, что прямые красители могут находиться на текстильных материалах в форме крупных агрегатов или кристаллов. Можно предположить, что краситель *I*, образующий крупные агрегаты в растворе, образует их и на поверхности пленки сразу после погружения ее в раствор красителя. Увеличение температуры с 70 до 90 °С, вероятно, недостаточно, чтобы изменить состояние красителя *I* при его концентрации в растворе 10 г/л, поэтому зависимость логарифмов коэффициентов диффузии красителя от обратной температуры в этих условиях выражается прямой (прямая 4, рис. 12). При концентрации красителя *I* 5 г/л повышение температуры с 70 до 80 °С вызывает резкое ускорение диффузии красителя, особенно по мере продвижения его во внутренние слои (рис. 11, кривые 4, 5, 6 и рис. 12, кривая 3), когда происходит постепенное снижение концентрации красителя. Это можно объяснить значительной диспергацией красителя *I* в порах целлофановой пленки в этом интервале температур. Различное состояние в целлофановой пленке красителей *I* и *II* подтверждается зависимостью электронных спектров поглощения от концентрации этих красителей в субстрате. Краситель *I*, склонный к агрегации в растворе, характеризуется более ярко выраженным димерным пиком на спектре поглощения окрашенной пленки, чем краситель *II* (менее склонный к агрегации в растворе).

С повышением концентрации красителей в пленке агрегация их усиливается, причем для красителя *I* этот концентрационный эффект проявляется сильнее.

Такая же картина наблюдается при крашении гидролизованной формой красителя *I* в щелочной среде (см. рис. 11).

Краситель *II* менее склонный к агрегации, чем краситель *I*, не обнаруживает излома на кривых (см. рис. 12) для изучаемых концентраций красителя 5 и 10 г/л. Однако этот краситель обнаруживает различное поведение в процессе диффузии в целлофановой пленке в активной и в гидролизованной формах (см. табл. 11 и 13) в зависимости от концентрации красителя. При крашении активной формой красителя *II* в нейтральной среде скорость диффузии его в пленке возрастает с повышением концентрации красителя с 5 до 10 г/л (см. табл. 11). При крашении гидролизованной формой красителя *II* в щелочной среде с увеличением концентрации красителя скорость его диффузии падает (см. табл. 13), т. е. наблюдается то же явление, что в процессе диффузии красителя *I* в активной и в гидролизованной формах (см. табл. 11 и 13). Гидролизованная форма красителя *II* обнаруживает большую склонность к агрегации, чем его активная форма, так как уменьшение скорости диффузии красителя в текстильном материале с ростом его концентрации в растворе можно объяснить увеличением размера частиц красителя.

В работах [69, 70] показано, что агрегация активных красителей в гидролизованной форме выше, чем в активной, в растворах одинаковой концентрации.

Возможно, что появление еще одной —ОН-группы при гидролизе красителя *II* значительно увеличивает способность красителя к ассоциации, способствуя взаимодействию его с водой, так как красители могут образовывать агрегаты как путем объединения молекул красителя между собой, так и посредством молекул воды.

Скорость диффузии в целлофановую пленку красителя *I* в гидролизованной форме (см. табл. 13) больше, чем в активной форме (см. табл. 11), что можно объяснить снижением сродства к целлюлозе красителя в гидролизованной форме [32, 33].

При крашении и печатании активными красителями мочевины является одним из основных ингредиентов красильных растворов и печатных красок, поэтому интересно выяснить ее влияние на скорость диффузии красителей в волокне. В табл. 14 показано

Т а б л и ц а 14

Изменение коэффициентов диффузии красителей *I* и *II* (концентрации 10 г/л) во втором и седьмом слоях целлофановой пленки в зависимости от концентрации мочевины; среда нейтральная

| Концентрация мочевины, г/л | Краситель <i>I</i> ; $D \cdot 10^8$, см ² /с, слой | | Краситель <i>II</i> ; $D \cdot 10^8$, см ² /с, слой | |
|----------------------------|--|------|---|------|
| | 2-й | 7-й | 2-й | 7-й |
| 0 | 1,35 | 2,6 | 1,09 | 1,83 |
| 50 | 0,993 | 2,89 | 1,26 | 3,78 |
| 100 | 1,1 | 2,97 | 2,00 | 4,90 |
| 150 | 0,992 | 5,4 | 2,22 | 5,39 |

влияние концентрации мочевины на скорость диффузии красителей *I* и *II* в целлофановой пленке. Диффузия красителя *I*, рассчитанная по второму слою (метод многослойных мембран), остается постоянной (в пределах ошибки опыта) с увеличением концентрации мочевины. По мере перемещения красителя во внутренние слои пленки влияние мочевины усиливается, что особенно заметно при повышении концентрации мочевины до 150 г/л.

При использовании красителя *II* повышение концентрации мочевины одинаково способствует ускорению процесса диффузии красителя как в поверхностных, так и во внутренних слоях пленки.

Влияние мочевины на скорость диффузии красителей внутри волокна проявляется в диспергирующем действии ее на краситель во внешней среде и в волокне и во влиянии на само волокно.

При сорбционных методах расчет коэффициентов диффузии активных красителей в целлюлозные волокна производится с по-

мощью уравнения Хилла в случае диффузии в цилиндр и для постоянной концентрации красителя в красильной ванне [37]:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - 0,692(e^{-5,785Dt/r^2} + 0,190e^{-30,5Dt/r^2} + 0,0775e^{-74,9Dt/r^2} + 0,0415e^{-139Dt/r^2} + 0,0258e^{-223Dt/r^2} + \dots). \quad (1)$$

Одним из возможных, хотя и довольно неточных критериев применимости того или иного уравнения для расчета D является постоянство коэффициентов диффузии во времени, т. е. вычисленных в различных точках кинетической кривой. Данный критерий был использован в работах Г. Е. Кричевского, И. М. Мовшовича и В. И. Садова [32, 33, 48] при исследовании кинетики крашения медно-аммиачного волокна двумя монохлортриазиновыми проционовыми красителями в нейтральной среде (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Диффузия проционовых монохлортриазиновых красителей
в медно-аммиачное волокно
($C_{кр} = 1$ г/л; $NaCl = 30$ г/л; $pH = 6,5$)

| Температура, °C | Время крашения, мин | Синий НВ | Ярко-красный НЗВ |
|-----------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | $D \cdot 10^8$, см ² /мин | $D \cdot 10^8$, см ² /мин |
| 50 | 2 | 6,3 | 23,7 |
| | 5 | 5,1 | 10,9 |
| | 15 | 4,3 | 5,5 |
| | 25 | 4,5 | 3,5 |
| 60 | 2 | 10,2 | 25,8 |
| | 5 | 9,3 | 14,7 |
| | 15 | 6,3 | 7,2 |
| | 25 | 7,1 | 6,8 |
| 75 | 2 | 10,2 | 30,8 |
| | 5 | 13,7 | 17,5 |
| | 15 | 5,1 | 10,4 |
| | 25 | 4,5 | 10,7 |

Результаты, приведенные в табл. 15, показывают, что коэффициенты диффузии изученных красителей не остаются постоянными в процессе крашения. На начальной стадии крашения коэффициенты диффузии снижаются быстро, а затем значительно медленнее и становятся практически постоянными (квазистационарное состояние).

В квазистационарном состоянии форма кинетической кривой сорбции красителя не зависит от краевых условий и принимает универсальную форму [71]:

$$1 - C = Ae^{-xDt}, \quad (2)$$

где x и A — постоянные, причем величина x обратно пропорциональна квадрату линейного размера адсорбента (для волокна радиуса r) $x = 1/r^2$.

Поэтому постоянство в процессе крашения значений D в квазистационарном состоянии не может являться критерием адекватности модели, на основе которой выбираются краевые условия. С другой стороны, снижение величины D во времени на начальной стадии крашения показывает некорректность модели, лежащей в основе уравнения (1).

Большинство исследователей, определяющих коэффициенты диффузии красителей в волокне, обходят вопрос непостоянства коэффициентов диффузии во времени, не указывая, на каком участке кинетической кривой производится вычисление константы диффузии.

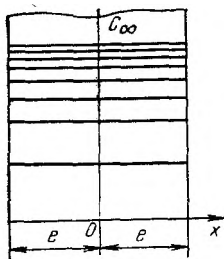


Рис. 13. Прерывная модель диффузии красителя в волокне

Г. Е. Кричевский и И. М. Мовшович предприняли попытку [72] количественного описания скорости массопереноса активных красителей из внешней фазы (раствор) в фазу волокна методом неравновесной термодинамики [73, 74] с использованием прерывной модели диффузии [73].

Предполагается, что система состоит из двух фаз: волокно и внешний раствор. Краситель внутри каждой из фаз распределен однородно, т. е. концентрация его в любой из точек внутри данной фазы одинакова, но изменяется скачком на поверхности раздела фаз, как это показано схематично на рис. 13. Подобное допущение оправдано для внешнего раствора при условии достаточной скорости перемещения его. В отношении волокна такое упрощение является далеко идущей абстракцией, сильно отличающейся от реального распределения красителя в данной фазе. Как известно [37, 42, 73], в процессе крашения из ванн постоянной концентрации распределение красителя в волокне изменяется во времени и в пространстве, как это схематично показано на рис. 14 (непрерывная модель). Соответствующее изменение концентрации в различных точках волокна специфично для отдельных красителей и в большинстве случаев не следует гауссовскому распределению, характерному для диффузии по закону Фика при постоянной концентрации красителя на поверхности раздела фаз [32, 33, 73, 74]. Причиной успешного применения уравнения диффузии с постоянными краевыми условиями для описания кинетики крашения является малая чувствительность скорости межфазного переноса красителя к изменениям пространственного распределения красителя внутри фазы волокна [32, 33].

Можно сделать вывод, что различие между дискретным распределением концентрации (прерывная модель) и истинным распределением красителя (непрерывная модель) не имеет существенного

значения для скорости массопереноса красителя из внешнего раствора в волокно, что было показано в работах Р. Мак Грегора [40—43].

Применение диффузионных уравнений для описания массопереноса красителя в волокно связано с серьезными трудностями из-за отсутствия достоверной информации о точном виде краевых условий на поверхности раздела волокно — внешний раствор.

Применение методов неравновесной термодинамики позволяет избежать подобных затруднений и ограничиться самыми общими предположениями о структуре красильной системы. Первые успешные попытки использовать неравновесную термодинамику для количественной оценки скорости крашения в рамках прерывной и непрерывной модели принадлежат Р. Мак Грегору и Б. Милицевичу [73, 74].

Было показано [32], что наличие в красильной системе высокой концентрации электролита, характерное для активных красителей, позволяет с достаточной точностью рассматривать перенос активного красителя (подобно переносу неэлектролита), пренебрегая электрическими факторами.

Поток массопереноса активного красителя из внешнего раствора в фазу волокна на основании принципа линейности [73] (одного из основных законов неравновесной термодинамики) равен [32, 33]

$$I = \frac{L}{T} \Delta\mu. \quad (3)$$

В соответствии со сделанным предположением краситель в обеих фазах рассматривается как неэлектролит.

Уравнение (3) преобразуется к более удобной для дальнейшего форме [32, 33]

$$V_b \frac{dC_b}{dt} = LR \ln \frac{C_r}{KC_p}. \quad (4)$$

Введем следующие безразмерные обозначения:

$C = C_b / C_b^\infty$ — отношение концентрации красителя в фазе волокна в данный момент к равновесной концентрации;

$a = V_p / V_b$ — отношение объемов раствора и волокна — объемный модуль ванны;

$\Phi = LR / C_b^\infty V_b$ — приведенный кинетический коэффициент, который в дальнейшем будем называть просто кинетическим коэффициентом.

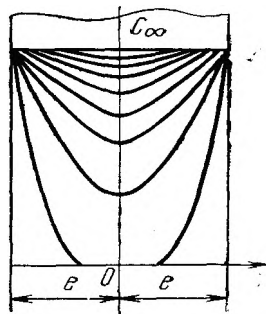


Рис. 14. Непрерывная модель диффузии красителя в волокне

Тогда уравнение (7) переходит в

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \ln \left[\frac{C}{\frac{K}{a}(1-C) + 1} \right]. \quad (5)$$

Активные красители имеют низкое сродство к целлюлозным волокнам, и коэффициенты субстантивности для них невелики. Для ванн постоянной концентрации, т. е. большого модуля, $a \rightarrow \infty$, поэтому $k/a \rightarrow 0$ и уравнение (5) значительно упрощается, принимая вид

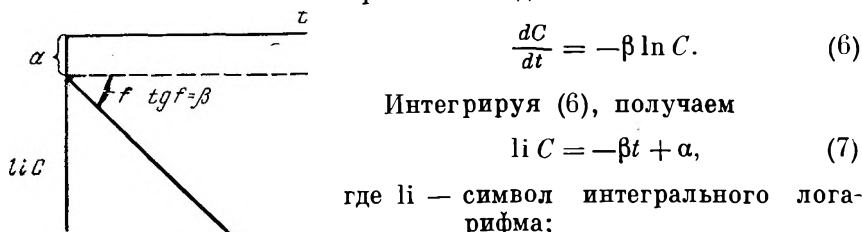


Рис. 15. Графическое решение уравнения (10)

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \ln C. \quad (6)$$

Интегрируя (6), получаем

$$\text{li } C = -\beta t + \alpha, \quad (7)$$

где li — символ интегрального логарифма;

α — постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий.

Уравнение подобного характера было ранее предложено в работе [73].

Величины β и α можно найти графически, откладывая по оси абсцисс время t , а по оси ординат — интегральный логарифм $\text{li } C$.

График, соответствующий уравнению (10), является прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный α , причем тангенс угла наклона равен β (рис. 15).

Прежде чем использовать уравнение (10) для обработки экспериментальных данных, необходимо проверить корректность прерывной модели рассматриваемой системы. Ранее отмечалось, что основным допущением, лежащим в основе прерывного моделирования красильной системы, является предположение об однородном распределении красителя в обеих фазах — растворе и волокне, причем для раствора данное предположение можно всегда считать выполненным. Условием, определяющим однородность распределения красителя в фазе волокна, является достаточно высокая скорость массопереноса красителя в волокно, что характерно для класса активных красителей.

Активные красители отличаются исключительно высокой скоростью диффузии в целлюлозных волокнах в различных способах крашения и печатания, как это будет показано ниже, что также позволяет принимать для них прерывную диффузионную модель.

В периодических методах крашения целлюлозных волокон активными красителями равновесие достигается не за часы, как при прямых и кубовых [71] красителях, а за минуты [32, 33].

С точки зрения физической сущности и процесса крашения непрерывная диффузионная модель (см. рис. 13) и для активных

красителей остается более близкой к реальной действительности. Однако преимуществом прерывной модели является простота ее математического описания [32, 33, 73].

В наиболее распространенных двухстадийных периодических методах крашения активными красителями на первой стадии крашения достигается равновесие или состояние, близкое к равновесию. Следовательно, и в этом случае вполне оправдано применение прерывной диффузионной модели.

На рис. 16 представлены кинетические кривые сорбции активного красителя проционового синего НВ в координатах $\lg C$ от t .

Линейная зависимость в координатах $\lg C$ от t указывает на корректность выведенного [32, 33] уравнения (7) на основе прерывной диффузионной модели.

В табл. 16 приведены значения коэффициентов β и α для различных условий крашения медно-аммиачного волокна моноклортриазиновыми красителями.

Сравнение уравнений (7) и (2) показывает, что в квазистационарном состоянии коэффициенты диффузии D и кинетические коэффициенты β связаны соотношением:

$$D = \frac{\beta}{x}. \quad (8)$$

Таблица 16

β , α и D для активных проционовых красителей синего НВ и ярко-красного НЗВ
(NaCl = 30 г/л; pH = 6,5; M = 1000:1)

| Концентрация красителя в ванне C_0 , г/л | Т, °С | Синий НВ | | | Ярко-красный НЗВ | | |
|--|-------|--|----------|---------------------------------------|--|----------|---------------------------------------|
| | | $\beta \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | α | $D \cdot 10^8$, см ² /мин | $\beta \cdot 10^2$, мин ⁻² | α | $D \cdot 10^8$, см ² /мин |
| 1 | 50 | 8,25 | -0,18 | 4,5 | 6,67 | -0,93 | 3,6 |
| 1 | 60 | 12,5 | -0,18 | 6,8 | 12,5 | -1 | 6,8 |
| 5 | 60 | 7,82 | -0,3 | 4,8 | 4,55 | -0,29 | 2,5 |
| 10 | 60 | 6,5 | -1,34 | 2,6 | 4,3 | -0,6 | 2,3 |
| 20 | 60 | 8,5 | -1,0 | 4,6 | 7,25 | -0,98 | 4,0 |
| 1 | 75 | 23,3 | -0,18 | 12,7 | 20 | -1 | 10,7 |
| 5 | 75 | 11,4 | -1,24 | 6,2 | 7,5 | -0,2 | 4,1 |
| 10 | 75 | 4,3 | -1,62 | 2,3 | 15 | -0,74 | 8,12 |

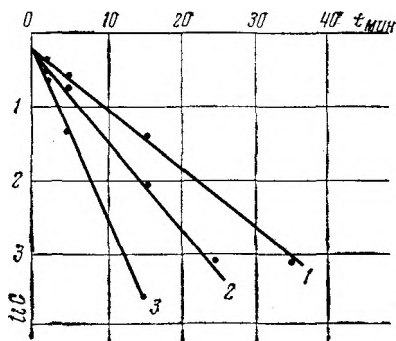


Рис. 16. Кинетические кривые сорбции красителя проционового синего НВ; $C_{кр}$ — 1 г/л; NaCl — 30 г/л; 1—50° С; 2—60° С; 3—75° С

Поскольку для волокна $x = 1/a^2$, уравнение (8) примет вид

$$D = \beta \nu a^2, \quad (9)$$

где ν — числовой коэффициент, определяемый параметрами кра-
сильной системы.

Значение ν находят сравнением величин D , рассчитанных из решения уравнения диффузии в квазистационарном состоянии, и величин β .

При составлении табл. 16 были использованы значения ν и r^2 , соответственно равные 0,26 и $2,1 \cdot 10^{-6}$ см².

Сопоставление значений коэффициентов диффузий D , приведенных в табл. 16, вычисленных через уравнение (10), и значений D в квазистационарном состоянии процесса крашения (табл. 16), рассчитанных по уравнению Хилла (4), показывает хорошее совпадение тех и других величин, из него следует правомерность использования уравнений (7) и (4). Необходимо подчеркнуть, что метод, использующий уравнение (7), позволяет описать всю кинетическую кривую, а уравнение Хилла применимо лишь на квазистационарном участке кинетической кривой.

Коэффициент α характеризует начальные количества красителя, которые, как известно [32, 33, 37, 71], сорбируются поверхностью волокна практически мгновенно. Значения α определяются сорбционными свойствами красителя по отношению к волокну, а также состоянием красителя в растворе.

До сих пор рассматривалась диффузия красителя в волокне на первой стадии крашения, когда диффузию не сопровождает и не осложняет химическая реакция красителя с активными центрами волокна. На второй стадии периодического крашения, когда с помощью рН среды создаются условия для реакции красителя с активными центрами волокна, краситель, находящийся с ними в непосредственном контакте, в стерически благоприятном положении вступает в химическую реакцию с волокном. Однако и на этой стадии крашения диффузия красителя из фазы раствора к поверхности волокна и внутри него не прекращается. Динамическое равновесие, достигнутое на первой стадии крашения, нарушается ковалентной фиксацией красителя волокном, и происходит дополнительная сорбция («подсос») [13] красителя из ванны в волокно. До тех пор, пока в красильной системе имеется краситель в активной форме и доступные свободные активные центры в волокне, будет происходить постоянное нарушение и восстановление равновесия между красителем, сорбированным волокном и находящимся во внешней фазе. Сорбция дополнительного количества красителя из ванны на второй стадии крашения может быть достаточно большой, достигая 30—40% от общего истощения ванны. С практической точки зрения целесообразно способствовать большему «подсосу» на второй стадии крашения, так как это повышает эффективность использования красителя. На рис. 17 для примера показаны кинетические кривые сорбции и ковалент-

ной фиксации активных красителей на первой и второй стадиях периодического крашения [101].

Таким образом, на второй стадии крашения массоперенос красителя продолжает играть важную роль в общем процессе фиксации, однако на этой стадии диффузия красителя осложняется химическими реакциями красителя с волокном, а также гидролизом красителя в ванне и в волокне. Поэтому общее диффузионное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right), \quad (10)$$

описывающее массоперенос красителя из ванны в волокно на первой стадии, осложняется членом уравнения, соответствующим химической реакции красителя с волокном

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - f(c). \quad (11)$$

Весь краситель, реагирующий на второй стадии крашения с волокном, условно можно разделить на две фракции: первая, основная, фракция красителя доставляется к активным центрам волокна на первой стадии крашения; при изменении pH среды или температуры на второй стадии крашения молекулы красителя этой фракции начинают реагировать с активными центрами волокна со скоростью, соответствующей скорости истинной химической реакции, согласно уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K [Kp] [AC]. \quad (12)$$

Для данной фракции красителя кинетика фиксации будет мало отличаться от кинетики гомогенных жидкофазных реакций и не будет зависеть от скорости доставки красителя к активным центрам волокна. Можно считать, что эта фракция красителя реагирует с волокном со скоростью, близкой к скорости истинной химической реакции красителя с функциональными группами волокна. Напротив, вторая фракция красителя, меньшая первой, фиксируется со скоростью, зависящей от скорости массопереноса красителя, и скорость фиксации красителя этой фракции описывается уравнением (11). Предлагаемая модель подтверждается результатами кинетических исследований, проведенных с активными красителями различных групп на волокнах различной природы. Именно существование двух фракций красителя

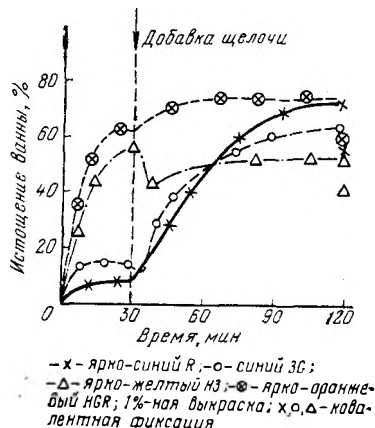
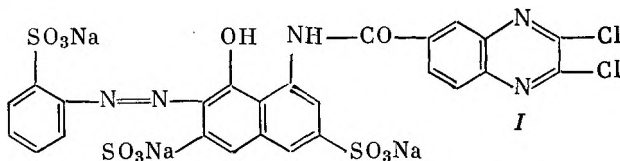


Рис. 17. Кинетика истощения красильной ванны в нейтральной и щелочной среде в периодическом крашении хлопка продионовыми красителями; $M = 30 : 1$; концентрация $\text{NaCl} = 30$ г/л; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10$ г/л

обуславливает резкое снижение скорости фиксации красителя в периодических методах крашения на второй стадии с увеличением времени крашения.

В. Бекманн и Д. Хильденбранд [76], изучая кинетику фиксации активного дихлоиноксалинового красителя строения



в периодическом крашении ($M = 20 : 1$) хлопка, установили, что условные константы скорости реакции красителя с волокном, рассчитанные по формуле

$D \cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{мин}$

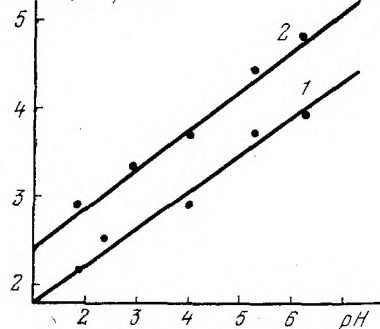


Рис. 18. Зависимость скорости диффузии в шерстяном волокне пропорционального ярко-красного НЗВ в неактивной амино (1) и гидролизованной (2) формах

$$K = \frac{\Delta\Phi}{\Delta t C_{\text{акт}}}, \quad (13)$$

снижаются во времени (табл. 17).

В формуле (13) $\Delta\Phi$ — прирост фиксации за отрезок времени Δt ; $C_{\text{акт}}$ — концентрация субстантивно связанного красителя в активной форме.

Для ряда случаев подчинение кинетики фиксации активных красителей волокном уравнению первого порядка соблюдается только на начальном участке кинетической кривой, а затем порядок реакции усложняется [77]. Кроме того, первый порядок соблюдается только для первой фракции

красителя, а для второй фракции, которая реагирует с волокном только в результате доставки (за счет диффузии) к активным центрам волокна, первый порядок реакции нарушается.

Систематических исследований диффузии активных красителей в крашении белковых и полиамидных волокон практически нет. Имеются работы [14, 62, 65, 79], посвященные отдельным вопросам. Так, Шоре [65] изучил скорость диффузии красителя пропорционального ярко-красного НЗBS в активной и неактивной формах в шерстяное волокно в зависимости от pH и концентрации красителя. В работе использовались гидроксильная и аминоформа красителя. Для расчета коэффициента диффузии применялось уравнение Хилла (4). По Шоре, диффузия гидроксильной и аминоксильной форм красителя линейно возрастает с увеличением pH (рис. 18), что обусловлено снижением сродства красителя к волокну с повышением щелочности среды. Коэффициенты диффузии

Таблица 17

Изменение во времени относительной скорости
реакции красителя I с хлопком

| Δt мин | K мин ⁻¹ | Δt мин | K мин ⁻¹ |
|--|-----------------------|--|-----------------------|
| 2%-ная выкраска; $pH = 10,0$, $T = 40^\circ C$ | | 2%-ная выкраска; $pH = 11,0$, $T = 40^\circ C$ | |
| 0—10 | 0,096 | 0—5 | 0,373 |
| 10—20 | 0,062 | 5—10 | 0,213 |
| 20—40 | 0,052 | 10—20 | 0,213 |
| 40—60 | 0,050 | 20—30 | 0,166 |
| | | 30—40 | 0,137 |
| 2%-ная выкраска; $pH = 10,0$, $T = 24^\circ C$ | | 1%-ная выкраска; $pH = 10,0$, $T = 40^\circ C$ | |
| 0—30 | 0,014 | 0—10 | 0,10 |
| 30—60 | 0,011 | 10—20 | 0,076 |
| 60—120 | 0,011 | 20—40 | 0,069 |
| 120—240 | 0,0068 | 40—60 | 0,063 |
| 4%-ная выкраска; $pH = 10,0$, $T = 40^\circ C$ | | 2%-ная выкраска; $pH = 10,0$, $T = 40^\circ C$ | |
| 0—10 | 0,055 | 0—10 | 0,043 |
| 10—20 | 0,049 | 10—20 | 0,024 |
| 20—30 | 0,046 | 20—30 | 0,021 |
| 30—40 | 0,038 | 30—40 | 0,016 |
| 40—60 | 0,033 | 40—50 | 0,017 |
| | | 50—60 | 0,015 |

гидролизованной и активной форм красителя имеют близкие значения в широком интервале pH.

Несколько работ [90, 91, 106, 107] посвящено применению органических растворителей как среды для крашения активными красителями, в которой практически исключается побочная реакция гидролиза красителей [90].

В работах [90, 91] проведено сравнительное изучение скорости диффузии дисперсных активных красителей в полиамидный субстрат методом многослойных мембран (табл. 18).

Как видно из табл. 18, скорость диффузии красителей в полиамидный субстрат в водной среде выше, чем в среде перхлорэтилена, что связано с меньшим набуханием субстрата в неполярном органическом растворителе [90]. Добавка полярного растворителя ДМФ, который способствует набуханию полиамидного субстрата,

Т а б л и ц а 18

Коэффициенты диффузии D , $\text{см}^2/\text{с}^{-1}$, дисперсных активных красителей
в полиамидную пленку
(концентрация красителя 5 г/л)

| Краситель | Условия крашения | | |
|--------------------|---|--|--|
| | Среда — вода $\text{pH} = 10,5$; $T = 100^\circ\text{C}$ | Среда — пер- хлорэтилен; $T = 121^\circ\text{C}$ | Среда — пер- хлорэтилен + +ДМФ 100 г/л; $T = 121^\circ\text{C}$ |
| Активный желтый П | $15,12 \cdot 10^{-9}$ | $9,56 \cdot 10^{-10}$ | $31,90 \cdot 10^{-10}$ |
| Активный алый П | $8,78 \cdot 10^{-9}$ | $8,70 \cdot 10^{-10}$ | $21,9 \cdot 10^{-10}$ |
| Активный красный П | $10,12 \cdot 10^{-9}$ | $14,8 \cdot 10^{-10}$ | $37 \cdot 10^{-10}$ |

ускоряет диффузию красителя. Результаты, полученные в экспериментах с многослойными мембранами, хорошо согласуются с данными по поперечным срезам волокна [90, 91].

Плюсовочные методы крашения

Плюсовочные методы крашения активными красителями можно разделить на одно- и двухванные. При однованных способах краситель и щелочной агент совмещают в одной ванне. При двухванных — щелочной агент не вводят в нейтральный красильный плюсовочный раствор, а плюсуют ткань щелочным раствором во второй плюсовке. Однованные плюсовочные методы могут быть полунепрерывными (плюсовочно-накатный и плюсовочно-роликовый) или непрерывными (плюсовочно-запарной, плюсовочно-бикарбонатный, плюсовочно-термофиксационный). При плюсовочных методах крашения диффузия протекает и заканчивается в основном на стадии фиксации красителя, которая в зависимости от метода крашения по-разному аппаратурно и технологически оформляется. Так при полунепрерывных плюсовочно-накатном и плюсовочно-роликовом способах диффузия красителя из внутреннего раствора волокна непосредственно в волокно продолжается довольно долго (2—24 ч), в то время как при плюсовочно-запарном и плюсовочно-термофиксационном способах только 2—0,5 мин.

Однако несмотря на такое сильное различие в условиях фиксации, кинетика массопереноса красителя во всех случаях описывается общим уравнением (11) [33].

На стадии плюсования происходит диффузия красителя в волокно и некоторое, хотя и не полностью гомогенное (1-я стадия), распределение его в толще волокна. При этом химическая реакция красителя с волокном не идет.

В работе Н. П. Богомоловой, Г. Е. Кричевского и А. Я. Танвеля [77, 80] на многослойной целлофановой мембране (модель текстильного материала) показано проникание в слои мембраны

активного монохлортриазинового красителя на стадии плюсования, сушки и термообработки (горячий воздух или пар) (рис. 19, а и б).

Как можно видеть из концентрационных профилей, представленных на рис. 19, а и б, каждая из этих стадий непрерывного процесса крашения вносит свой вклад в диффузию красителя в субстрат.

Детальное изучение диффузии четырех монохлортриазиновых красителей при малом модуле ($M = 2$), моделирующем плюсовочное крашение, проведено в работах [81, 82], где исследовано влияние на диффузию концентрации красителя, электролита и мочевины, температуры и длительности крашения. Для сравнения [81, 82] изучена диффузия при малом ($M = 2$) и большом ($M = 1000$) модуле. В первом случае расчет коэффициента диффузии производили по уравнению Крэнка для ванн переменного состава, во втором — по уравнению Хилла для ванн постоянного состава [71].

В табл. 19 показана зависимость коэффициентов диффузии красителей в вязкое штапельное волокно от концентрации красителя в красильной ванне. Как можно видеть, коэффициенты диффузии не остаются постоянными при изменении степени истощения красильной ванны, т. е. они изменяются во времени.

Как при малом, так и при большом модуле крашения коэффициенты диффузии снижаются в процессе крашения, что отмечалось ранее для крашения с большим модулем и обусловлено нестационарностью диффузии в обоих случаях.

При малом модуле с ростом концентрации красителя в ванне от 1 до 10 г/л коэффициенты диффузии возрастают и остаются

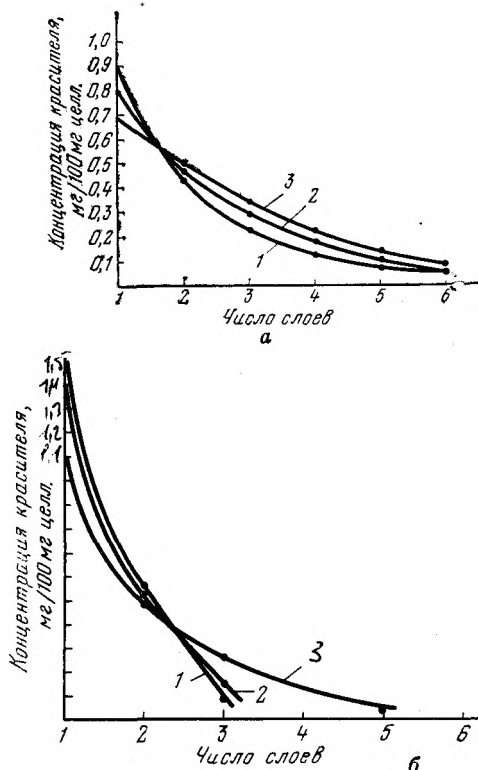


Рис. 19. Распределение монохлортриазинового процианового ярко-красного НЗВ красителя в многослойной целлофановой мембране в условиях, имитирующих непрерывные плюсовочные методы крашения:

а — в присутствии мочевины; б — в отсутствие мочевины; 1 — после плюсования и сушки ($T = 120^\circ \text{C}$); 2 — после плюсования, сушки и термообработки ($T = 150^\circ \text{C}$); 3 — после плюсования, сушки и запаривания

Диффузия в волокне четырех монохлортриазиновых красителей при крашении вязкого штапельного волокна $D \cdot 10^8$, см²/мин

| Концентрация красителя в ванне, г/л | Остазин ярко-желтый Н5Г, истощение ванны, % | | Остазин ярко-красный НЗВ, истощение ванны, % | | Остазин ярко-синий НВР, истощение ванны, % | | Процион ярко-красный НЗВН, истощение ванны, % | |
|-------------------------------------|---|----|--|----|--|----|---|----|
| | 70 | 90 | 70 | 90 | 70 | 90 | 70 | 90 |

М о д у л ь $M = 2$

| | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 1 | 2,5 | 2,5 | 3,9 | 4,5 | — | — | 6,8 | 10,1 |
| 5 | 11,8 | 9,0 | 11,6 | 6,6 | 7,3 | 6,0 | 16,1 | 7,4 |
| 10 | 14,3 | 10,0 | 21,0 | 9,2 | 10,8 | 8,2 | 2,5 | 19,9 |
| 20 | 16,0 | 12,0 | 23,8 | 12,0 | 8,9 | 7,4 | — | — |
| 40 | 16,9 | 12,0 | 20,2 | 11,1 | — | — | — | — |

М о д у л ь $M = 1000$

| | | | | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| 1 | 5,8 | 4,4 | 2,1 | 1,5 | 3,8 | 2,0 | 8,2 | 3,7 |
| 5 | 7,7 | 3,8 | 2,7 | 1,2 | 11,5 | 2,6 | 7,2 | 4,9 |
| 10 | 8,6 | 2,1 | 2,9 | 1,1 | 7,7 | 2,4 | 7,6 | 3,5 |
| 20 | 8,6 | 1,6 | 2,5 | 0,4 | 7,2 | 2,2 | 7,7 | 2,6 |

постоянными при дальнейшем повышении концентрации красителя. При большом модуле концентрационная зависимость коэффициентов диффузии еще более сложная. Для одних красителей с ростом концентрации красителя коэффициенты диффузии снижаются, для других — влияние концентрации красителя на скорость диффузии четко не проявляется. Вероятно, в случае большого модуля в большей степени проявляется влияние на скорость диффузии фактора агрегации красителя, а в случае малого модуля — изменение градиента концентрации красителя.

Из данных табл. 19 также следует, что уменьшение модуля приводит к повышению скорости диффузии красителя. Авторы [81, 82] объясняют подобное влияние модуля на скорость диффузии большим истощением красильной ванны при малом модуле, однако данные табл. 19 показывают, что в случае малого модуля коэффициенты диффузии выше, чем при большом модуле и одинаковом истощении красильной ванны.

В работе [81] показано также влияние концентрации электролита и добавки мочевины на скорость диффузии двух монохлортриазиновых красителей при малом ($M = 2$) модуле крашения. Результаты этого исследования представлены в табл. 20.

Из табл. 20 следует, что при малом модуле крашения введение в красильный раствор мочевины и уменьшение концентрации электролита ускоряют диффузию красителя в волокно.

Результаты изучения [81] влияния температуры красильной ванны на скорость диффузии красителей в волокне при малом модуле приведены в табл. 21.

Т а б л и ц а 20

Диффузия двух активных красителей в вязкое штапельное волокно
($M=2$, истощение ванны 70%)

| Краситель | NaCl—50 г/л | | NaCl—15 г/л | | NaCl—15 г/л, мочевина — 100 г/л | | Без добавок | |
|-----------------------------|-------------|------|-------------|------|---------------------------------------|------|-------------|------|
| | 5 * | 40 * | 5 * | 40 * | 5 * | 40 * | 5 * | 40 * |
| Остазин ярко-желтый Н5G | 11,8 | 16,9 | 18,2 | 41,9 | 55,2 | 143 | — | — |
| Остазин ярко-красный Н3В | 11,6 | 20,2 | 38,4 | 34,0 | 61,2 | 58,5 | 134 | — |

* Концентрация красителя в ванне, г/л.

Т а б л и ц а 21

Диффузия четырех монохлортриазиновых красителей
в вязкое штапельное волокно

($C_{кр}=10$ г/л; истощение ванны 70%; $M=2$; $D \cdot 10^8$, см²/мин)

| Темпера- тура, °C | Остазин ярко- желтый Н5G | Остазин ярко- красный Н3В | Остазин ярко- синий НВР | Пропион ярко- красный Н3ВН |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 40 | 0,22 | 1,69 | 0,44 | 0,95 |
| 60 | 2,6 | 7,8 | 0,8 | 9,8 |
| 70 | 6,8 | 13,8 | 6,0 | 16,6 |
| 80 | 14,3 | 21,0 | 10,8 | 25,0 |

Сравнение зависимости скорости диффузии красителей от температуры при малом и большом модуле показало [81], что в первом случае происходит изменение энергии активации диффузии в интервале температур 60—80 °C, что иллюстрируется данными табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Энергия активации диффузии E , ккал/моль четырех
монохлортриазиновых красителей в зависимости от модуля крашения

| Температу- ра, °C | Остазин ярко- желтый Н5G | Остазин ярко- красный Н3В | Остазин ярко- синий НВР | Пропион ярко- красный Н3ВН |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|

М о д у л ь $M=2$

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| 40—60 | 25,4 | 16,4 | 19,4 | 18,3 |
| 60—80 | 19,9 | 11,5 | 15,6 | 11,0 |

М о д у л ь $M=1000$

| | | | | |
|-------|------|-----|---|------|
| 40—60 | 16,6 | 7,9 | — | 16,1 |
| 60—80 | 17,2 | 8,1 | — | 15,4 |

Из табл. 19 и 22 следует, что диффузия красителей при малом модуле $M = 2$, имитирующем плюсовочные методы крашения, протекает значительно быстрее, чем при большом модуле. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [83, 84], показавших что равновесие в крашении активными красителями при малом модуле достигается очень быстро (в пределах 1 мин). Для других классов красителей аналогичные зависимости были получены в работах М. В. Корчагина с Б. М. Виленской [85] и в работе Килби [86].

Механизм диффузии красителей при двухванных плюсовочных методах крашения напоминает механизм диффузии при периодических двухстадийных методах крашения. На первой стадии первого плюсования нейтральным раствором красителя и в последующей сушке происходит, как и в случае однованного способа, некоторое распределение красителя по толщине волокна. После второго плюсования эта часть красителя начинает реагировать с волокном и одновременно продолжается диффузия красителя во внутреннем объеме волокна, поскольку возникает градиент концентрации вследствие неполного прокраса волокна на первой стадии крашения. Одновременно с этим происходит и химическая реакция красителя с волокном.

Первая фракция красителя на второй стадии крашения реагирует с волокном быстрее, чем вторая фракция, которой приходится пройти определенный диффузионный путь в плотной структуре волокна, прежде чем она достигнет доступных и свободных активных центров волокна.

Подтверждением этой «двухфракционной» модели может служить резкое снижение скорости взаимодействия красителей с волокном во времени.

Печатание тканей активными красителями

Печатание тканей активными красителями производят по одно- или двухстадийному способу. В первом случае щелочной агент вводят в печатную краску, во втором случае напечатанную нейтральной печатной краской ткань плюсуют перед запариванием щелочным раствором. Одностадийный способ печатания напоминает по механизму фиксации плюсовочный однованный непрерывный способ крашения, а двухстадийный способ печатания — двухванный непрерывный плюсовочный.

Специфика механизма диффузии и фиксации активных красителей при печатании главным образом определяется различием в составе печатной краски и красильного раствора: в печатной краске есть загуститель, а в красильном растворе его нет. Наличие загустителя, как правило полимерного, в составе печатной краски приводит после сушки к образованию пленки загустителя на той поверхности ткани, пряжи и волокон, куда проникла печатная краска (рис. 20) [33, 87]. Поэтому диффузия красителя в волокно

происходит не из внутреннего раствора волокна, как при плюсовочных методах крашения, а из пленки загустителя, набухшей в случае фиксации в паровой среде или сухой в случае фиксации горячим воздухом. Естественно, что скоростью диффузии красителя из полимерной пленки загустителя к поверхности волокна нельзя пренебречь, так как это принято со скоростью диффузии красителя в волокне в большинстве случаев крашения из растворов [37, 39, 43]. Другими словами, пленка загустителя является внешней фазой или средой, из которой происходит диффузия красителя в волокно.

При одностадийных методах печатания некоторое распределение красителя между волокном и пленкой загустителя происходит уже на стадии печатания и сушки, при этом фиксации или не происходит, или она наблюдается в очень малой степени. Поэтому в процессе запаривания или термофиксации в первую очередь реагирует с волокном краситель, уже находящийся в волокне в непосредственной близости к активным центрам волокна. Остальная большая часть красителя начинает свой диффузионный путь из пленки загустителя в волокно во время операции фиксации. Схема диффузии красителя в элементарные волокна на стадии сушки и фиксации показана на рис. 21 [88].

На фотографии (рис. 22, а и б) [269] показаны поперечные срезы волокон, извлеченных из напечатанной ткани, подвергнутой сушке и фиксации (паром или горячим воздухом).

Нечто подобное наблюдается при двухстадийном способе печатания [89], поскольку на стадии печатания и сушки происходит некоторое перераспределение красителя между пленкой загустителя и волокном, а после плюсования щелочным раствором в скоростном зрельнике происходит фиксация прежде всего этой фракции красителя, а затем остальной части красителя, который диффундирует из набухшей в паровой среде пленки в волокно.

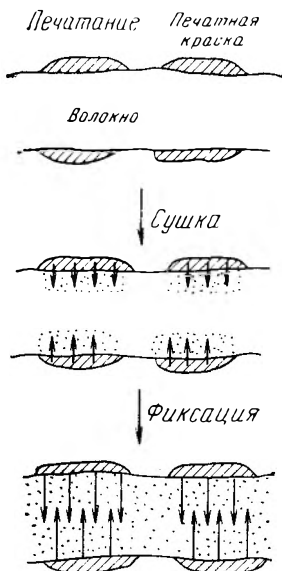
К сожалению, нет систематических данных по определению скорости диффузии активных красителей в волокне применительно к процессу печатания. В работе [62] изучена диффузия дисперсных активных красителей в многослойную мембрану применительно к условиям печатания тканей из полиамидных волокон и фиксации в различных средах. Подобная ситуация наблюдается и для других классов красителей, что обусловлено отсутствием



Рис. 20. Микрофотография пряжи, извлеченной из хлопчатобумажной ткани, напечатанной печатной краской на основе загустки сопан (растровая электронная микроскопия)

методики определения скорости диффузии красителей из пленки загустителя в элементарное волокно.

Авторами [92] разработана специальная методика определения скорости диффузии красителей в процессе печатания методом многослойных мембран. Этим методом изучена диффузия активных красителей в многослойные мембраны из слоя печатной краски в зависимости от условий тепловой обработки (насыщенный пар, сухой горячий воздух). Фиксация в паровой среде обеспечивает более высокую скорость диффузии красителя и соответственно более глубокое проникание красителя в субстрат, чем фиксация в среде горячего сухого воздуха.



Как следует из краткого описания механизма диффузии активных красителей в процессах крашения и печатания, роль ее чрезвычайно важна и изменяется в за-

Рис. 21. Схема диффузии активных красителей в элементарное волокно на стадии сушки и фиксации в условиях процесса печатания

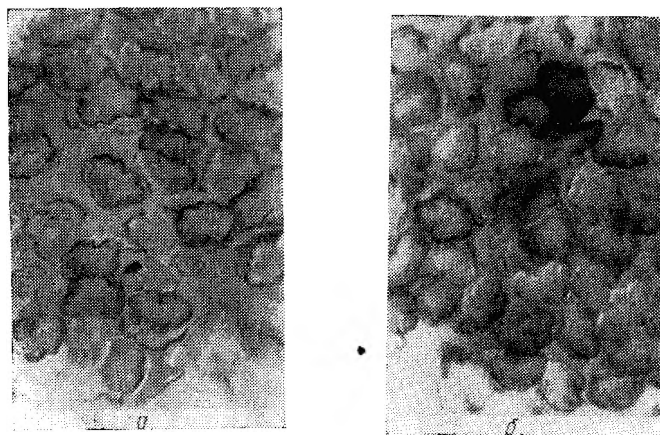


Рис. 22. Поперечные срезы пряжи, извлеченной из вискозной штапельной ткани, напечатанной по одностадийному способу красителем остазином ярко-красным НЗВ:

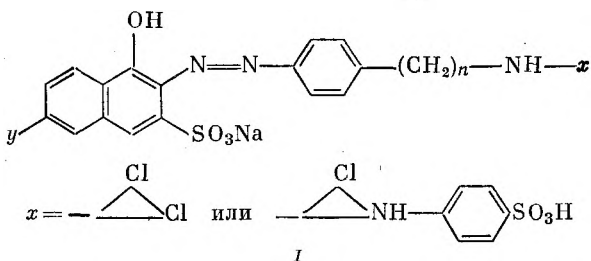
а — после печатания и сушки ($t = 2$ мин); б — после печатания, сушки ($t = 2$ мин) и запаривания ($t = 20$ мин)

зависимости от условий фиксации и метода нанесения (периодическое и непрерывное крашение и печатание) красителя на волокнистый материал.

СОРБЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ВОЛОКНОМ

Сорбция красителя волокном является согласно принятой теории фиксации активных красителей [13—17] обязательной стадией, предшествующей истинной химической реакции. В последовательной цепи единичных актов (диффузия — сорбция — химическая реакция), в которых принимает участие молекула красителя, сорбция занимает промежуточное, но важное место. Считается [13—17], что роль сорбции заключается в расположении молекул красителя в непосредственной близости и в благоприятном стерическом положении к активным центрам волокна, с которыми они затем реагируют.

Согласно Цоллингеру [93] скорость и степень фиксации красителя, сорбированного на волокне, будет зависеть от подвижности его активного центра, т. е. от вероятности столкновения его с активными центрами волокна. В подтверждение этой точки зрения Цоллингер приводит результаты эксперимента, проведенного с красителями, имеющими следующую общую хромофорную систему. Длина метиленовой цепочки будет определять подвижность активного центра и статистическую вероятность столкновения его с активными центрами волокна



Введение метиленовых групп снижает средство и субстантивность красителей, но одновременно повышает степень фиксации за счет повышения подвижности активного центра относительно хромофорной части.

Связь между сорбционными свойствами красителей и степенью фиксации иллюстрируется данными табл. 23, согласно которым снижение сорбционной способности приводит к некоторому повышению фиксации [94].

Помимо стерического фактора, следует учитывать еще два других аспекта влияния сорбции красителя на последующую ковалентную фиксацию красителя.

1. Скорость следующей после сорбции химической реакции пропорциональна согласно уравнению (15) концентрации

Влияние субстантивности активных дихлорхиноксалиновых левафиксовых Е красителей на фиксацию при плюсовочно-накатном способе крашения хлопчатобумажной ткани
(10 г/л красителя, 100 г/л мочевины, 20 г/л — Na_2CO_3)

| Левафиксовый краситель | Количество связанного красителя, % от общего содержания красителя на волокне | |
|------------------------|---|------------|
| | субстантивно | ковалентно |
| Желтый Е-PL | 90 | 90 |
| Золотисто-желтый Е-G | 95 | 84 |
| Ярко-красный Е-2В | 80 | 93 |
| Ярко-красный Е-4В | 72 | 88 |
| Ярко-синий Е-В | 25 | 95 |

адсорбированной активной формы красителя. Следовательно, чем выше величина сорбции красителя волокном, тем выше должна быть скорость фиксации красителя при значительном избытке активных центров волокна по сравнению с концентрацией сорбированного красителя. Однако в реакции с активным красителем принимает участие только доступный объем аморфных областей волокна, и по расчетам [95] в реальных условиях концентрация красителя в волокне становится соизмеримой с эффективной концентрацией гидроксильных групп целлюлозного волокна, принимающих участие в реакции с красителем.

Определение максимальной величины фиксации активных красителей целлюлозным волокном показало [59а] зависимость между максимальной фиксацией, с одной стороны, и молекулярной массой красителя, условиями фиксации и величиной доступной внутренней поверхности волокна, с другой. Так, предварительная обработка волокна сшивающими агентами, используемыми для малосминаемой отделки, снижает максимальную фиксацию красителя. С повышением концентрации красителя в волокне можно ожидать замедления реакции красителя с волокном, что иллюстрируется данными табл. 24 и 25 [94, 77].

Т а б л и ц а 24

Влияние концентрации красителя левафиксового ярко-красного Е-2В на скорость и степень фиксации на хлопке при плюсовочно-накатном способе
(рН = 10,0; $T = 20^\circ\text{C}$)

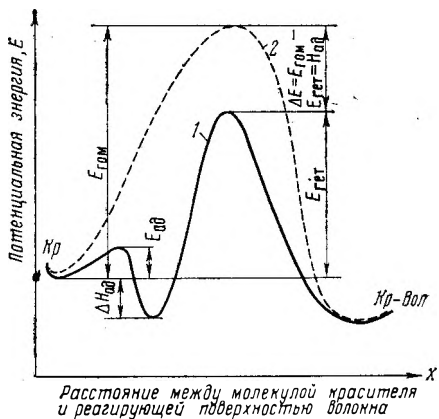
| Содержание красителя, % от массы волокна | Степень фиксации, % | Константа скорости взаимодействия с волокном, $\text{мин}^{-1} \cdot 10^4$ |
|---|---------------------|---|
| 0,1 | 87 | 4,2 |
| 0,5 | 87 | 4,2 |
| 1,0 | 86 | 3,8 |
| 2,0 | 85 | 3,5 |
| 3,0 | 75 | 3,1 |

Влияние концентрации красителя остаива ярко-желтого Н5Г на степень и скорость фиксации при плюсовочно-термофиксационном методе крашения

($\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10 \text{ г/л}$; $T = 175^\circ\text{C}$)

| Концентрация красителя в плюсовочном растворе, г/л | Концентрация мочевины, г/л | Максимальная степень фиксации, % | Время половинной фиксации $t_{1/2}$, с | Константа скорости взаимодействия с волокном k' , с^{-1} |
|--|----------------------------|----------------------------------|---|---|
| 10 | 100 | 73 | 25 | 0,0273 |
| | 200 | 73 | 10 | 0,0683 |
| | 300 | 71 | 14 | 0,0488 |
| 25 | 100 | 65 | 33 | 0,0180 |
| | 200 | 68 | 27 | 0,0253 |
| | 300 | 66 | 19 | 0,359 |
| 500 | 100 | 42 | — | — |
| | 200 | 57 | 49 | 0,0139 |
| | 300 | 53 | 36 | 0,0139 |

2. Адсорбция красителя на активных центрах волокна способна понижать энергию активации последующей химической реакции красителя с волокном. При переходе молекулы (иона) красителя из внешней фазы в волокно и сорбции затрачивается определенная энергия. Соответственно меньшая энергия активации потребуется при последующей химической реакции по сравнению с химической реакцией молекулы красителя, которая бы реагировала с волокном, минуя стадию адсорбции. Схематично это представлено в виде энергетического регистра молекулы красителя при переходе ее из внешней фазы во внутреннюю с последующей реакцией через сорбцию или без нее (рис. 23). Другими словами, возникает, по всей вероятности, ситуация, как при гетерогенном катализе на твердых адсорбентах, играющих роль катализатора реакции [96]. Согласно этой схеме, волокнистый материал не является абсолютно инертной матрицей, с которой происходит реакция красителя, а играет активную роль, сорбируя краситель и снижая энергию активации реакции красителя с волокном.



При сорбции красителя волокном происходит деформация электронного облака молекулы красителя, и она переходит в состояние, сходное с состоянием активного комплекса [96], более реакционноспособного и легче вступающего в последующую реакцию с волокном, нежели молекула красителя в несорбированном состоянии.

Чем сильнее с энергетической точки зрения адсорбционная связь между красителем и волокном, тем существеннее деформируется молекула красителя, тем больше энергии затрачивается на ее образование и тем значительней выигрыш в энергии должен иметь место при последующей химической реакции красителя с волокном. В связи с этим активирующая роль субстрата, заключающаяся в снижении энергии активации реакции красителя с волокном, будет зависеть от химической природы волокнистого материала и структуры красителя, определяющих природу и энергию связи краситель — волокно.

К сожалению, в литературе нет данных, связывающих теплоту сорбционного взаимодействия красителей с волокном с энергией активации химической реакции красителя с волокном. Для выявления такой связи необходимо изучить температурную зависимость сродства широкого ряда активных красителей к целлюлозным, полиамидным и белковым волокнам и температурную зависимость скорости гетерогенной реакции активных красителей с перечисленными выше волокнами и гомогенной реакции с их водорастворимыми моделями (глюкозиды и соответствующие аминокислоты).

Косвенным доказательством проявления активирующего влияния волокна может служить сравнение энергии активации гомогенной реакции гидролиза и гетерогенной реакции активных красителей с волокном.

По данным, приведенным в литературе [61, 94, 98], для левафиксовых галогидхиноксалиновых и ремазолевых β -оксиэтилсульфоновых красителей скорость гидролиза сильнее зависит от температуры, чем скорость реакции с волокном (табл. 26).

Поскольку гидролиз красителя — реакция гомогенная, а с волокном — гетерогенная, при одинаковом их механизме разницу в энергии активации можно объяснить или проявлением активационного влияния волокна (снижение энергии активации) или тем, что лимитирующей стадией является диффузия красителя в волокне, зависящая от температуры в меньшей степени, чем скорость химической реакции [19].

С точки зрения типа сорбционных связей, возникающих между красителем и волокном, ковалентная химическая связь между ними соответствует необратимой хемосорбции. Сорбцию красителя, предшествующую ковалентной фиксации, в зависимости от химической природы волокна и типа активного красителя можно считать физической, как в случае водорастворимых активных красителей и целлюлозных волокон, или обратимой хемосорбцией для

Температурная зависимость скорости гидролиза и реакции с волокном ряда β -оксиэтилсульфоновых ремазольевых красителей

| Ремазольевый краситель | $k_r \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | | | $E_r, \text{ккал/моль}$ | $K_{\text{ц}}'' \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | | | | $E_{\text{ц}}', \text{ккал/моль}$ |
|------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------------------------|--|-------|-------|-------|-----------------------------------|
| | 40 °C | 50 °C | 60 °C | | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C | |
| Ярко-синий R | 2,3 | 7,1 | 22 | 24,0 | 3,3 | — | 13,6 | 23,0 | 14,0 |
| Черный B | 1,7 | 6,3 | 21 | 26,2 | 8,7 | 13,9 | 24,0 | — | 10,4 |
| Золотисто-желтый G | 2,1 | 4,3 | 14 | 20,7 | 2,3 | 5,3 | 10,8 | — | 15,8 |
| Ярко-оранжевый RR | 3,7 | 1,3 | 37 | 21,6 | 4,5 | 8,5 | 18,0 | — | 14,0 |
| Красный 3B | 3,6 | 8,1 | 19 | 16,9 | — | 2,2 | 4,5 | 9,9 | 15,5 |
| Красный B | 2,2 | 4,5 | 11 | 16,0 | — | 5,3 | 9,2 | 20,0 | 12,8 |
| Красно-фиолетовый R | 0,8 | 1,5 | 4 | 17,8 | — | 3,4 | 6,7 | 13,9 | 15,8 |
| Желтый G | 2,3 | 5,4 | 15 | 19,6 | 2,2 | 3,6 | 6,1 | — | 10,5 |
| Желтый RT | 1,0 | 2,9 | 7,8 | 20,4 | 1,4 | 2,2 | 3,5 | 5,3 | 9,2 |

белковых, полиамидных волокон и водорастворимых активных красителей.

При крашении полиамидных волокон дисперсными активными красителями сорбция происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, т. е. является физической.

В периодических методах крашения роль сорбции проявляется прежде всего в максимальном истощении красильной ванны, что определяет в значительной степени эффективность использования красителя.

Степень истощения красильной ванны в конкретных условиях крашения по периодическому способу определяется сродством красителя к волокну и количественно характеризуется величиной равновесной сорбции или более технологическим показателем — субстантивностью.

Сродство красителя к волокну, помимо прямого влияния на скорость и степень фиксации красителя при крашении и печатании текстильных материалов, оказывает на них опосредственное влияние через связь со скоростью диффузии. Высокая скорость диффузии активных красителей в целлюлозных волокнах обусловлена низким значением сродства красителей этого класса к целлюлозным волокнам.

Как и в случае красителей других классов, для активных красителей имеет место функциональная связь между скоростью диффузии красителя в волокне и сродством красителя к волокну.

Эта зависимость описывается уравнением следующего вида [37, 105a]:

$$D_{\text{каж}} = \frac{D_{\text{всв}}}{1+K}. \quad (14)$$

На рис. 24 в логарифмических координатах показана зависимость между субстантивностью широкого ряда проционовых красителей и скоростью их диффузии в целлюлозном субстрате [15, 24, 54, 63].

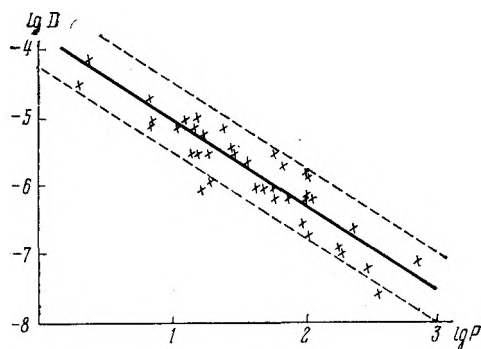


Рис. 24. Логарифмическая зависимость между сорбционными и диффузионными свойствами активных и проционовых красителей

В логарифмических координатах наблюдается обратно пропорциональная зависимость между субстантивностью P активных галоидтриазиновых красителей и их коэффициентом диффузии D .

М. Капони [52, 53] наблюдал близкую закономерность для широкого ряда галоидтриазиновых, галоидхиноксалиновых и галоидпиримидановых красителей и установил, что отклонение от этой закономерности проявляется для красителей, име-

ющих в качестве хромофора фталоцианин меди и металлокомплексные моноазохромофоры. На рис. 25 показана зависимость между субстантивностью и скоростью диффузии широкого ряда монохлортриазиновых красителей.

Благодаря низким значениям сродства активных красителей к целлюлозным волокнам удается добиться за короткое время (сравнительно с красителями других классов) равномерного распределения красителя по всему объему волокон в процессах крашения и печатания). Активные красители, имеющие сродство к белковым и полиамидным волокнам того же порядка, что и обычные кислотные моноазокрасители, не отличаются от них по своим диффузионным свойствам (табл. 27) [78].

Сродство активных красителей к волокнистому материалу так же, как и скорость диффузии красителя в волокне, может быть определено только в условиях, исключающих ковалентную фиксацию красителя волокном. Поэтому, как и при определении скорости диффузии, эксперимент проводят или с предварительно гидролизованым красителем, или его неактивным аналогом, или при значениях модуля ванны среды и температуры, исключающих ковалентное связывание красителя [21, 22, 32, 33, 49—51, 65, 81, 89].

Сродство и скорость диффузии активных красителей
при крашении полиамидного капронового волокна

($C_{кр} = 1$ г/л; $pH = 3,2$; $M = 200 : 1$)

| Краситель | Сродство к волокну при 70° С, ккал/моль | $D \cdot 10^{10}$, см ² /с | | |
|------------------------------|--|--|-------|-------|
| | | 70 °С | 80 °С | 90 °С |
| Ремазолевый ярко-синий R | 9,9 | 0,76 | 1,3 | 3,6 |
| Ремазолевый красный В | 8,8 | 1,2 | 1,8 | 3,9 |
| Проционовый синий НВ | 9,6 | 0,3 | 0,7 | 1,1 |
| Проционовый ярко-красный НЗВ | 18,6 | 0,9 | 1,4 | 1,9 |

Первый путь предпочтительнее, поскольку позволяет определять сродство активных красителей к волокну в широком диапазоне pH.

Следует отметить, что гидролизованная и активная формы красителей отличаются по своим сорбционным свойствам. Так, в работах [32, 33, 99] показано, что сорбционная способность (равновесная сорбция) гидролизованной формы монохлортриазиновых красителей на 30—40% ниже активной формы, что обусловлено заменой атома хлора гид-

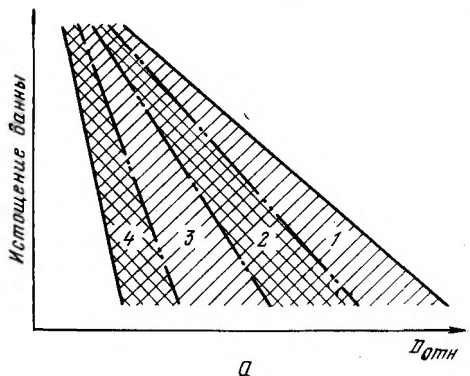
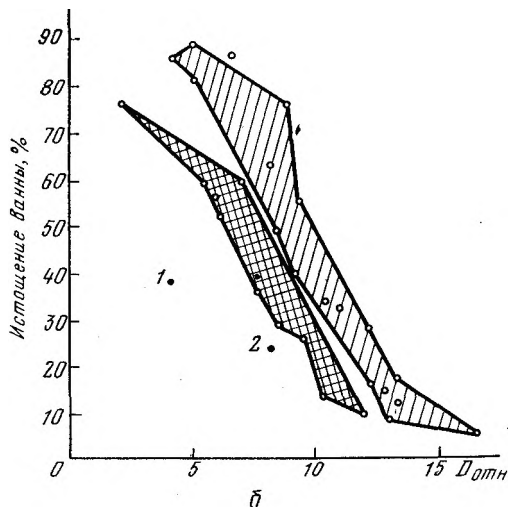


Рис. 25. Функциональная зависимость между субстантивностью и скоростью диффузии активных красителей:

— общая схема; 1 — не содержащие металла; 2—1 : 1-металлокомплексы; 3—1 : 2-металлокомплексы; 4 — фталоцианиновые; 6 — дихлортриазиновые и дихлорхиноксалиновые красители: 1 — фталоцианиновые; 2—1 : 2-металлокомплексы



роксильной группой, склонной к гидратации. Особенно сильно должна изменяться сорбционная способность β -оксизтилсульфоновых красителей со скрытой винильной группой при переходе от исходной пассивной эфирной формы к активной и гидролизованной, поскольку это связано с потерей молекулой красителя одной сульфогруппы. Потеря сульфогруппы приводит к снижению растворимости красителя в воде и, как следствие, повышению их субстантивности. В табл. 28 [100] показано изменение субстантивности ряда ремазолевых красителей при переходе от исходной сульфэфирной к активной винилсульфоновой форме.

Т а б л и ц а 28

Сорбционные свойства ремазолевых красителей

| Ремазолевый краситель | Субстантивность, %, при температуре | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | 40 °C | | 60 °C | |
| | Эфирная форма | Винилсульфо- новая форма | Эфирная форма | Винилсульфо- новая форма |
| Желтый GGL | 18 | 22 | 10 | 13 |
| Желтый RTN | 27 | 26 | 20 | 18 |
| Ярко-оранжевый RR | 28 | 42 | 13 | 31 |
| Ярко-оранжевый 3R | 20 | 43 | 12 | 31 |
| Красный 3B | 22 | 33 | 19 | 20 |
| Красно-фиолетовый R | 10 | 18 | 9 | 12 |
| Бирюзовый G | 43 | 41 | 50 | 52 |
| Желтый GR | 11 | 13 | 14 | 33 |
| Желтый G | 10 | 26 | 9 | 15 |
| Ярко-красный BB | 50 | 62 | 38 | 66 |
| Ярко-фиолетовый 5R | 20 | 30 | 13 | 19 |
| Синий 3R | 22 | 28 | 20 | 20 |
| Ярко-синий R | 30 | 64 | 23 | 42 |
| Ярко-синий B | 40 | 26 | 33 | 22 |
| Черный B | 33 | 55 | 30 | 46 |

Величины сродства активных красителей к волокну рассчитывают по обычно принятым для этого формулам, причем используют формулу, учитывающую механизм адсорбции красителя волокнистым материалом. Например, сродство активных красителей к целлюлозным волокнам определяют по уравнениям, соответствующим или диффузной, или мономолекулярной сорбции [21, 23, 32, 33, 71, 81, 99, 55].

Значения сродства широкого ряда активных галоидтриазиновых красителей к целлюлозным волокнам приведены в работах английских исследователей (табл. 29) [15, 21—23, 55, 101]. Т. Д. Балашова методом десорбции с медно-аммиачного волокна определила сродство активных галоидтриазиновых (проционовых, и β -оксизтилсульфоновых (ремазолевых) красителей (табл. 30).

Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 29 и 30, сродство имеет разное абсолютное значение, однако дихлортриази-

Сродство моно- и дихлортриазиновых красителей к целлюлозным волокнам

| Проценовый краситель | Сродство $-\Delta\mu^\circ$, ккал/моль |
|---|---|
| Д и х л о р т р и а з и н о в ы е п р и $T = 20^\circ \text{C}$ | |
| Желтый R | 3,9 |
| Ярко-оранжевый G | 3,1 |
| Алый G | 3,1 |
| Ярко-красный 5B | 2,5 |
| Рубиновый B | 2,5 |
| Синий 3G | 2,1 |
| Ярко-желтый 6G | 1,9 |
| Ярко-красный 2B | 1,8 |
| Ярко-синий R | 1,6 |
| Красный G | 1,2 |

М о н о х л о р т р и а з и н о в ы е п р и $T = 70^\circ \text{C}$

| | |
|--------------------|-----|
| Желтый HA | 3,3 |
| Ярко-оранжевый HGR | 3,7 |
| Ярко-красный H7B | 3,0 |
| Ярко-синий H7G | 2,8 |
| Синий HB | 2,8 |
| Ярко-красный HB | 2,1 |
| Черный HG | 2,1 |
| Ярко-желтый H5G | 1,5 |
| Алый HR | 1,3 |

новые красители по величинам сродства располагаются в один ряд, в то время как для монохлортриазиновых красителей даже качественно не удастся связать данные табл. 29 и 30. Вероятно, причина этого расхождения кроется в различных условиях определения сродства, методах расчета и разных форм (активная, гидролизованная) красителя, взятых для эксперимента.

В ряде работ [21, 23, 32, 33, 55, 66, 81] обсуждается механизм сорбции активных красителей целлюлозным волокном и в зависимости от постулируемого механизма предлагаются и используются различные формулы для расчета сродства красителей к волокну. Большинство исследователей приходит к заключению, что наиболее вероятным является механизм диффузной сорбции анионов красителя и катионов натрия в доступном (эффективном) объеме волокна. Сродство красителя к волокну в этом случае рассчитывают по формуле

$$\Delta\mu^\circ = 2,303RT \lg \frac{[Kp^{z-}]_B [Na^+]_B^z}{[Kp^{z-}]_P [Na^+]_P^z V^{z+1}} \quad (15)$$

Процесс крашения активными красителями происходит в присутствии щелочи, поэтому дополнительной трудностью при расчете

Средство гидролизованных проционовых, Н-проционовых и ремазолевых красителей к медно-аммиачному волокну; $T = 20^\circ\text{C}$

| Краситель | Δn° ккал/моль |
|---|-------------------------------|
| Д и х л о р т р и а з и н о в ы е | |
| Проционовый желтый R | 3,3 |
| Проционовый ярко-оранжевый G | 3,0 |
| Проционовый ярко-красный 2B | 2,2 |
| Проционовый желтый 6G | 2,1 |
| Проционовый синий 3R | 2,1 |
| Проционовый ярко-голубой R | 1,6 |
| М о н о х л о р т р и а з и н о в ы е | |
| Проционовый алый H3G | 3,1 |
| Проционовый ярко-голубой H7G | 3,0 |
| Проционовый ярко-желтый H3G | 3,0 |
| Проционовый ярко-красный H3B | 2,5 |
| Проционовый черный HG | 2,0 |
| Проционовый рубиновый H2B | 1,9 |
| Проционовый ярко-красный H7B | 3,0 |
| Проционовый ярко-желтый H5G | 2,1 |
| β - о к с и э т и л с у л ь ф о н о в ы е | |
| Ремазолевый желтый G | 1,0 |
| Ремазолевый красный B | 1,2 |

средства активных красителей к целлюлозным волокнам является необходимость учета механизма сорбции щелочи волокном.

Механизм сорбции целлюлозой концентрированных щелочей достаточно детально изучен [102, 103] применительно к процессу мерсеризации. При этом постулируются два механизма: образование алкоголята целлюлозы или молекулярного соединения щелочи и целлюлозы. В литературе не рассмотрено действие на целлюлозу разбавленных водных растворов щелочей различной природы, что имеет место при фиксации активных красителей.

Кислотные свойства гидроксильных групп целлюлозы должны обуславливать их ионизацию в щелочной среде с образованием иона целлюлозы $\text{Целл}-\text{O}^-$.

Механизм сорбции разбавленных щелочей целлюлозой представляет особый интерес в случае крашения и печатания активными красителями, поскольку в теории крашения принимается [13—17], что реакция между красителем и волокном протекает в щелочной среде с ионизированными гидроксильными группами, обладающими повышенной нуклеофильностью [104]. Ионизация целлюлозы, безусловно, должна зависеть от pH среды (от щелочности). Х. Самнер [57] экспериментально путем «титрования» целлюлозы разбавленными

растворами щелочей определил зависимость степени ионизации целлюлозы от pH среды и ввел понятие эффективной концентрации ионизированных гидроксидов целлюлозы.

Расчет сродства неактивного аналога активного красителя к целлюлозному субстрату по формуле (15) с учетом ионного механизма адсорбции щелочи показал [57] независимость $\Delta\mu^\circ$ от pH среды, что подтверждает правильность принятого механизма и расчетной формулы.

В работе Г. Е. Кричевского, И. М. Мовшовича, Ф. И. Садова [32, 33, 99] показано, что формула (19) справедлива только для низких концентраций красителя в растворе.

Значения сродства, вычисленные по формуле (15), для различных концентраций красителя в растворе не остаются постоянными [32, 33] (табл. 31).

Т а б л и ц а 31

Влияние концентрации красителя в растворе на значение сродства активных красителей к медно-аммиачному волокну

(pH=6,5; Na₂SO₄=30 г/л)

| Концентрация красителя в растворе $\times 10^4$, моль/л | Процвионный синий НВ | | | | Процвионный ярко-красный НЗВ | | | | |
|--|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| | 60 °С* | | 75 °С | | Концентрация красителя в растворе $\times 10^4$, моль/л | 60 °С | | 75 °С | |
| | $-\Delta\mu^\circ_{\text{д}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{л}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{д}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{л}}$, ккал/моль | | $-\Delta\mu^\circ_{\text{д}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{л}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{д}}$, ккал/моль | $-\Delta\mu^\circ_{\text{л}}$, ккал/моль |
| 0,845 | 2,47 | 2,72 | 2,28 | 2,43 | 0,66 | 2,12 | — | 2,11 | 2,28 |
| 4,225 | 1,91 | 2,42 | 1,72 | 2,02 | 3,3 | 2,13 | — | 1,82 | 2,41 |
| 8,45 | 1,75 | 2,70 | 1,64 | 0,18 | 6,6 | 1,74 | — | 1,43 | 2,32 |
| 16,9 | 1,52 | 2,86 | — | — | 13,2 | 1,32 | — | — | — |

* $-\Delta\mu^\circ_{\text{д}}$ и $-\Delta\mu^\circ_{\text{л}}$ — сродство красителя к волокну, рассчитанное по уравнениям (15) и (16) соответственно.

Если расчет сродства производить по формуле

$$\Delta\mu^\circ_{\text{л}} = 2,303RT \lg \frac{[Kp]_{\text{в}} [S]}{([S] - [Kp]_{\text{в}}) [Kp]_{\text{р}}}, \quad (16)$$

то оно остается постоянным при различных концентрациях красителя в растворе (табл. 31).

Формула (16) постулирует механизм сорбции красителей на активных центрах (лэнгмюровская сорбция) волокна и диффузной сорбции катионов натрия. $[S]$ — концентрация красителя в волокне при насыщении $[Kp]_{\text{р}}$ — концентрация красителя во внутреннем объеме волокна, заполненном красильным раствором.

Зависимость сродства проционовых красителей к вискозному волокну от концентрации красителя в растворе
($T = 20^\circ \text{C}$; $\text{NaCl} = 0,6 \text{ н.}$)

| Проционовый ярко-красный М-2В | | | Проционовый желтый М-Р | | | Проционовый рубиновый М-В | | |
|--|--|--------------------------------|--|--|--------------------------------|--|--|--------------------------------|
| $[\text{Кр}]_p \cdot 10^3$, г. моль/л | $[\text{Кр}]_в \cdot 10^3$, г. моль/л | $-\Delta\mu^\circ$, ккал/моль | $[\text{Кр}]_p \cdot 10^3$, г. моль/л | $[\text{Кр}]_в \cdot 10^3$, г. моль/л | $-\Delta\mu^\circ$, ккал/моль | $[\text{Кр}]_p \cdot 10^3$, г. моль/л | $[\text{Кр}]_в \cdot 10^3$, г. моль/л | $-\Delta\mu^\circ$, ккал/моль |
| 0,132 | 0,589 | 2,30 | 0,302 | 0,305 | 4,10 | 0,461 | 0,820 | 3,11 |
| 0,263 | 1,15 | 2,29 | 0,612 | 0,609 | 4,10 | 0,923 | 1,59 | 3,09 |
| 0,385 | 1,53 | 2,23 | 1,22 | 1,29 | 4,17 | 1,88 | 2,84 | 3,02 |
| 0,516 | 2,10 | 2,25 | 2,75 | 2,48 | 4,09 | 3,83 | 5,49 | 3,00 |
| 1,25 | 4,49 | 2,18 | 4,42 | 3,66 | 4,07 | 5,62 | 7,43 | 2,96 |
| 2,53 | 7,60 | 2,09 | 18,3 | 6,84 | 3,66 | 7,63 | 3,21 | 2,92 |
| 3,73 | 8,62 | 1,95 | 40,5 | 9,32 | 3,42 | 19,1 | 14,6 | 2,67 |
| 5,20 | 10,7 | 1,89 | 65,7 | 9,38 | 3,14 | 39,5 | 21,6 | 2,52 |
| 13,3 | 19,5 | 1,74 | 89,1 | 9,91 | 3,00 | 58,4 | 28,8 | 2,49 |
| 24,8 | 30,9 | 1,70 | 2,33 | 12,1 | 2,59 | 79,5 | 34,3 | 2,44 |
| 37,3 | 46,1 | 1,75 | | | | 199 | 56,8 | 2,29 |
| | | | | | | 406 | 76,3 | 2,12 |
| | | | | | | 606 | 86,0 | 2,00 |
| | | | | | | 803 | 99,2 | 1,98 |

В работах Х. Самнера и Б. Тэйлора [55] также было обнаружено снижение сродства активных красителей при повышении их концентрации в растворе (табл. 32).

Лэнгмюровский характер сорбции был выявлен в работе [50] при крашении красителями I и II (см. с. 28) вискозного волокна в нейтральной среде при молекуле $M = 1000$.

На рис. 26 показаны изотермы сорбции красителя в координатах $1/C_v^\infty$ от $1/C_p$.

В табл. 33 приведены значения сродства $\Delta\mu^\circ$, рассчитанного по формуле (15), для диффузного механизма сорбции и значение субстантивности $C = C_v/C_p^\infty$, в зависимости от концентрации красителя и электролита.

Как можно видеть, изменение концентрации электролита с 30 до 50 г/л увеличивает субстантивность, но практически не изменяет сродства красителя к волокну.

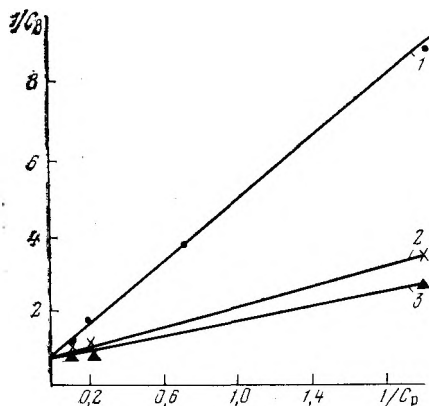


Рис. 26. Изотермы сорбции красителей на вискозном волокне; нейтральная среда, $M = 1000$; $T = 90^\circ \text{C}$;
1—10 г/л; 2—30 г/л; 3—50 г/л

Таблица 33

Зависимость сродства к вискозному волокну и субстантивности красителей I и II в зависимости от концентрации красителя и электролита

| Концентрация NaCl, г/л | Сродство $\Delta\mu^\circ$, ккал/моль, при концентрации красителя, г/л | | Субстантивность при концентрации красителя, г/л | |
|------------------------|---|------|---|-------|
| | 30 | 50 | 30 | 50 |
| Краситель I | | | | |
| 0,5 | 1,76 | 1,82 | 0,580 | 0,720 |
| 5 | 1,06 | 0,97 | 0,182 | 0,212 |
| 10 | 0,84 | 0,74 | 0,126 | 0,151 |
| Краситель II | | | | |
| 0,5 | 1,32 | 1,39 | 0,262 | 0,330 |
| 5 | 1,18 | 1,14 | 0,143 | 0,226 |
| 10 | 1,23 | 1,16 | 0,136 | 0,192 |

Изменение концентрации красителя приводит к уменьшению субстантивности и сродства, причем эффект этот в большей степени проявляется для красителя I. Авторы [50] объясняют зависимость сродства от концентрации красителя не только некорректностью

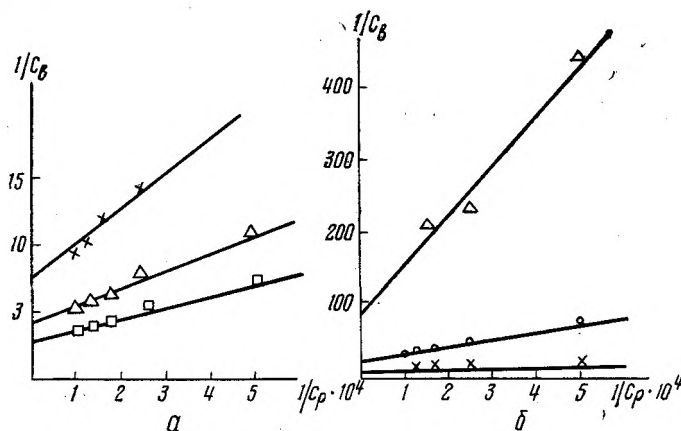


Рис. 27. Изотерма сорбции красителя проционового ярко-красного НЗВ на шерсти:

а — рН = 1,8 ÷ 3,6; × — 3,63; Δ — 2,70; □ — 1,89; б — рН = 3,6 ÷ 6,2; × — 3,63; Δ — 6,15; ○ — 5,20

расчета сродства по уравнению (15), но и агрегацией красителя в растворе, которая проявляется сильнее у красителя I [50].

Снижение сродства активной и гидролизованной формы монохлортриазинового красителя с увеличением концентрации наблюдали в работе [66].

Лэнгмюровский характер сорбции активных красителей на шерсти показан И. Шоре [65] на примере проционового ярко-красного НЗВ в широком интервале рН (рис. 27).

В плюсовочных методах крашения перенос красителя из внешнего раствора на волокно осуществляется в основном не за счет проявления сил сродства красителя к волокну, а механическим путем и регулируется концентрацией красителя в плюсовочном растворе и степенью отжима. Механически перенесенный на волокно краситель находится частично в сорбированном состоянии, частично во внешнем растворе, механически унесенном волокном при плюсовании, и частично во внутреннем объеме волокна. Сорбция красителя за счет массопереноса его из фазы внешнего и внутреннего раствора зависит от сродства красителя к волокну. Ввиду малого времени пребывания ткани в плюсовочном растворе можно предположить, что на стадии плюсования не создаются условия для достижения равновесия между красителем, находящимся в сорбированном состоянии в волокне и во внутреннем и внешнем растворах.

Однако М. Каппони [83, 84], детально изучивший сорбцию активных красителей целлюлозными волокнами в условиях, моделирующих операцию плюсования (малый модуль $M = 2 : 1$), установил, что сорбционное равновесие достигается очень быстро (менее чем за минуту) и носит лэнгмюровский характер.

Детальное сравнительное изучение сорбционных свойств активных красителей при малом модуле ($M = 2 : 1$), имитирующем плюсовочное крашение, и большом модуле ($M = 1000 : 1$) проведено в работах [81, 82]. Было изучено влияние на равновесную сорбцию целлюлозным волокном концентрации в растворе красителя, электролита, мочевины и температуры крашения. Было показано, что и при малом модуле крашения сорбция красителей в большинстве случаев подчиняется уравнению Лэнгмюра, как и в случае большого модуля (рис. 28).

Решая уравнение материального баланса и учитывая характер изотермы сорбции красителей, авторы работы [81] для условий высокой степени истощения красильной ванны предлагают уравнение, связывающее равновесную сорбцию красителя с начальной концентрацией красителя в ванне:

$$C_{\infty}^B = MC_0. \quad (17)$$

Как следует из вышесказанного, активные красители в волокнах сорбируются по механизму лэнгмюровской сорбции, однако это не исключает образование при определенной концентрации красителя в структуре волокон агрегатов красителей различного размера. В работе Г. Е. Кричевского с сотрудниками [279] было изучено состояние активных красителей в гидролизованной и ковалентно-фиксированной форме в целлюлозных (вискозных) волокнах методом электронной микроскопии ультратонких срезов волокон.

На рис. 29 и 30 хорошо видно образование агрегатов красителей прямого зеленого ЖХ (склонен к агрегации согласно [37])

и проционового ярко-красного НЗВ в гидролизованной и ковалентно-фиксированной формах. Близкие результаты для активных красителей были получены в работе [280], где электронному микроскопированию были подвергнуты специально отлитые и окрашенные ультратонкие целлофановые пленки.

Образование агрегатов в целлюлозном субстрате активных красителей в обеих формах, вероятно, связано с достаточно рыхлой структурой целлюлозных и особенно вязкозных волокон.

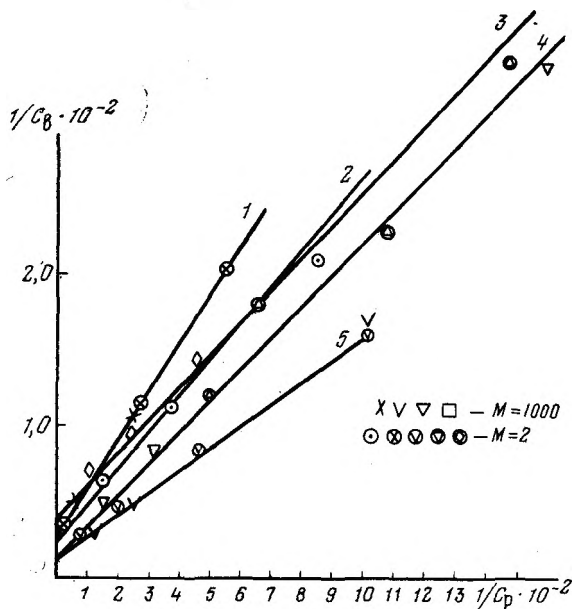


Рис. 28. Изотермы сорбции монохлортриазиновых красителей в зависимости от модуля крашения:

1 — остиазиновый ярко-синий НВР; 2 — остиазиновый ярко-желтый Н5Г; 3 — проционовый желтый Н7Г; 4 — проционовый ярко-красный НЗВ; 5 — остиазиновый ярко-красный НЗВ

В пустотах, микротрещинах волокна краситель отлагается на первой стадии крашения в форме агрегатов. На второй стадии молекулы (ионы) красителя реагируют с гидроксильными группами, находящимися на внутренней поверхности пустот, образуя псевдоагрегаты, что иллюстрируется схемой (рис. 31).

При печатании тканей активными красителями, так же как при плюсовочном крашении, краситель механически в форме печатной краски переносится на ткань с помощью печатной машины. После печатания краситель находится на ткани в печатной краске, лежащей на поверхности ткани, пряжи, волокон. При сушке, особенно фиксации (паровая среда или горячий воздух), происходит диффузия красителя из пленки загустителя и переход



Рис. 29. Электронная микрофотография ультратонких срезов вискозного волокна ($l = 500 \div 600 \text{ \AA}$), окрашенного прямым зеленым ЖХ



Рис. 30. Электронная микрофотография ультратонких срезов вискозного волокна, окрашенного проционовым ярко-красным НЗВ в гидролизованной (а) и ковалентно-фиксированной (б) формах

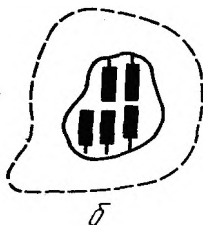
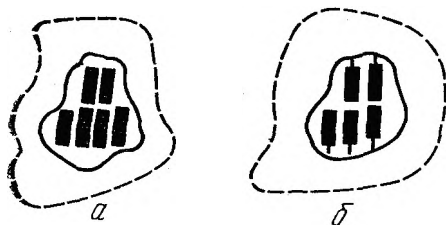


Рис. 31. Схема образования агрегатов (а) и псевдоагрегатов (б) активных красителей в гидролизованной (а) и ковалентно-фиксированной (б) формах

его в волокно, диффузия в волокне с одновременной сорбцией и ковалентной фиксацией (см. рис. 21). Если скорость перехода красителя из пленки загустителя в волокно в основном зависит от скорости его диффузии в этой пленке и в волокне, то степень его перехода в волокно из пленки загустителя определяется разностью термодинамических потенциалов красителя в пленке загустителя и в волокне, т. е. сродством красителя к волокну при переходе его из внешней фазы (пленки загустителя) в волокно:

$$\Delta\mu_{\text{в}}^{\circ} = RT \ln \frac{[Kp^{z-}]_{\text{в}} [Na^{+}]_{\text{в}}^z}{[Kp^{z-}]_{\text{заг}} [Na^{+}]_{\text{заг}}^z} \quad (18)$$

Естественно ожидать, что эта величина будет иного порядка, чем сродство красителя к волокну при переходе его из жидкой внешней среды при крашении.

В условиях фиксации красителя в паровой среде краситель переходит из фазы набухшего геля загустителя в набухшее волокно, а в условиях термофиксации краситель переходит из обезвоженной пленки загустителя в обезвоженное волокно, и для диффузии красителя необходимо создать среду для массопереноса. Ее создают, вводя вещества, способные расплавляться при температуре термофиксации. Для обеспечения высокой степени использования активных красителей в печатании следует создавать условия максимального приближения к состоянию равновесия между красителем, находящимся в пленке загустителя и в волокне, т. е. к максимальному истощению этой своеобразной внешней «твердой локальной ванны».

Моделированием процесса перехода активных красителей из пленки печатной краски в волокно методом многослойных мембран [105] удалось показать, что в случае фиксации в паровой среде и использовании альгинатной загустки краситель практически полностью (95—98%) уходит из пленки набухшей печатной краски.

На основании рассмотрения роли сорбционных явлений в процессе фиксации активных красителей следует отметить, что ее значимость и механизм меняются в зависимости от условий фиксации, физической и химической природы волокна и типа активных красителей.

ГИДРОЛИЗ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В современной «водной» технологии применения активных красителей гидролиз красителей как побочная и нежелательная реакция всегда имеет место в большей или меньшей степени, поскольку молекулы воды или гидроксильные ионы являются активными нуклеофильными реагентами. В этой связи попытки использовать неполярные органические растворители [90, 91, 106, 107] в качестве среды для фиксации активных красителей представляют безусловный интерес с точки зрения полного исключения

гидролиза в процессах крашения и печатания. Исследованию механизма (химизм и кинетика) гидролиза активных красителей различного типа в зависимости от многочисленных факторов (температура, pH среды, ионная сила раствора, концентрация красителя и т. д.) посвящены статьи, обзоры и главы монографий [13—17]. В частности, в монографии [13] подробно рассматривается химизм гидролиза активных красителей. В связи с этим здесь будут изложены только общие кинетические схемы реакции гидролиза.

Обилие работ по гидролизу активных красителей обусловлено двумя причинами:

- 1) гидролиз активных красителей всегда сопровождает основную реакцию красителя с волокном, поэтому знание его механизма и возможность управлять этой реакцией позволит повысить эффективность использования активных красителей;

- 2) гидролиз активных красителей, т. е. реакция с водой, является в некотором роде моделью реакции красителя с гидроксильными группами целлюлозных волокон. Следовательно, информация о механизме гидролиза может прояснить механизм реакции красителя с целлюлозным волокном. Гидролиз является более простой реакцией, чем взаимодействие с волокном, поэтому экспериментальное изучение его и интерпретация результатов проще, чем реакции красителя с волокном.

В то же время, как и всякое другое, моделирование гидролизом основной реакции красителя с волокном имеет свои недостатки и ограничения (гидролиз — гомогенная реакция в отличие от гетерогенной реакции красителя с волокном), поэтому закономерно, полученные при изучении скорости гидролиза могут только качественно характеризовать основную реакцию; гидроксильные группы воды по своей нуклеофильности не могут быть приравнены к гидроксильным группам целлюлозы, последние являются более сильными нуклеофильными реагентами, поскольку принадлежат элементарному звену полимерного углевода, обладающего более кислотным характером гидроксидов [102]. Так, по данным Х. Самнера [57], в широком интервале pH диссоциация гидроксильных групп целлюлозы ~ в 30 раз превышает диссоциацию воды.

Необходимо предостеречь исследователей от попытки моделировать и оценивать гидролизом реакционную способность активных красителей по отношению к волокнам любой природы [108, 109]. Гидролизом можно и с большой осторожностью моделировать только реакционную способность активных красителей по отношению к волокнам, содержащим в качестве нуклеофильных активных центров гидроксильные группы, т. е. целлюлозные и поливинилспиртовые волокна. Неправоммерно использовать реакционную способность активных красителей в реакции гидролиза для прогнозирования его реакционной способности в реакции с белковыми и полиамидными волокнами. Аминогруппы этих

волокон в незаряженном состоянии являются гораздо более нуклеофильными реагентами, чем гидроксильные группы воды или целлюлозы.

Кинетика гидролиза активных красителей в растворе в отсутствие волокнистого материала и в его присутствии при малых и средних модулях будет различной. Волокнистый материал, сорбируя краситель из ванны, будет изменять концентрацию красителя в ней и тем самым влиять на скорость гидролиза. Чем меньше модуль ванны, тем сильнее влияние волокнистого материала на скорость гидролиза красителя в ванне. Кроме того, будет сказываться неодинаковая сорбционная способность активной и гидратлизованной форм красителя, как это было показано в работах [32, 33, 99].

Поскольку гидролиз протекает между двумя партнерами — молекулой, вернее для водорастворимых красителей ионом красителя, и гидроксильным ионом воды, то скорость этой реакции

$$v_r = k_r [Kp] [\text{OH}] \quad (19)$$

будет пропорциональна произведению концентраций красителя в активной форме и гидроксильных ионов, т. е. является реакцией второго порядка. Однако в некоторых случаях при избытке гидроксильных ионов по сравнению с концентрацией красителя, реакция становится первого порядка, правильнее сказать, псевдопервого порядка. Такие условия наблюдаются при протекании гидролиза в сильно щелочной среде (высокая степень ионизации воды) и низкой концентрации красителя. В реальных условиях крашения и печатания эти условия соблюдаются крайне редко.

Говоря об участии в реакции гидролиза только гидроксильных ионов воды, мы умышленно упрощаем механизм реакции, поскольку недиссоциированные молекулы воды также способны принимать участие в реакции [110], однако их нуклеофильность по сравнению с гидроксильными ионами настолько мала, что их вкладом в общую скорость гидролиза можно пренебречь. В специфических условиях фиксации, например при очень высоких температурах термического способа фиксации, следует принимать во внимание участие в реакции гидролиза как гидроксидов, так и молекул воды.

Согласно уравнению (19) скорость гидролиза будет зависеть от тех факторов, которые изменяют концентрацию в системе активной формы красителя и гидроксильных ионов. К таким факторам относятся прежде всего концентрация красителя и pH среды. Кроме того, как и на все химические реакции, протекающие в гомогенной среде, существенное влияние согласно уравнению Аррениуса оказывает температура.

Поскольку гидролиз водорастворимых активных красителей является ионной реакцией между одноименно заряженными (краситель в растворе ионизирован) анионами, то на скорость протекания этой реакции согласно теории Бренстеда [104, 111]

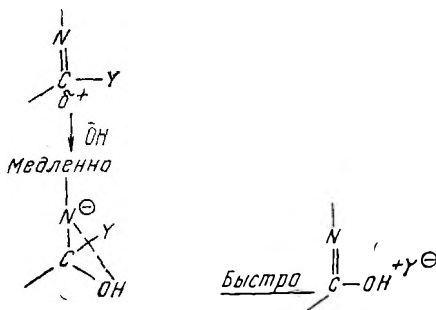
влияет ионная сила раствора. Влияние всех этих факторов на механизм и кинетику гидролиза активных красителей различных групп подробно изложено в монографиях и оригинальных обзорных статьях [13—17, 32, 33, 50, 61, 94].

В зависимости от механизма гидролиза и взаимодействия с волокном активные красители можно разделить на две большие группы:

- 1) красители, реагирующие с водой и волокном по механизму нуклеофильного замещения S_N ;
- 2) красители, реагирующие с водой и волокном по механизму нуклеофильного присоединения A_N .

Кинетические закономерности гидролиза активных красителей

Красители, гидролизующиеся по механизму нуклеофильного замещения. Красители, относящиеся к этой группе, содержат в качестве активного центра гетероциклы с подвижными (лабильными) атомами (чаще всего галлоиды) или группами Y общей формулы



Реакция идет по схеме бимолекулярной реакции S_{N2} через промежуточное соединение.

Скорость гидролиза красителя v_r , протекающего по схеме S_{N2} , описывается уравнением (19), т. е. это реакция второго порядка относительно концентрации обоих реагентов и первого порядка относительно концентрации каждого из реагентов.

Константа гидролиза второго порядка κ_r может быть вычислена по формуле

$$\kappa_r'' = \frac{1}{t} \ln \frac{[Kp]_t [OH]_0}{[Kp]_0 [Kp]_t [OH]_t}. \quad (20)$$

Если искусственным образом поддерживать постоянство pH в реакции гидролиза за счет избытка щелочи или проведением реакции в буферном растворе, то в уравнении (19) $[OH^-] = \text{const}$, и это уравнение превращается в уравнение первого порядка

$$v_r = \kappa_r' [Kp^-], \quad (21)$$

$$\kappa_r' = -\frac{1}{t} \ln \frac{[Kp^-]_t}{[Kp^-]_0}, \quad (22)$$

или

$$\kappa'_r = \frac{0.693}{i_{1/2}} \quad (23)$$

Определив κ'_r при постоянном и известном значении pH, можно рассчитать константу скорости гидролиза второго порядка по формуле

$$\kappa''_r = \frac{\kappa'_r}{[\text{OH}^-]} \quad (24)$$

Из сказанного следует, что κ'_r зависит от pH среды; увеличиваясь пропорционально увеличению $[\text{OH}^-]$, κ''_r не зависит от pH среды и поэтому является удобной характеристикой реакционной способности активных красителей.

Следует отметить, что в реальных условиях крашения скорость гидролиза активных красителей не всегда подчиняется уравнениям (21) и (22).

На рис. 32 показана зависимость $\lg \kappa'_r$ от pH среды для ряда дихлортриазиновых красителей [114].

Более наглядно отклонение от уравнений (22) и (24) обнаруживается, если графически представить зависимость константы скорости гидролиза второго порядка κ''_r от pH среды, как это сделано на рис. 33 для красителя проционового желтого M-R. Как можно видеть из рис. 33, сигмоидальная форма кривой указывает на переменную реакционную способность красителя в зависимости от pH среды, в то время как теоретически κ''_r не должна зависеть от pH среды [114].

При низких концентрациях гидроксильных ионов краситель имеет высокую реакционную способность (отрезок AB), которая

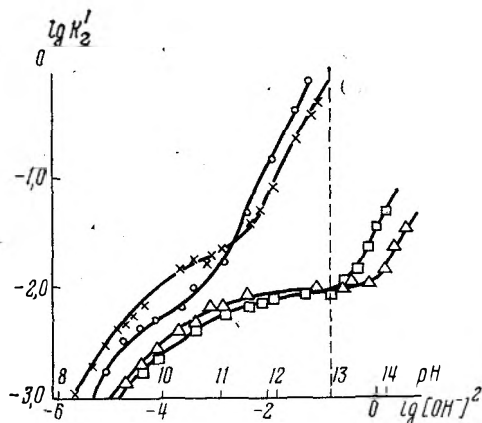


Рис. 32. Зависимость от pH среды реакционной способности дихлортриазиновых проционовых красителей при $T = 20^\circ \text{C}$:

× — ярко-красный М-2В; □ — ярко-красный М-5В; ○ — желтый М-5В; Δ — синий М-3Г

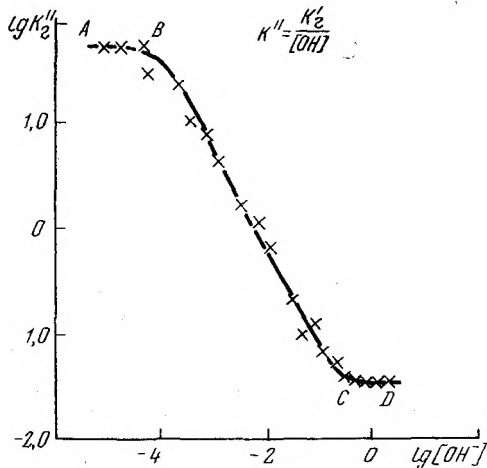


Рис. 33. Зависимость реакционной способности проционового желтого R от щелочности среды

снижается при высокой щелочности (отрезок CD). Такое аномальное поведение многих активных красителей, содержащих гетероциклические активные центры, объяснено в работах [115—117]. Согласно [115—117] ионизация различных функциональных групп в молекуле красителя, как это показано на примере монохлортриазинового красителя (см. с. 26), приводит к изменению распределения электронной плотности в молекуле и, следовательно, в гетероцикле. Так, ионизация мостиковой аминогруппы снижает избыточный положительный заряд на углеродных атомах гетероцикла и тем самым уменьшает реакционную способность краси-

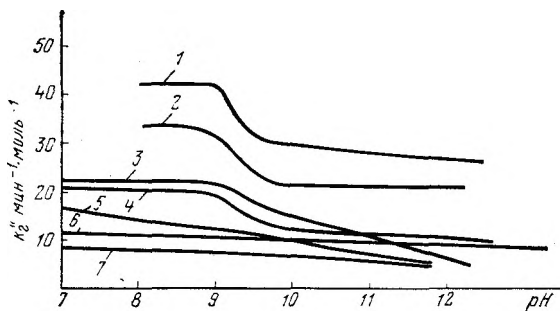


Рис. 34. Зависимость от pH реакционной способности хиноксалиновых (левафиксовых) красителей:

1 — ярко-желтый ЕЗГ; 2 — золотисто-желтый ЕГ; 3 — ярко-красный Е2В; 4 — рубиновый ЕФВ; 5 — ярко-красный Е4В; 6 — ярко-желтый ЕФВ; 7 — ярко-желтый ЕРЛ

теля. Другими словами, краситель может существовать в зависимости от pH среды в двух формах — нейтральной или ионизированной, первая из которых имеет более высокую реакционную способность.

На рис. 34 показано влияние pH среды на величину κ'' хиноксалиновых (левафиксовые Е) красителей [13]. В ряду этих гетероциклических активных красителей наблюдается аналогичное отклонение от прямой пропорциональной зависимости между pH и реакционной способностью красителей.

Связь между средней (измеренной) величиной κ'' и истинными константами скорости гидролиза красителя в нейтральной НАХ и ионизированной АХ⁻ формах $\kappa''_{\text{НАХ}}$ и $\kappa''_{\text{АХ}^-}$ соответственно дается согласно Аспланду и Джонсу [117] уравнением

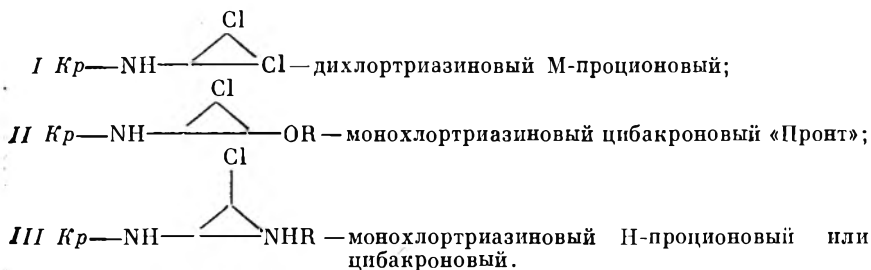
$$\kappa''_{\text{Г}} = \left\{ \frac{\kappa_{\text{В}} \kappa''_{\text{НАХ}} + \kappa''_{\text{АХ}^-} [\text{ОН}^-]}{\kappa_{\text{В}} + [\text{ОН}^-]} \right\}, \quad (25)$$

где $\kappa_{\text{В}} = [\text{НАХ}][\text{ОН}^-]/[\text{АХ}^-]$ — константа диссоциации красителя.

Как можно видеть, реакционная способность красителей с мостиковой аминогруппой согласно уравнению (25) зависит от

константы ионизации этой группы K_a , которая в свою очередь определяется не только строением хромофорной части красителя и гетероцикла, но и характером заместителей в гетероцикле.

Интересные исследования были проведены Х. Цоллингером [118] с тремя красителями, отличающимися заместителями в триазиновом кольце:

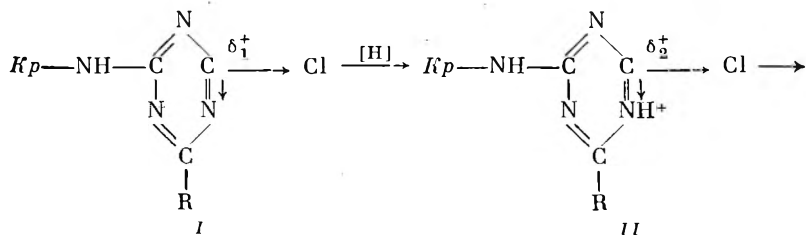


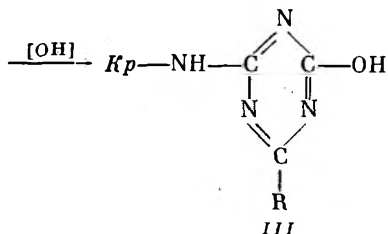
Резкое снижение реакционной способности при переходе от красителя II к красителю III Х. Цоллингер [118] объясняет влиянием заместителей в гетероцикле на ионизацию мостиковой аминогруппы. Влияние заместителей в гетероцикле красителей I—III хорошо подчиняется правилу Гаммета [118].

В работе [50] на примере двух моноклортриазиновых красителей (структурные формулы с. 28) показано, что даже при постоянстве рН (буферный раствор) гидролиз красителей не подчиняется уравнению первого порядка и более близок к уравнению второго порядка.

Шоре [119, 120], изучая реакционную способность моноклортриазинового красителя проционового ярко-красного НЗВ в кислой и щелочной средах в реакции гидролиза, обнаружил, что реакционная способность красителя проходит через минимум в нейтральной среде. В этих работах [119, 120] также было установлено, что гидролиз красителя не подчиняется строго уравнению первого и второго порядка.

В кислой среде гидролиз активных галоидгетероциклических активных красителей согласно [121, 122] протекает по схеме кислотного катализа, как это показано для случая моноклортриазинового красителя





Гидролиз протонированной формы II протекает быстрее, чем непротонированной формы I, поскольку $\delta_1^+ < \delta_2^+$ (электронно-акцепторное влияние азота усиливается положительным ионным зарядом).

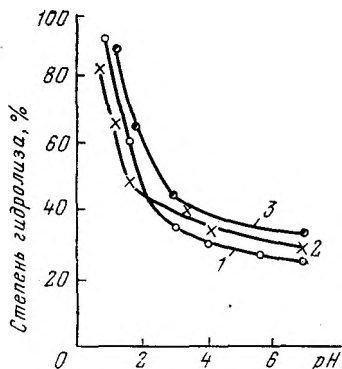


Рис. 35. Влияние pH среды на степень гидролиза активных красителей:

1 — активный ярко-красный 5СХ;
2 — активный золотисто-желтый КХ; 3 — активный ярко-голубой КХ

$\text{pH} < 2$, объясняя этот

факт автокаталитическим эффектом [122]. Гидроксильная группа гидролизованной формы красителя III способна за счет диссоциации гидроксильной группы кислотного характера поставлять протоны для последующей протонизации азота гетероцикла I, т. е. имеет место автокаталитический кислотный гидролиз [122].

И. Я. Калонтаров изучал [79] гидролиз ди- и монохлортриазиновых красителей в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. На рис. 35 показано влияние pH среды на степень гидролиза трех дихлортриазиновых красителей.

Автор, изучая гидролиз в кислой среде, наблюдал резкое ускорение скорости гидролиза красителей при

факт автокаталитическим эффектом [79]. В табл. 34 и 35 приведены значения констант скорости гидролиза технических красителей различных типов, содержащих в качестве активного центра гетероциклы.

При анализе данных табл. 35 видно, что результаты, полученные различными авторами, не всегда согласуются между собой даже качественно. Так, если дихлортриазиновые красители согласно данным различных авторов расположить в ряд по убыванию реакционной способности, то эти ряды будут отличаться. Видимо, эти различия обусловлены некоторым различием в условиях эксперимента и различной техникой выполнения эксперимента. Реакционная способность активных красителей очень чувствительна к изменению температуры, pH среды, концентрации красителя, и небольшие отклонения в этих параметрах могут сильно изменить скорость гидролиза красителей. Для объективной

Таблица 34

Реакционная способность ди- (М-проционовых) и моноклор-
триазиновых (Н-проционовых) красителей, рН = 11,2

| Проционовый краситель | Константа скорости гидролиза 2-го порядка, k_2 г. моль ⁻¹ мин ⁻¹ | | |
|-----------------------|---|-------|-------|
| | 20 °C | 50 °C | 70 °C |
| Ярко-оранжевый М-2R | 13,5 | — | — |
| Ярко-красный М-8В | 13,2 | — | — |
| Ярко-красный М-5В | 11,8 | — | — |
| Ярко-красный М-2В | 11,2 | — | — |
| Желтый М-GR | 11,0 | — | — |
| Красный М-G | 9,59 | — | — |
| Синий М-3G | 3,22 | — | — |
| Синий М-3R | 3,05 | — | — |
| Желтый М-R | 2,96 | — | — |
| Ярко-желтый М-6G | 2,82 | — | — |
| Рубиновый М-В | 2,82 | — | — |
| Ярко-синий М-R | 2,69 | — | — |
| Алый М-G | 2,06 | — | — |
| Ярко-оранжевый М-G | 1,61 | — | — |
| Рубиновый Н-В | (0,18) | 1,99 | 9,99 |
| Ярко-желтый Н-5G | (0,067) | 0,90 | 5,15 |
| Ярко-красный Н-3В | (0,054) | 0,81 | 5,06 |
| Синий НВ | (0,044) | 0,46 | 2,23 |
| Ярко-оранжевый Н-GR | (0,039) | 0,75 | 5,33 |
| Ярко-желтый Н-3G | (0,034) | 0,55 | 3,62 |
| Ярко-синий НGR | (0,027) | 0,34 | 1,89 |
| Желтый Н-А | (0,025) | 0,43 | 2,92 |
| Ярко-красный Н-7В | (0,019) | 0,37 | 2,76 |
| Ярко-пурпурный Н-3R | (0,013) | 0,47 | 4,75 |

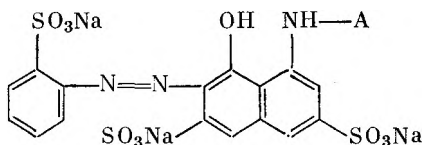
Таблица 35

Реакционная способность дихлортриазиновых (М-проционовых)
красителей

| Дихлортриазиновый М-проционовый краситель | k_2 мин ⁻¹ ; рН=10; Т=25 °C [22] | k_2 мин ⁻¹ ; рН=10,47; Т=20 °C [114] | k_2 мин ⁻¹ ; рН=10,5 [123] |
|--|---|---|--|
| Желтый М-R | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $4,12 \cdot 10^{-3}$ | $4,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Ярко-желтый М-6G | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | $4,65 \cdot 10^{-3}$ | $4,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Ярко-красный М-2В | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $17,3 \cdot 10^{-3}$ | $17,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Ярко-красный М-5В | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | $9,07 \cdot 10^{-3}$ | $8,9 \cdot 10^{-3}$ |
| Синий М-3G | $3,7 \cdot 10^{-3}$ | $4,73 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$ |
| Ярко-синий М-R | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $3,32 \cdot 10^{-3}$ | $3,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Алый М-G | $6,1 \cdot 10^{-4}$ | $2,75 \cdot 10^{-3}$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Ярко-оранжевый М-G | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | $3,59 \cdot 10^{-3}$ | $3,5 \cdot 10^{-3}$ |

сравнительной оценки реакционной способности активных красителей различных групп следует провести систематические исследования скорости их гидролиза в широком интервале температур, рН среды и концентрации крашения.

К сожалению, имеются единичные работы такого характера. Например, в работе [124] приводятся сравнительные данные реакционной способности красителей общей формулы,

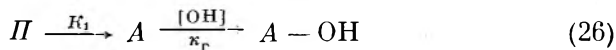


отличающиеся строением активного гетероцикла *A* (табл. 36).

Как можно видеть из табл. 36, гетероциклические активные красители, гидролизующиеся по механизму S_N2 сильно отличаются по своей реакционной способности в зависимости от строения активного центра, что обусловлено различным распределением электронной плотности на активном углеродном атоме или атомах.

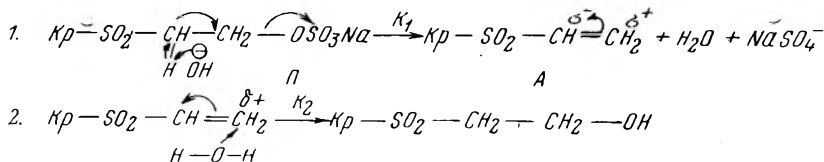
Красители, гидролизующиеся по механизму нуклеофильного присоединения. В качестве активного центра в этих красителях содержится активированная винильная группировка.

Многие красители, принадлежащие к этой группе, содержат активные группировки не в явной, а в скрытой потенциальной форме. Поэтому их реакционная способность проявляется только после перехода неактивной формы в активную, далее реагирующую по реакции присоединения Михаэля [104]:



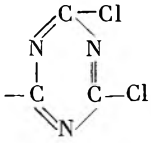
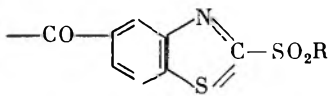
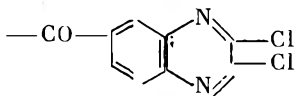
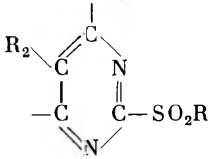
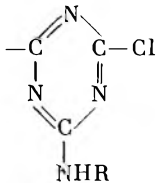
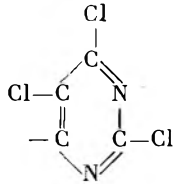
где Π и A — соответственно пассивная и активная форма кра-
сителя.

Для наиболее широко употребляемых из этой группы красителей типа ремазолевых, т. е. натриевых солей серноокислых эфиров β-этилсульфонов, схема эта имеет вид [13—17, 98, 125, 128—130]

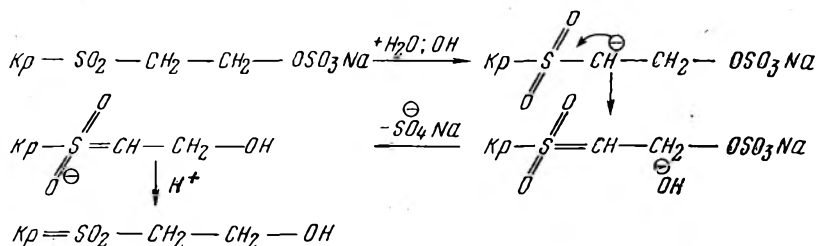


Механизм превращения красителей других типов, принадлежащих к этой группе, близок к приведенной выше двухступенчатой схеме, поскольку все они в активной форме содержат поляризованную винильную группировку $R-\overset{\delta-}{C}H=\overset{\delta+}{C}N_2$. Роль радикала R сводится к поляризации π -электронного облака двойной связи, а следовательно, к активации ненасыщенной группировки.

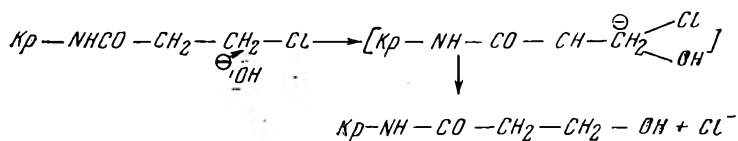
Влияние строения А на κ'_T

| Строение гетероцикла А | κ'_T , мин ⁻¹ ; рН = 10,0; T = 60 °C |
|---|---|
|  | 0,33 |
|  | 0,035 |
|  | 0,017 |
|  | 0,0095 |
|  | 0,00047 |
|  | 0,00035 |

Превращения красителей этой группы [126, 127] могут протекать по схеме нуклеофильного замещения S_N . Так, для красителей производных β -оксиэтилсульфона, по мнению Венкаторамана [131], гидролиз будет идти по схеме



Для красителей, содержащих хлорэтилкарбонамидную группу, предполагается следующая схема нуклеофильного замещения [131]:



Однако превращение красителей со скрытой винильной группировкой по схеме нуклеофильного замещения S_N не доказывается экспериментально, и приведенные выше схемы носят гипотетический характер, в то время как механизм нуклеофильного присоединения A_N подтверждается многочисленными работами [13-17, 32, 125, 128-132]. Убедительным доказательством протекания реакций через промежуточное активное винильное соединение является специфический характер кинетики изменения в системе трех форм красителя (исходной, винильной и гидролизованной), которые легко определяются качественно и количественно с помощью бумажной хроматографии [132].

На рис. 36, а и б показано изменение во времени всех трех форм двух активных ремазолевых красителей [132].

Результаты этого эксперимента, выполненные с помощью хроматографической техники, позволяющей выделить в качестве самостоятельных пятен (рис. 37) все три формы красителя, показывают, что в щелочной среде монотонно уменьшается содержание исходной эфирной формы и увеличивается содержание гидролизованной, а концентрация активной винилсульфоновой формы проходит через максимум.

Наличие ярко выраженного максимума на кривой (см. рис. 36), соответствующей винилсульфоновой форме, является типичным для последовательных химических реакций, протекающих через образование промежуточного продукта. Кинетические кривые для

красителей подобного типа [32, 132] обнаруживали максимум во времени для винильной формы красителя. Подобные кинетические кривые приводятся в ряде работ [100, 163, 195].

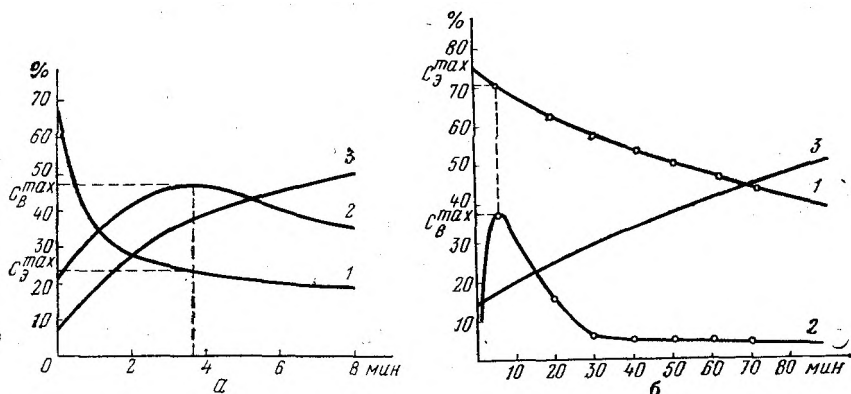


Рис. 36. Кинетика изменения содержания в растворе эфирной (1), винилсульфоновой (2) и гидролизованной (3) форм ремазоловых красителей красного В (а) и ярко-синего R (б)

В литературе, посвященной кинетике взаимодействия с водой или волокном красителей, производных сернокислых эфиров β -оксиэтилсульфона, принята кинетическая схема, согласно которой происходит очень быстрое превращение эфирной формы в винилсульфоновую и сравнительно медленная реакция последней с волокном и с водой. Другими словами, скорости реакции гидролиза и взаимодействия с волокном не зависят от предшествующей ей реакции перехода эфирной формы в винилсульфоновую [15, 125]. В работе С. Макиной и Г. Е. Кричевского [132] была проведена экспериментальная проверка правомерности подобного предположения для случая щелочного гидролиза красителей, производных сернокислых эфиров β -оксиэтилсульфона.

Для расчета констант скоростей реакции превращения эфирной формы в винилсульфоновую (K_1) и гидролиза винилсульфоновой формы (K_2) использовалась методика расчета последовательных реакций, примененная ранее в работах Г. Е. Кричевского

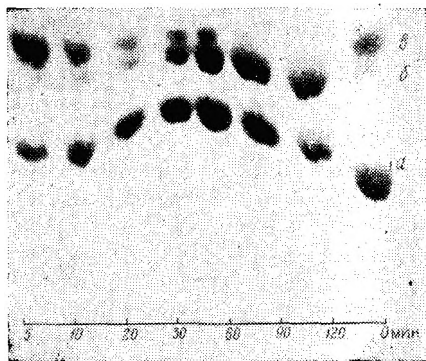


Рис. 37. Хроматограмма, характеризующая изменение во времени содержания эфирной (а), гидролизованной (б) и винилсульфоновой (в) форм красителя ремазолового ярко-синего R

[133, 133a] для последовательных реакций превращения монохлортриазиновых красителей в их четвертичные аммониевые соли и гидролиза последних.

Согласно этой методике для расчета относительной скорости реакции гидролиза следует знать концентрацию исходной и промежуточной форм красителя в момент времени, соответствующий максимальному содержанию в системе промежуточной формы. Принимая относительную константу скорости первой реакции (перехода эфирной формы в винилсульфоновую) за единицу, относительную константу скорости последующей реакции (гидролиза) рассчитываем по формуле

$$K_{\Gamma}^{\text{OT}} = K_1^{\text{OT}} \frac{C_3^m M_3}{C_3^m M_3} \quad (27)$$

где M_3 и M_3 — молекулярные массы эфирной и винилсульфоновой форм.

Значения C_3 и C_3 берут из кинетических кривых, как это показано на рис. 36. Расчет абсолютного значения константы K_1 производится, как обычно, по уравнению первого порядка. Зная абсолютное значение K_1 и относительное значение K_{Γ} , легко рассчитать абсолютное значение K_{Γ} .

При рассмотрении рис. 36 видно различие в расположении кривых, соответствующих исходной и промежуточной формам красителя. Если для красного красителя максимум на кривой промежуточной формы находится выше кривой изменения содержания исходной формы, то для красителя синего картина обратная, из чего можно сделать вывод о том, что для красителя красного скорость перехода эфирной формы в винилсульфоновую превосходит скорость ее гидролиза, в то время как для красителя синего соотношение скоростей обратное. Кинетические кривые, представленные на рис. 36, типичны и сохраняются для всех изученных условий: соотношение между содержанием в системе исходной и промежуточной форм красителя остается аналогичным тому, что представлено на этих рисунках. При рассмотрении кривых на рис. 36 видно различие в соотношении между исходной эфирной и конечной гидролизованной формами для двух изученных красителей. Если для красителя красного образование конечного продукта идет со значительным отставанием от исчезновения исходной формы, то для красителя синего накопление конечного продукта происходит с той же скоростью, что и исчезновение исходной формы. Причиной подобного различия является разное соотношение скоростей реакции образования и гидролиза винилсульфоновой формы для двух изученных красителей.

Скорость образования винилсульфоновой формы красного красителя всегда выше скорости ее гидролиза, независимо от концентрации красителя, температуры и pH среды, в то время как для красителя синего скорость гидролиза винилсульфоновой

формы выше скорости ее образования при всех изученных условиях.

Скорость протекания любого процесса в целом лимитируется скоростью самой медленной его стадии, поэтому для двух изученных красителей скорость их дезактивации в щелочной среде будет лимитироваться в одном случае (краситель синий) скоростью образования, а в другом случае (краситель красный) скоростью гидролиза винилсульфоновой формы красителя. В связи с этим общепринятое [15, 17] представление о том, что скорость перехода эфирной формы красителя в винилсульфоновую намного превосходит скорость гидролиза последней, не находит экспериментального подтверждения. Более правильным следует считать, что соотношение между скоростями реакций образования и гидролиза винилсульфоновой формы зависит от природы красителя и условий реакции (рН среды, температура, концентрация красителя, электролита и т. д.), которые определяют, какая из этих стадий является лимитирующей.

Для красителей, реагирующих по механизму нуклеофильного присоединения A_N , в литературе [61] имеется значительно меньше данных о реакционной способности, чем для красителей, гидролизующихся по механизму S_N . Эти данные практически относятся к красителям типа ремазолевых (β -оксиэтилсульфоны) и, как правило, представлены в виде констант скорости дезактивации красителей, т. е. характеризуют скорость дезактивации красителя в целом без разделения на стадии, ее составляющие: реакцию перехода эфирной формы в винилсульфоновую и гидролиз последней (табл. 37).

Из рассмотрения данных по реакционной способности активных красителей, представленных в данной главе, следует сделать два обобщения, имеющих практическое значение.

1. Реакционная способность активных красителей изменяется в широком интервале не только при переходе от одного типа

Таблица 37

Реакционная способность активных ремазолевых красителей
в зависимости от температуры

| Ремазолевый краситель | $k_r \cdot 10^{-3}, \text{ мин}^{-1}$ | | | $E, \text{ ккал/моль}$ |
|-----------------------|---------------------------------------|-------|-------|------------------------|
| | 40 °C | 50 °C | 60 °C | |
| Ярко-синий R | 2,3 | 7,1 | 22 | 24,0 |
| Черный B | 1,7 | 6,3 | 21 | 26,2 |
| Золотисто-желтый G | 2,1 | 4,3 | 14 | 20,7 |
| Ярко-оранжевый RR | 3,7 | 13 | 37 | 21,6 |
| Красный 3B | 3,6 | 8,1 | 19 | 16,4 |
| Красный B | 2,2 | 4,5 | 11 | 16,0 |
| Красно-фиолетовый R | 0,8 | 1,5 | 4 | 17,8 |
| Желтый G | 2,3 | 5,4 | 15 | 19,6 |
| Желтый RT | 1,0 | 2,9 | 7,8 | 20,4 |

красителей к другому, но и внутри одного типа. Это значительно затрудняет применение активных красителей даже одного типа в смеси друг с другом. Последнее обстоятельство поставило перед специалистами по синтезу красителей задачу сформировать ассортимент активных красителей одного типа с максимально близкой реакционной способностью. По данным Б. Эктона [134], такими свойствами обладают дримареновые *R* и *K* красители, содержащие в качестве активного центра дифторхлорпиримидин.

2. Реакционная способность активных красителей очень сильно зависит от условий реакции и прежде всего от pH среды, температуры и концентрации красителя и электролита, поэтому оценка реакционной способности активных красителей, произведенная в одних условиях, не может быть использована для оценки реакционной способности красителей в других условиях. Следовательно, если необходимо получить характеристику реакционной способности активного красителя в условиях, соответствующих определенному режиму крашения или печатания, то нельзя даже качественно пользоваться данными, полученными в других условиях.

В свете этого следует относиться в достаточной степени осторожно к данным, приведенным в табл. 38, где указана сравнительная реакционная способность четырех основных типов активных красителей [95], поскольку данные эти носят очень усредненный характер.

Таблица 38

Реакционная способность активных красителей различных типов pH = 11,0

| Краситель | $k_r \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$ | | | |
|---------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 20 °C | 40 °C | 60 °C | 70 °C |
| Дихлортриазиновые: | | | | |
| менее реакционноспособные | 3,5 | — | — | — |
| более » | 29 | — | — | — |
| Дихлорхиноксалиновые: | | | | |
| менее реакционноспособные | 0,3 | 5,4 | — | — |
| более » | 1,8 | 23 | — | — |
| β-Оксиэтилсульфоновые: | | | | |
| менее реакционноспособные | 0,09 | — | 3,5 | — |
| более » | 0,6 | — | 35 | — |
| Монохлортриазиновые: | | | | |
| менее реакционноспособные | 0,02 | — | — | 4,1 |
| более » | 2,3 | — | — | 103 |

Совершенно необходимым является сравнительное систематическое исследование реакционной способности широкого ряда активных красителей в зависимости от строения их активного центра, хромофора и условий реакции, максимально приближенных к условиям фиксации красителей в крашении и печатании.

Влияние состояния красителей в растворе на их гидролиз. Очень важным фактором, влияющим на скорость гидролиза активных красителей, является состояние красителей в той среде, в которой происходит гидролиз. На этот фактор до последнего времени исследователи не обращали должного внимания. Впервые связь между скоростью гидролиза активных красителей и концентрацией красителей в растворе была обнаружена авторами в работах [32, 33, 135—137], где снижение скорости гидролиза красителей с повышением их концентрации объяснялось агрегацией красителей в растворе.

В работе Г. Е. Кричевского и И. М. Мовшовича [32, 137] проведен теоретический расчет скорости гидролиза активных красителей в мономолекулярном и агрегированном состоянии и высказано предположение, что агрегация красителей в растворе, соответствующая степени агрегации n , должна вызвать снижение скорости гидролиза по крайней мере в n раз. Экспериментальные данные, полученные в этой работе [137] и в других исследованиях [50, 138], показали существенное снижение скорости гидролиза при увеличении концентрации красителей в растворе.

Детальное исследование зависимости скорости гидролиза от концентрации красителя, электролита, мочевины, pH среды и температуры, т. е. факторов, влияющих на агрегацию красителей, проведено в работах М. А. Куликовой и Г. Е. Кричевского [150, 138]. В этих исследованиях были использованы два монохлортриазиновых красителя I и II, строение которых было показано ранее (см. с. 28). Константы скорости гидролиза второго порядка красителей I и II в зависимости от концентрации красителей приведены в табл. 39.

С ростом концентрации красителей I и II скорость их гидролиза уменьшается (см. табл. 39) не только при температурах 70

Т а б л и ц а 39

Влияние концентрации красителя в растворе на скорость гидролиза K_2'' моль⁻¹·мин⁻¹ при различных температурах и pH среды

| Концентрация красителя, г/л | 70 °С, pH среды | | | 80 °С, pH среды | | | 90 °С, pH среды | | |
|-----------------------------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
| | 11,3 | 12,0 | 10,9 | 11,3 | 11,7 | 12,0 | 10,9 | 11,3 | 12,0 |

К р а с и т е л ь I

| | | | | | | | | | |
|-----|------|---|---|------|------|------|---|-------|------|
| 0,5 | 1,44 | — | — | 3,42 | 2,14 | 1,93 | — | 11,10 | 6,93 |
| 5 | 1,30 | — | — | 2,68 | 1,34 | 0,98 | — | 5,50 | 4,62 |
| 10 | 1,15 | — | — | 1,99 | 0,98 | 0,71 | — | 3,53 | 3,15 |

К р а с и т е л ь II

| | | | | | | | | | |
|-----|---|------|-------|-------|---|------|-------|-------|-------|
| 0,5 | — | 3,15 | 19,90 | 12,80 | — | 7,70 | 70,0 | 34,60 | 10,70 |
| 5 | — | 2,31 | 9,20 | 7,37 | — | 3,15 | 41,6 | 18,20 | 4,08 |
| 10 | — | 1,92 | 7,94 | 6,30 | — | 2,48 | 27,10 | 14,20 | 3,01 |

и 80° С, но и при 90° С, что, очевидно, связано с ростом агрегации красителей в растворе. Это совпадает с данными, полученными спектрофотометрическим методом [50].

В ряде работ [50, 61, 94, 112, 113] отмечалось ускоряющее действие электролита на реакцию гидролиза растворов активных красителей. Согласно теории Бренстеда [111], электролит ускоряет реакцию между одноименно заряженными ионами, в нашем случае — между анионами красителя и гидроксильными ионами воды.

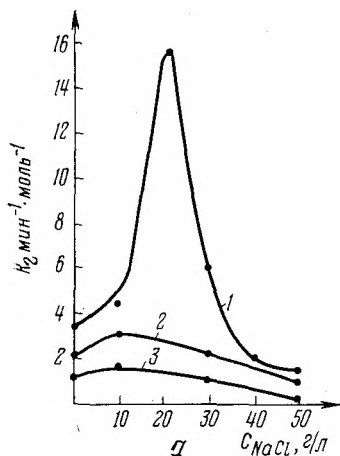
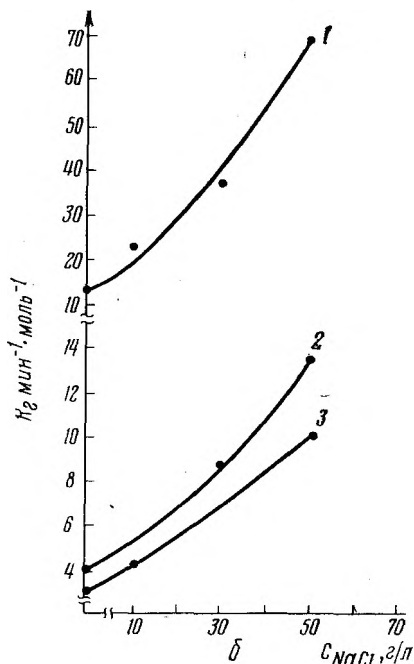


Рис. 38. Влияние концентрации электролита (NaCl) на кинетику гидролиза красителя I (а), pH = 11,7 и II (б), pH = 12,0; T = 90° С; 1—0,5 г/л красителя; 2—5 г/л; 3—10 г/л



С другой стороны, увеличение концентрации электролита в растворе способствует агрегации активных красителей [50], что должно тормозить реакцию гидролиза.

Учитывая эти противоположные влияния, следует ожидать экстремальной зависимости скорости гидролиза от концентрации электролита, что наблюдается в случае красителя I (рис. 38, а) при температуре гидролиза 90° С. В то же время скорость гидролиза красителя II при этой температуре увеличивается с ростом концентрации электролита (рис. 38, б). При температуре 90° С краситель II согласно данным, полученным спектрофотометрическим методом [50], в отличие от красителя I мало агрегирован, поэтому превалирует ускоряющее влияние электролита на скорость гидролиза красителя II.

Изучение [50] кинетики гидролиза красителей I и II при концентрации последних 5 г/л, в зависимости от концентрации

мочевины в растворе показало, что добавление 50 г/л мочевины к раствору красителя *I* способствует ускорению процесса гидролиза, т. е. в данном случае мочеви́на выполняет только роль диспергатора красителя.

В случае концентрации мочевины 100 г/л в начале гидролиза для красителя *I* скорость реакции снижается, а затем гидролиз ускоряется. Такое поведение обусловлено образованием в начале процесса комплекса краситель — мочеви́на, а затем его распадом, что подтверждается наличием третьего пика на хроматограмме. Гидролиз красителя *I* заметно замедляется при введении 150 г/л мочевины.

Гидролиз красителя *II* при введении 50 и 100 г/л мочевины ускоряется, при добавлении 150 г/л мочевины скорость гидролиза падает только в начале процесса (а не на протяжении всего изучаемого времени гидролиза, как в случае красителя *I*), а затем возрастает. Вероятно, комплекс краситель *II* — мочеви́на менее устойчив, чем комплекс краситель *I* — мочеви́на. Видимо, агрегация красителя на поверхности раздела ткань — щелочной проявительный раствор в случае двухванных плюсовочных методов крашения и двухфазного печатания является одной из причин низкой степени гидролиза красителей [89, 140].

Гидролиз в реальных условиях фиксации

До сих пор мы рассматривали гидролиз красителя как самостоятельную гомогенную реакцию. В реальных условиях крашения и печатания гидролиз протекает одновременно с основной реакцией, причем теоретически гидролизироваться может краситель не только во внешней фазе, но и внутри волокна в сорбированном и несорбированном состоянии, как это показано на схеме.

Основные стадии фиксации активных красителей



В зависимости от химической природы волокна и метода фиксации в крашении или печатании гидролиз будет протекать в различных специфических условиях. Попытаемся рассмотреть специфику гидролиза активных красителей в зависимости от метода фиксации и химической природы волокна.

Гидролиз в периодических методах крашения. Целлюлозные волокна. При двухстадийном методе крашения целлюлозных волокон на первой стадии крашения в нейтральной среде гидролиз практически не имеет места даже в случае высокореакционноспособных дихлортриазиновых красителей. На второй стадии крашения, когда в красильную ванну вводится щелочной агент и создается необходимый для реакции красителя с волокном рН среды, начинается гидролиз красителя. При этом следует иметь в виду, что активная форма красителя на этой стадии крашения будет находиться и в ванне, и в волокне, во внутреннем его растворе и сорбированном состоянии (см. схему на стр. 87). Теоретически гидролиз красителя может протекать в обеих фазах. Однако наибольшая скорость гидролиза будет, естественно, в ванне, где он будет протекать как обычная гомогенная реакция. Внутри волокна гидролизом красителя, находящимся в сорбированном состоянии, можно пренебречь, поскольку он потерял свою подвижность (кинетическую энергию) и благоприятно расположен по отношению к более реакционноспособным, чем гидроксилы воды, гидроксильным группам волокна. Экспериментальное подтверждение этому предположению получено в работе [64]. Несорбированный краситель, находящийся во внутреннем растворе волокна, будет гидролизываться с иной скоростью, чем краситель в ванне, поскольку его концентрация в большей или меньшей степени будет отличаться от концентрации красителя в ванне в зависимости от сродства красителя к волокну. Значение рН среды во внутреннем растворе волокна и в ванне также будет различным [57, 101], так как будет иметь место донановское распределение гидроксильных ионов между внутренней и внешней фазой волокна [101]. Дополнительно к двум перечисленным выше факторам, обуславливающим различие между скоростью гидролиза красителя в ванне и во внутреннем растворе волокна, следует еще добавить вероятное различие в структуре воды в ванне и во внутренней фазе волокна.

При крашении из ванн малого модуля, при котором происходит значительное изменение концентрации красителя в ванне в процессе крашения, кинетика гидролиза будет осложняться из-за снижения концентрации красителя в ванне и протекать по сложному временному закону.

Скорость гидролиза активных красителей внутри волокна будет описываться иным уравнением (28), нежели скорость гидролиза во внешнем растворе (19, 21): скорость гидролиза внутри волокна определяется не только концентрацией реагирующих реагентов (красителя и гидроксильных ионов), но и скоростью диффузии активного красителя внутри волокна [118].

$$\frac{d[C_r^B]}{dt} = \kappa_r^B [-OH]^B [C_M] \sqrt{\frac{D}{r^2 (\kappa_B^B K N_B) + \kappa_r^B [-OH]^B}} \quad (28)$$

Если скорость гидролиза во внешнем растворе выразить в тех же обозначениях, что и в уравнении (28), т. е. через концентрации реагентов в растворе, то получим

$$\frac{d[C_r^p]}{dt} = \kappa_r^p [OH^-]^p [C_m^p] = \kappa_r^p \frac{[OH^-]^B [C_m]}{K_{кр} K_{ОН}}. \quad (29)$$

Если проанализировать уравнения (28) и (29), можно увидеть, что скорость гидролиза красителя во внешнем растворе отличается от скорости гидролиза в волокне на параметр

$$l = \frac{\kappa_r^p}{\kappa_{кр} K_{ОН} \kappa_r^B} \sqrt{\frac{D}{r^2 (\kappa_B^a K N_B) + \kappa_r^B [OH^-]^B}}. \quad (30)$$

Подкоренное выражение, если принять, что $\kappa_B^a \gg \kappa_r^B$ и $N_B \gg [OH^-]^B$, представляет собой $\sqrt{D/\kappa_r^B}$. Эффективная глубина проникания красителя в волокно меньше или равна радиусу волокна $\sqrt{D/K_a} \leq r$ и, следовательно, можно записать $l \approx \kappa_r^p / K_{кр} K_{ОН} \kappa_r^B$. Поскольку $K_{кр}$ и $K_{ОН}$ коэффициенты распределения красителя и гидроксильных ионов между фазой волокна и внешнего раствора — величины положительные и больше единицы, то $l > 1$. Следовательно, можно предположить, что скорость гидролиза красителя внутри волокна должна быть теоретически выше, чем во внешнем растворе. Однако прямых экспериментальных определений скорости гидролиза активных красителей в обеих фазах произведено не было.

Единственной работой, в которой делается попытка сравнить экспериментально скорость гидролиза красителя в волокне и во внешнем растворе, является исследование В. Бекманна, Д. Хильдебранда и Х. Пезенкера [110]. Эти авторы, использовавшие технику экстракции и хроматографического разделения активной и гидролизованной формы дихлортриазиновых и хиноксалиновых красителей, показали, что гидролиз красителя в волокне идет со скоростью, соизмеримой со скоростью гидролиза во внешнем растворе. В этой работе весь активный краситель в фазе волокна принимается как субстантивно связанный, что неточно, так как равновесное распределение красителя между внутренним раствором и внутренней поверхностью волокна определяется величиной константы равновесия внутренней изотермы сорбции, отличной от единицы [71].

Белковые и полиамидные волокна. Крашение белковых и полиамидных волокон по периодическим методам осуществляется в две стадии (крашение в кислой, а затем в слабощелочной среде) или по одностадийному методу активными красителями специальных типов, которые способны ковалентно связываться с волокном в кислой среде.

В первом случае на первой стадии крашения в кислой среде гидролиз протекает очень медленно, поскольку автокаталитический

кислотный гидролиз активных красителей происходит при очень низких значениях pH [79, 121, 122].

На второй стадии крашения в щелочной среде гидролиз протекает по тому же самому механизму, что и при крашении целлюлозных волокон, но на кинетику гидролиза будет оказывать влияние специфика присутствия в красильной системе волокон другой природы. Поскольку белковые и полиамидные волокна, к которым активные красители в кислой среде имеют сродство того же порядка, что и кислотные, истощают красильную ванну в большей степени, чем целлюлозные волокна, то гидролиз в ванне на второй стадии крашения протекает в меньшей степени, чем при крашении целлюлозных волокон. К тому же реакционная способность аминокрупп белковых и полиамидных волокон значительно выше, чем гидроксильных, поэтому на второй стадии крашения можно добиваться высокой скорости и степени ковалентной фиксации при более низких значениях pH среды, чем при крашении целлюлозных волокон, и тем самым подавлять побочную реакцию гидролиза.

Гидролиз в плюсовочных методах крашения. При однованных (одностадийных) методах крашения, когда краситель и щелочь совмещены в одном плюсовочном растворе, гидролиз в красильном растворе протекает по тем же самым законам, что и гидролиз активных красителей в ванне при периодических методах крашения на второй стадии, когда в ванну вводят щелочной агент. Другими словами, гидролиз в данном случае является типичной гомогенной реакцией, скорость которой определяется реакционной способностью красителя, его концентрацией, pH среды и температурой.

Для высокореакционноспособных дихлортриазиновых красителей скорость гидролиза в щелочной среде настолько велика, что совмещение красителя и щелочи в одном растворе недопустимо. В этом случае необходимо использовать специальные дозаторы-смесители и плюсовки с малым объемом плюсовочного раствора. Активные красители всех остальных типов могут быть совмещены в одном красильном плюсовочном растворе при температуре 20° С без опасности значительного гидролиза, влияющего на результаты фиксации.

На последующих стадиях крашения при плюсовочных методах также может протекать гидролиз в большей или меньшей степени в зависимости от реакционной способности красителя и pH среды. В плюсовочно-роликовом методе, в котором температура в фиксационной камере поддерживается на уровне 60—80° С, гидролиз при тех же самых значениях pH среды будет протекать быстрее, чем при плюсовочно-накатном методе (20° С), поэтому для его подавления нужно регулировать pH среды, выбирать красители с меньшей реакционной способностью.

В плюсовочно-запарных методах крашения гидролиз красителя также протекает в значительной степени, поскольку при за-

паривании создается в ткани избыток влаги и высокая температура. С точки зрения максимального подавления гидролиза представляют интерес плюсовочно-термофиксационные методы, в которых влага из ткани практически полностью удаляется во время сушки, предшествующей термофиксации. Температура сушки недостаточно высокая, чтобы вызвать гидролиз красителя, а когда наступает стадия термофиксации, воды в ткани нет, и гидролиз практически полностью исключается.

В работах Н. П. Богомоловой, Г. Е. Кричевского и А. Я. Танвеля [77, 80] показано (рис. 39), что при плюсовочно-термофиксационных методах крашения гидролиза монохлортриазиновых красителей на стадии термофиксации практически не происходит.



Гидролиз в печатании тканей. При печатании тканей по одностадийному и двухстадийному способам гидролизом красителя в печатной краске можно пренебречь. Гидролиз в одностадийном способе начинается во время сушки ткани и может протекать достаточно глубоко на стадии фиксации, если она осуществляется в паровой среде. При фиксации горячим воздухом гидролиза, как и при плюсовочно-термофиксационном методе крашения, практически не происходит [139].

В табл. 40 приведены сравнительные данные по гидролизу активных красителей в условиях одностадийного печатания и фиксации в паровой среде (насыщенный и перегретый пар) и в среде горячего сухого воздуха [139], из которых следует, что наибольшая степень гидролиза соответствует фиксации в среде насыщенного пара.

При двухстадийном способе печатания гидролиз может начаться еще в проявительной ванне и идти достаточно энергично в скоростном зрельнике в среде перегретого пара.

При двухстадийных способах крашения и печатания высушенная ткань, несущая на себе нейтральный краситель, попадает в сильнощелочной плюсовочный (проявительный) раствор. Гидролиз красителя может идти в проявительной ванне при частичной десорбции красителя на границе раздела ткань — проявительный раствор и во внутреннем объеме волокна, заполненном

Влияние условий тепловой обработки при печатании
хлопчатобумажных тканей на степень фиксации и гидролиза
монохлортриазиновых красителей

| Краситель | Термофиксация, $T=180^{\circ}\text{C}$, 4 мин | | Высокотемпературная сушка, $T=180^{\circ}\text{C}$, 4 мин | | Насыщенный пар, 9 мин | | Перегретый пар $T=150^{\circ}\text{C}$ (влажность 50%), 4 мин | |
|------------------------------|--|-------------|--|-------------|-----------------------|-------------|--|-------------|
| | фиксация, % | гидролиз, % | фиксация, % | гидролиз, % | фиксация, % | гидролиз, % | фиксация, % | гидролиз, % |
| Проционовый ярко-красный НЗВ | 80 | 16 | 83,4 | 16 | 65,5 | 34,5 | 78,5 | 21,5 |
| Проционовый ярко-красный Н8В | 77,5 | 20,3 | 85,0 | 12,7 | 59,0 | 41,0 | 74,5 | 20,4 |

щелочным проявительным раствором. Можно предположить, что наиболее интенсивно будет протекать гидролиз в проявительной ванне на поверхности окрашенной или напечатанной ткани.

В табл. 41 по данным Т. П. Яковлевой и Г. Е. Кричевской приведены [89, 140] значения констант скоростей k'_2 и половинного времени $t_{1/2}$ гидролиза ряда моно- и дихлортриазиновых и β -окситилсульфоновых красителей в щелочном плюсовочном растворе ($\text{pH} = 12,6$, концентрация красителя 7,5 г/л), $\text{NaCl} = 175$ г/л, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 196$ г/л, $\text{K}_2\text{CO}_3 = 65$ г/л, NaOH (32,5%-ный) — 65 г/л и в буферном растворе ($\text{pH} = 12,6$, электролит отсутствует).

Как можно видеть из данных, представленных в табл. 41, существенное затормаживающее влияние на скорость гидролиза оказывает присутствие в растворе электролитов. Скорость гидролиза при переходе от буферного раствора (без электролита) к проявительному при одинаковой ($\text{pH} = 12,6$) щелочности снижается в 4—7 раз. Основной причиной такого эффекта, видимо, является агрегация красителя в присутствии электролитов, что согласуется с данными работ [50, 138], изложенными ранее.

В табл. 42 [89] приведены данные по гидролизу этих же красителей непосредственно на ткани при плюсовании в течение 8 с щелочным проявительным раствором ($\text{pH} = 12,6$) при температуре 20 и 90°C .

Как видно из данных табл. 41 и 42, на стадии плюсования происходит гидролиз красителей на ткани, для ряда красителей он достигает 15%.

Таким образом, представленные в этом разделе скорость и степень гидролиза красителя зависят прежде всего от строения красителя (хромофора и активного центра), от условий фиксации

Т а б л и ц а 41
Гидролиз и фиксация активных красителей в проявительных растворах при двухстадийном печатании

| № п/п | Краситель | Буферный раствор | | | | Проявительный раствор | | | |
|----------|--------------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| | | 20 °С | | 70 °С | | 90 °С | | 20 °С | |
| | | | | | | | | | |
| | | $K \cdot 10^3$, мин-1 | $t_{1/2}$, мин | $K \cdot 10^3$, мин-1 | $t_{1/2}$, мин | $K \cdot 10^3$, мин-1 | $t_{1/2}$, мин | $K \cdot 10^3$, мин-1 | $t_{1/2}$, мин |
| 1 | Пропионовый ярко-красный МХ-2В | 770 | 0,9 | 56 230 | 0,012 | 224 900 | 0,0031 | 257 | 2,7 |
| 2 | Ремазольевый красный В | 28,1 | 24,6 | 2754 | 0,269 | 11 750 | 0,059 | — | — |
| 3 | Пропионовый синий МХ-3С | 16,5 | 42,0 | 1914 | 0,362 | 8913 | 0,078 | 3,46 | 200,0 |
| 4 | Активный ярко-голубой КХ | 15,4 | 46,0 | 416 | 1,66 | 1208 | 0,574 | 2,59 | 267,0 |
| 5 | Пропионовый ярко-красный НЗВ | 1,95 | 355,0 | 347 | 2,00 | 1905 | 0,364 | — | — |
| 6 | Активный ярко-голубой К | 1,70 | 404,0 | 99 | 7,0 | 0,185 | 5,0 | — | — |
| 7 | Активный ярко-голубой 2КГ | 1,67 | 406,0 | 93,3 | 7,4 | 355 | 1,95 | — | — |
| 8 | Пропионовый синий НВ | 1,66 | 416,0 | 115 | 6,0 | 462 | 1,5 | — | — |
| | | | | | | | | 21 930 | 0,032 |
| | | | | | | | | 933,3 | 0,743 |
| | | | | | | | | 509,8 | 1,150 |
| | | | | | | | | — | — |
| | | | | | | | | — | — |
| | | | | | | | | — | — |
| | | | | | | | | — | — |

Гидролиз и фиксация активных красителей на стадии плюсования проявительным раствором при двухстадийной печати

| Краситель (нумерация соответствует табл. 41) | Температура плюсования, °С | | | |
|--|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 20 | | 90 | |
| | гидролиз, % | фиксация, % | гидролиз, % | фиксация, % |
| 1 | 15,0 | 58 | 19,0 | 54 |
| 2 | 3,0 | 70 | 6,0 | 78 |
| 3 | 9,0 | 19 | 14,7 | 45 |
| 4 | 2,0 | 7 | 5,0 | 41 |
| 5 | 8,8 | 3 | 9,1 | 55 |
| 6 | 16,2 | — | 17,0 | 12 |
| 7 | 10,2 | 7 | 11,6 | 59 |
| 8 | — | 0 | — | 19,4 |

и способа нанесения красителя на волокно (крашение, печатание). Недостаток информации не позволяет всесторонне оценить влияние условий фиксации на скорость и степень гидролиза красителей и требует проведения специальных систематических исследований в этом направлении.

**ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ МОДЕЛЯМИ ВОЛОКОН**

Как уже указывалось ранее, реакция между активными красителями и волокном в реальных условиях крашения и печатания протекает в гетерогенных условиях, поэтому следует четко отличать макроскопическую и микроскопическую скорости реакции. Макроскопическая скорость реакции включает в себя согласно уравнению (11) скорость массопереноса и скорость истинной химической реакции. Рассмотрим истинную химическую реакцию, не осложненную, не маскированную процессом диффузии.

В чистом виде не осложненную диффузией реакцию красителя с волокном наблюдать не представляется возможным, если только реакция не протекает в кинетической области. Однако ее можно моделировать на водорастворимых моделях волокон, с которыми реакция может изучаться в гомогенной жидкой среде.

Изучение скорости протекания реакции активных красителей с модельными соединениями в зависимости от температуры, pH среды, концентрации красителя и модельного соединения, ионной силы раствора и других факторов, играющих важную роль в процессах крашения и печатания, позволяет установить кинетические закономерности протекания истинной реакции активных красителей с функциональными группами волокна. Однако полученные в модельных экспериментах результаты не могут быть

механически перенесены на реальные условия крашения или печатания, поскольку фактор гетерогенности может сильно изменить кинетику процесса. В то же время химизм реакции можно с успехом изучить и установить в экспериментах с модельными соединениями. Несовпадение кинетики реакции активных красителей с модельными соединениями в гомогенной жидкой среде с кинетикой реакции с волокном в реальных условиях крашения и печатания обусловлено следующими причинами.

1. Проявлением геометрического (плотная структура волокна) и энергетического (торможение на активных центрах) факторов обусловлено торможение диффузии и, как следствие, химической реакции. Это справедливо при протекании процесса в диффузионной области.

2. Активные красители в большей или меньшей степени (в зависимости от их строения и химической природы волокна) обладают сродством к волокну. В связи с этим концентрация красителя в фазе волокна будет значительно превышать концентрацию красителя в экспериментах с модельными соединениями красителей, когда краситель равномерно распределен по всему объему реакционной системы. Поскольку скорость всякой реакции (гомогенной или гетерогенной) пропорциональна концентрации реагирующего вещества, то естественно, что при повышенной концентрации красителя в фазе волокна скорость протекания реакции красителя с волокном будет больше, чем протекания жидкофазной реакции с модельными соединениями.

Таким образом, эти два фактора противоположно влияют на скорость протекания гетерогенной реакции: первый ее затормаживает, а второй ускоряет. Это следует принимать во внимание при выполнении модельных опытов, поскольку в зависимости от того, какой фактор превалирует, может оказаться, что скорость гомогенной реакции будет выше или ниже скорости гетерогенной реакции.

Прежде чем перейти к изложению сравнительных данных по кинетике гомогенных и гетерогенных реакций активных красителей с модельными соединениями и с волокнами, необходимо подчеркнуть важность выбора модельных соединений, которые должны максимально приближаться по своим свойствам к моделируемым волокнам. Выбор модельных соединений должен производиться прежде всего в зависимости от природы моделируемого волокнистого материала.

Целлюлозные волокна могут моделироваться низкомолекулярными углеводами [21, 22, 95, 141—146], причем химическая структура этого углевода должна быть максимально близка к структуре элементарного звена целлюлозы. Наиболее подходящей моделью с этой точки зрения могут быть глюкозиды [21, 141—146]. Для моделирования различных гидроксильных групп элементарного звена целлюлозы могут быть использованы углеводы, в которых заблокированы или модифицированы первичные или

вторичные гидроксильные группы, например моно-, дикарбоксил-, диальдегидцеллюлоза [147]. Моделирование целлюлозных субстратов простейшими спиртами (пропиловый, изопропиловый и др.), как это делается рядом авторов [21, 22], на наш взгляд, является неправомерным, поскольку нуклеофильность гидроксильных групп в этих спиртах и в элементарном звене целлюлозы будет сильно различаться [102].

Поливинилспиртовое (ПВС) волокно очень удобно моделировать непосредственно самим ПВС, поскольку он растворим в воде и с ним можно проводить эксперименты в гомогенной жидкофазной системе [148, 149]. Однако

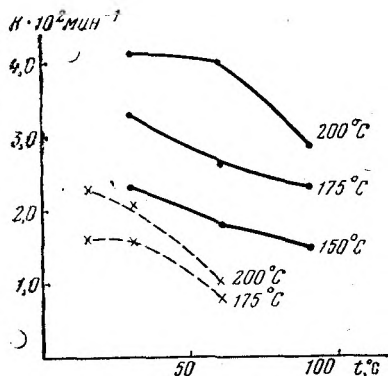


Рис. 40. Изменение во времени константы скорости взаимодействия красителей ярко-желтого Н5Г (—) и проционового синего НВ (---) в условиях плюсовочно-термического метода крашения

и в этом случае сравнительного изучения реакции активных красителей с субстратом в гомогенной и гетерогенной средах следует учитывать, что ПВС-волокно отличается от ПВС как такового не только наличием определенной физической структуры различной доступности для реакции с красителем, но и некоторой химической модификацией: наличием формальдегидных мостиков, придающих волокну нерастворимость в щелочных водных растворах и одновременно блокирующих определенное число гидроксильных групп.

Поэтому сравнительное изучение ПВС и ПВС-волокна следует проводить с ПВС-волокном, не прошедшим стадию обработки формальдегидом.

Белковые и полиамидные волокна достаточно полно (с точки зрения химизма реакции с активными красителями) моделируются соответствующими аминокислотами. Причем шерсть и натуральный шелк моделируются наборами кислот, определяющих реакционную способность кератина и фиброина [65, 119, 120, 150]. Полиамидные волокна могут моделироваться одной аминокислотой или водорастворимым димером или олигомером, строение которых соответствует химической структуре моделируемого полиамида. В частности, капроамид моделируется ϵ -аминокапроновой кислотой или водорастворимым олигомером ее поликонденсации [78].

Как уже отмечалось ранее, при различных методах крашения и печатания начальный участок кинетической кривой соответствует истинной скорости реакции, поскольку в этот начальный момент времени с активными группами волокна реагирует краситель, находящийся в непосредственном контакте с этими группами

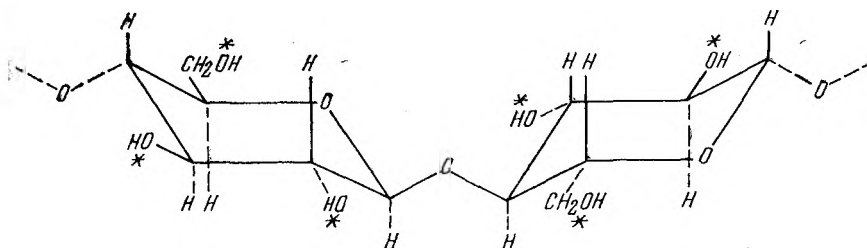
и ему не требуется время на массоперенос из внешней фазы к этим активным центрам волокна. Истинную скорость реакции активных красителей с волокном можно в этих случаях определять из кинетических кривых фиксации красителя в реальных условиях крашения и печатания. В этом случае правильно расчет истинной скорости реакции производить экстраполяцией кинетической кривой к моменту времени $t = 0$.

При всех методах фиксации в крашении и печатании начальная скорость реакции значительно выше скорости фиксации на последующих этапах, что обусловлено участием на первой стадии в реакции фракции красителя, находящейся в контакте с активными центрами.

На рис. 40 показано [77] изменение во времени константы скорости реакции красителей остиазина ярко-желтого Н5G и проционового синего НВ с хлопковым волокном при плюсовочно-термофиксационном методе крашения. Снижение скорости реакции красителя с волокном во времени иллюстрируется данными табл. 45.

Моделирование гидроксилсодержащих волокон (целлюлозные и ПВС)

На приведенной ниже схеме показана структура макромолекулы целлюлозы и активные центры (обозначены звездочкой) в элементарных звеньях, с которыми могут реагировать активные красители.



На основании этой схемы можно считать возможным моделирование целлюлозы низкомолекулярными водорастворимыми гидроксилсодержащими соединениями.

Большинство кинетических исследований такого характера произведено с галоидгетероциклическими активными красителями. Эти работы, как правило, включают в себя сравнительное изучение скорости реакции красителей с водой (гидролиз) и модельными соединениями, в качестве которых используются углеводы (глюкоза, глюкозиды, маннит, сорбит) и простейшие спирты (метиловый, этиловый, пропиловый).

В работе [21] впервые было проведено сравнительное изучение скорости реакции дихлортриазинных красителей с водой

и со спиртами различного строения. Красители со всеми спиртами (за исключением вторичного изопропилового) реагируют быстрее, чем с водой, что обусловлено большей склонностью спиртов к ионизации. Близкие результаты получены для дихлорхиноксалиновых красителей [95] и водорастворимых и нерастворимых в воде моделей целлюлозы.

В ряде работ [110, 114] было показано, что отношение скоростей реакции гидролиза и алкоголиза активных красителей одного типа постоянно (табл. 43) и изменяется при переходе от одной группы красителей к другой (табл. 44).

Т а б л и ц а 43

**Сравнительные скорости гидролиза и сорбитолиза
активных дихлортриазиновых красителей**

($T = 25^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 10,0$; $C_{\text{сорбит}} = 1\text{M}$)

| Проционовый краситель | $\kappa'_{\text{сорб}} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$ | $\kappa'_G \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$ | $\kappa'_{\text{сорб}} / \kappa'_G$ |
|-----------------------|--|--|-------------------------------------|
| Желтый R | 27,4 | 0,60 | 45,7 |
| Ярко-желтый 6G | 14,0 | 3,46 | 40,7 |
| Ярко-оранжевый G | 36,2 | 0,85 | 42,7 |
| Алый G | 27,4 | 0,63 | 43,7 |
| Ярко-красный 2B | 455 | 11,2 | 40,7 |
| Ярко-красный 5B | 181 | 4,55 | 39,8 |
| Ярко-синий R | 51,1 | 1,07 | 47,8 |
| Синий 3G | 147 | 3,70 | 39,8 |

Т а б л и ц а 44

**Скорости гидролиза и сорбитолиза активных дихлортриазиновых
и дихлорхиноксалиновых красителей ($\text{pH} = 10$; $T = 25^\circ \text{C}$)**

| Краситель | $\kappa'_{\text{сорб}}, \text{ мин}^{-1}$ | $\kappa'_G, \text{ мин}^{-1}$ | $\kappa'_{\text{сорб}} / \kappa'_G$ |
|-------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| Проционовый желтый R | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 19 |
| » ярко-красный 2B | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 19 |
| Левафиксовый желтый ERL | $6,5 \cdot 10^{-4}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | 13 |
| » ярко-красный E-2B | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,75 \cdot 10^{-4}$ | 12 |

И. Шоре [119], изучая влияние pH среды на кинетику взаимодействия монохлортриазинового красителя проционового ярко-красного НЗВ со спиртами этиловым и изопропиловым, обнаружил, что отношения констант реакций второго порядка алкоголиза и гидролиза остаются постоянными для этанола-32 и изопропанола-8.

Как и в случае реакции гидролиза, скорость алкоголиза активных красителей существенно зависит от концентрации реагиру-

ющих веществ, pH среды, температуры и реакционной способности красителей и спиртов, что являлось предметом многих исследований [13—17].

Анализ этих работ показывает, что реакция алкоголиза активных красителей, происходящая в водно-спиртовых растворах, является более сложной, чем реакция гидролиза, но протекает по тем же схемам нуклеофильного замещения или присоединения.

В работах Х. Цолингера с сотрудниками [136, 151] показано, что сложность кинетики реакции алкоголиза активных красителей обусловлена существованием красителя в различных

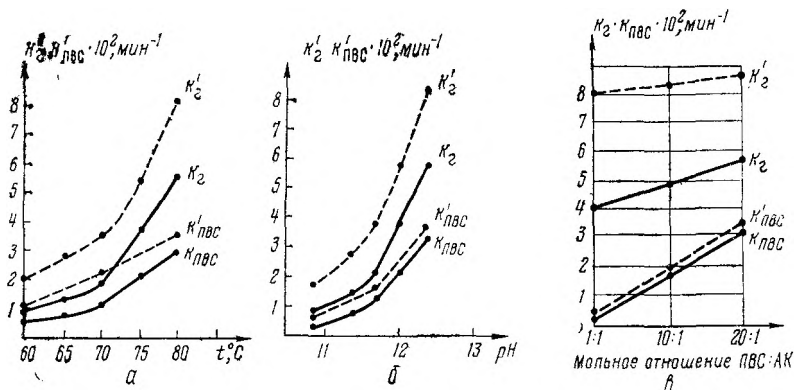


Рис. 41. Зависимость от температуры (а), pH среды (б) и мольного соотношения (в) скорости взаимодействия с ПВС и водой (K_r) красителей проционного синего НВ (—) и проционного ярко-красного НЗВ (---)

таутомерных формах, отличающихся реакционной способностью, возможностью агрегации красителей в водных растворах и образованием комплексов краситель — модельное соединение.

Удобным объектом моделирования является ПВС-волокно, которое можно моделировать водорастворимым ПВС. Был изучен [148, 149] кинетический механизм взаимодействия активных красителей с этим волокном и с ПВС в водных щелочных растворах.

Изучалось влияние температуры, pH среды и мольного отношения ПВС : краситель на скорость взаимодействия между ними. Методом бумажной хроматографии следили за изменением в реакционной системе содержания продукта взаимодействия активного красителя с ПВС, а также гидролизованной и активной формы красителя.

Продукт взаимодействия ПВС с активным красителем, имеющий высокую молекулярную массу, остается после проявления хроматограммы на ее стартовой линии, в то время как две другие формы красителя поднимаются выше. Поскольку реакцию активных красителей с ПВС проводили в водных щелочных растворах,

одновременно с основной реакцией протекала побочная реакция гидролиза красителя.

На рис. 41 показана зависимость констант скорости гидролиза и алкоголиза от температуры, pH среды и мольного соотношения ПВС : АК для двух монохлортриазиновых красителей [148].

Как можно видеть из рис. 41, общей закономерностью является более высокая скорость гидролиза по сравнению со скоростью алкоголиза при всех изученных значениях pH, температуры и соотношения ПВС : краситель.

Этот факт является исключительным для реакции активных красителей с гидроксилсодержащими водорастворимыми препаратами и, вероятно, связан с меньшей степенью диссоциации гидроксильных групп ПВС по сравнению с диссоциацией воды.

Моделирование белковых и полиамидных волокон

Моделирование полиамидных волокон может производиться соответствующей аминокислотой или продуктом конденсации диамина и дикарбоновой кислоты.

В работах Г. Е. Кричевского и Б. Вохобова [78] изучена кинетика взаимодействия активных β -оксиэтилсульфоновых красителей с ξ -аминокапроновой кислотой — моделью волокна капрон в зависимости от температуры, pH среды и концентрации красителя (табл. 45).

Т а б л и ц а 45

Кинетика взаимодействия β -оксиэтилсульфонового красителя
ремазольного ярко-синего R с ξ -аминокапроновой кислотой

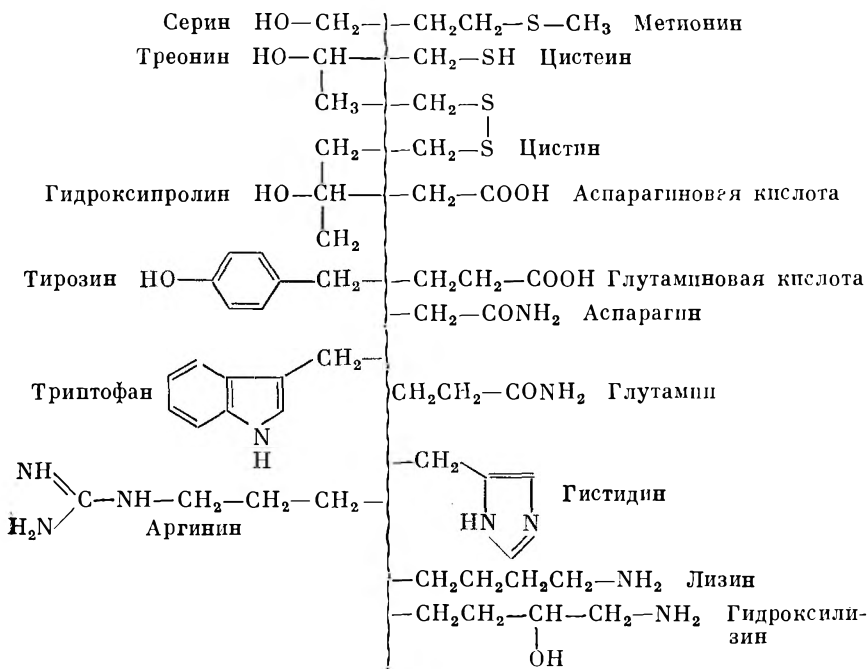
| pH | Переход в винил- сульфоновую форму $K_1 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$ | | | Взаимодействие с ξ -аминокапроно- вой кислотой $K_2 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$ | | | Гидролиз $K_3 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | | |
|------|--|-------|-------|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | 70° C | 80° C | 90° C | 70° C | 80° C | 90° C | 70° C | 80° C | 90° C |
| 6,6 | 1,38 | 2,13 | 5,13 | 0,94 | 1,31 | 2,04 | — | 0,44 | 0,54 |
| 7,6 | 4,08 | 6,60 | 9,90 | 2,08 | 2,22 | 4,24 | 0,68 | 1,86 | 2,11 |
| 8,6 | 9,12 | 15,40 | 34,50 | 4,14 | 5,13 | 5,90 | 1,96 | 2,27 | 3,00 |
| 10,2 | 13,20 | 34,65 | 69,3 | 5,32 | 7,93 | 9,20 | 3,54 | 7,93 | 9,20 |

Как можно видеть из данных табл. 45, скорость взаимодействия винилсульфоновой формы красителя с аминокислотой существенно зависит от pH среды и температуры. Если сравнивать скорости превращения эфирной формы красителя в винилсульфоновую (K_1), взаимодействия винилсульфоновой формы с аминокислотой (K_2) и с водой (K_3), то в нейтральной и слабощелочной ($\text{pH} = 6,6 \div 8,6$) средах соотношение будет следующее $K_1 > K_2 > K_3$. В среднешелочной среде при $\text{pH} = 10,2$ скорости

взаимодействия винилсульфоновой формы с аминокислотой и с водой становятся сравнимыми $K_2 \approx K_3$.

Многие исследования посвящены изучению взаимодействия активных красителей различного типа с аминокислотами, моделирующими кератин шерсти и фиброин шелка. Следует отметить, что моделирование этих белков смесью аминокислот — задача очень сложная, поскольку кератин и фиброин имеют чрезвычайно сложную химическую и физическую структуру. Набор аминокислот может передать свойства только первичной структуры, а влияние вторичной, третичной, четвертичной и морфологической структуры белков на кинетику взаимодействия с активными красителями может быть изучено на водорастворимых белках и непосредственно на волокнах шерсти и натурального шелка.

На приведенной ниже схеме показаны аминокислотные остатки кератина и фиброина в боковых цепях, теоретически способные реагировать с активными красителями.



Пионером в изучении взаимодействия активных красителей с аминокислотами был В. Вшианский [152], исследовавший хлортриазиновые красители в реакции с аланином, аргинином, гистидином, лизином и глутаминовой кислотой. В этой работе были выделены и идентифицированы продукты взаимодействия красителей с аминокислотами. Отмечается, что максимум взаимодействия достигается при $\text{pH} = 8$.

Г. Хорнуф и Х. Флат [153] изучали реакцию с различными аминокислотами моно- и дихлортриазиновых красителей с одинаковыми хромоформными системами при температуре кипения. Аланин и пролин, моделирующие первичные и вторичные аминокислоты белка, давали максимум выхода продукта реакции при $pH = 9$. Было изучено поведение при $pH = 9$ шести концевых аминокислот. Из них глицин реагировал наиболее активно, а дикарбоновая кислота — наиболее трудно. Было показано отсутствие реакции с амидной группой пропионамида, моделирующей первичную амидную группу аспарагина и глутамина. При $pH < 9$ не идет реакция красителей с $\alpha = N$ -(2,6-динитро)-4-сульфофенильными производными серина.

Реакция с тиогликолевой и 4-гидрооксибензойной кислотами также имеет максимум выхода при $pH = 9$. В качестве модели пептидных связей был использован капроамид с блокированными динитрофторбензолом концевыми аминокислотными группами. Реакционная способность этой модели изучалась при взаимодействии с дисперсным активным процианайловым красителем синим R.

У. Баумгарте [154] изучал на примере акриламидных красителей реакцию со свободными аминокислотами. Цистеин и тиогликолевая кислота реагируют при $pH > 2$, глицин, аланин, аргинин, лизин, серин и тирозин — при $pH > 4$, цистин — при $pH > 5$, гликолевая кислота в реакцию с красителями не вступала. Красители производные 3-хлорпропиониламина с одинаковыми хромофорами имеют несколько иную реакционную способность: цистеин реагирует при $pH > 3$, тиогликолевая кислота и глицин — при $pH > 4$; аланин, аргинин, лизин, серин — при $pH > 5$; цистин — при $pH > 7$; гликолевая кислота в реакцию не вступает. А. Дербишер и Г. Тристрам [155] также изучали реакцию акриламидных красителей с водорастворимыми моделями белков и установили, что гексаметилендиамин и пиперидин интенсивно реагируют, тиогликолевая кислота не столь активна, а гексан-1,6-диол и N_1N' -диацилгексаметилендиамин не реагируют.

А. Д. Вирник и М. А. Чекалин [156, 157] использовали N-ацетилированные аминокислоты как модели фибрина в реакции с дихлортриазиновыми красителями. Глицин и α -N-ацетилгистидин реагировали при $pH = 5 \div 6$ и температуре $60^\circ C$; обе эти модели (N-ацетилтирозин и N-бензоилсерин) реагировали при температуре $25^\circ C$ и $pH = 10$; не обнаружена реакция между N-ацетилглицином (модель пептидной группы), α -N-ацетилтриптофаном и α -N-ацетиларгинином. В щелочной среде в реакцию с дихлортриазиновыми красителями вступают модельные соединения, содержащие гидроксильные и фенольные группы.

Эти же авторы на примере монохлортриазиновых красителей обнаружили продукты реакции при температуре $78^\circ C$ и $pH = 10$ с глицином и N-ацетилированными производными гистидина и тирозина, в то время как реакция этих красителей с N-бензоил-

серином не протекала. Хлорацетильные и винилсульфоновые красители в этих условиях реагировали только с глицином и α -N-ацетилгистидином.

Реакцию с глицином авторы [156, 157] объясняют тем, что ион глицина содержит непротонированную аминогруппу, поскольку концентрация аниона глицина очень низка в слабодиссоциирующей среде и начинает сильно возрастать при pH выше 7,7 [157].

Реакция между дихлортриазиновым красителем и глицином при pH = 5 ÷ 6 более быстро протекает в водно-спиртовом или диоксановом растворе, чем в воде. Этот факт указывает на то, что незаряженная форма глицина реагирует более активно, чем биион. Большая реакционная способность гистидинового кольца по сравнению с триптофановым обусловлена большим участием неподеленной пары электронов азота в ароматической системе индольного остатка. Низкая реакционная способность аргинина обусловлена высоким pH = 12,48 гуанидиновой группы, начинающей протонизироваться только при pK = 10 [157].

Д. Льюис с сотрудниками [158], изучавшие реакцию хлорацетильных красителей с аминокислотами, показали, что образуются продукты реакции с глицином и аланином при pH = 7 ÷ 10; тирозином и N-ацетилтирозином — при pH = 7,5; лизином и лейцином — при pH = 8; цистином — при pH = 7—8; цистеином и N-ацетилцистеином — при pH = 4 ÷ 8; метионином — при pH = 2,2; гистидином — при pH = 5 ÷ 7; аргинин в реакцию не вступает.

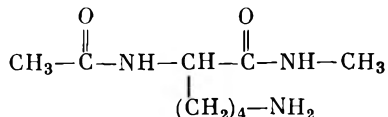
Корбет [159] определил сравнительную скорость реакции винилсульфонового ремазолевого красителя красного В с различными амино- и тиоамино- и гидроксиаминокислотами, рассчитал сравнительную реакционную способность тиоловой, аминокислотной и гидроксильной групп и расположил их в следующий ряд: 10 000 : 100 : 1.

Серию работ по изучению взаимодействия с аминокислотами активных красителей, содержащих винилсульфоновую и тиосульфатную группы, провел Ф. Остерлох [160—163]. В частности, он показал, что красители, содержащие одну, две и три тиосульфатные группы, с различной активностью реагируют с цистином и цистеином. При pH = 5,2 и температуре 100° C реакция красителя с одной тиосульфатной группой с цистеином протекает значительно быстрее, чем с цистином.

Ф. Остерлох [163] изучил взаимодействие с аминокислотами нового типа активных хосталановых красителей для шерсти, образующихся при взаимодействии метилтаурина с β -оксизтилсульфоновыми красителями. Красители этого типа, так же как и β -оксизтилсульфоновые, превращаются в активную винилсульфоновую форму при pH = 5 и температуре 100° C. Опыты с модельными аминокислотами показали, что сульфгидрильные группы цистеина более реакционноспособны, чем его аминогруппы.

При температуре 100 °С реакция идет целиком за счет сульфгидрильных групп.

Д. Маузецаль [164] провел исследование взаимодействия семи ланозоловых 5-эмакриламидных красителей с моделью кератина шерсти, в качестве которой был им выбран *N*- α -ацетиллизин-метиламид



Были выделены продукты взаимодействия красителей при $\text{pH} = 7$ и температуре 100° С с моделью, причем состав продуктов изменялся в зависимости от мольного соотношения в реакционной системе красителя и модели. Реакция протекала по механизму нуклеофильного замещения.

Особое место среди всех исследований, посвященных изучению механизма взаимодействия активных красителей с белковыми волокнами, занимают работы И. Шоре [65, 119, 120, 150]. В них проведено систематическое сравнительное изучение кинетики взаимодействия активного монохлортриазинового красителя проционового ярко-красного НЗВ с большим числом модельных аминокислот, тиоспиртов, аминов, аммиака, водорастворимых белков и, наконец, с самим волокном шерсти. Мы остановимся на результатах этого исследования по взаимодействию монохлортриазинового красителя с аминокислотами, тиоспиртами, аминами, аммиаком, водорастворимыми белками.

Представляют интерес приведенные И. Шоре данные об относительной реакционной способности функциональных групп белков на основании поведения большого числа модельных соединений.

Сравнение реакционной способности производных этила, содержащих —SH; —NH₂; — алифатические и фенольные —ОН-группы, показало [119], что наибольшей реакционной способностью, особенно в кислой среде, обладают сульфгидрильные группы. Реакционная способность аминогрупп сильно зависит от pH среды, приближаясь к реакционной способности сульфгидрильных в щелочной среде, где аминогруппа находится в непротонированной форме. Фенольный гидроксил близок по реакционной способности к гидроксилу этилового спирта.

На основании этих исследований И. Шоре [119] делает вывод о том, что с хлортриазиновыми красителями реагируют следующие функциональные группы белков в порядке убывания их реакционной способности: сульфгидрильная группа цистеина, N-концевые аминогруппы, имидозоловая гистидина, аминогруппа лизина, спиртовая серина, фенольная тирозина, гуанидиновая аргинина и спиртовая треонина. Индолиловая группа триптофана в боковых цепях реагирует только при высоких значениях pH. Дисуль-

фидная группа цистина и тиоэфирная группа метионина не реагируют в условиях $\text{pH} = 4 \div 12$. Реакция красителя с белками сопровождается гидролизом и аммонолизом красителя.

Взаимодействие с сульфгидрильными группами цистеина и гидроксильными группами серина, треонина и тирозина, по мнению Шоре [119], протекает в результате нуклеофильной атаки хлортриазинового кольца аминокислотами в ионизированной анионной форме.

Реакция с аминоклуппами и гуанидиновыми группами протекает в непротонированной форме или протонирование идет за счет ионизации аминоклупп красителя.

Подводя итог многочисленным работам, посвященным взаимодействию активных красителей различных типов с низкомолекулярными водорастворимыми моделями белков, следует отметить, что эти работы выявили существенное влияние природы активного центра красителей и условий реакции, прежде всего температуры и pH среды, на реакционную способность модельных соединений. Однако общей закономерностью можно считать более высокую реакционную способность сульфгидрильных групп в кислой среде и первичных аминоклупп в нейтральной и щелочной средах.

Более корректным моделированием кератина и фиброина можно считать изучение реакционной способности водорастворимых белков различного аминокислотного состава и молекулярной массы, что было сделано в работе И. Шоре [120]. В качестве таких водорастворимых протеинов были изучены салмин, лизозим, гемоглобин, овальбумин, эдестин, казеин, желатин, зеин и глиадин.

Было обнаружено хорошее совпадение между поведением этих водорастворимых белков и модельных аминокислот, их составляющих. На основании этих экспериментов И. Шоре делает вывод о том, что в белках наибольшую роль в ковалентном связывании активных хлортриазиновых красителей играют сульфгидрильные группы цистеина, первичные аминоклуппы лизина и N-концевые аминокислотные остатки и имидазольные группы гистидина. Какие из этих функциональных групп играют более важную роль, зависит от условий реакции и прежде всего от pH среды, аминокислотного состава белка и от его молекулярной массы.

Сульфгидрильные группы активно реагируют с красителем в широком интервале pH , роль первичных аминоклупп возрастает с повышением щелочности среды, поскольку непротонированный амин является более нуклеофильным реагентом, чем его аммониевый ион. Менее основные имидазольные группы проявляют свою активность в нейтральной среде. Количество имидазольных и сульфгидрильных групп в белках невелико. Концевые аминоклуппы содержатся в большом количестве в низкомолекулярных полипептидах. Для белков, не содержащих серу, например салмина и желатина, и содержащих серу только в форме цистина, например лизозима и казеина, аминоклуппы лизина и гидроксилизина

являются важнейшими активными центрами для связывания красителя. Меньшую роль играют гуанидиновые группы аргинина, гидроксильные и фенольные группы серина, треонина, гидроксипролина, гидроксизина и тирозина. Амидные группы не играют существенной роли, за исключением неполярных белков, таких, как зеин и глиадин. Индолные группы триптофана не активны, за исключением сильнощелочной среды. Дисульфидные группы цистина и тиозфирные группы метионина не реагируют с красителем в интервале $\text{pH} = 4 \div 12$.

ФИКСАЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ВОЛОКНОМ

Применение методов гетерогенной химической кинетики для количественной оценки скорости фиксации активных красителей

Как уже указывалось ранее, фиксация активных красителей является гетерогенной химической реакцией, в которой акт химического взаимодействия красителя с функциональными группами волокна происходит при условии доставки (в результате диффузии) красителя к активным центрам волокна и сорбции на этих активных центрах. Поэтому для количественной кинетической оценки фиксации активных красителей химической реакцией применимы методы гетерогенной химической кинетики [19].

Возможны три метода решения задач гетерогенной химической кинетики [19].

Первый заключается в точном аналитическом решении дифференциальных кинетических уравнений.

При исследовании кинетики крашения активными красителями такой путь решения задачи связан с серьезными трудностями [32, 33]. Так, недостаточна информация о функциональной зависимости между изменением во времени концентрации сорбированной активной формы красителя и соответствующим изменением концентрации активной формы красителя во внешней фазе. Поэтому трудно сформулировать в аналитической форме краевые условия для дифференциальных кинетических уравнений, описывающих процессы, происходящие в системах краситель — волокно. Другая трудность заключается в математической сложности точных решений кинетических уравнений, имеющих вид бесконечных рядов, сходимость которых часто довольно плохая. Для решения конкретных технологических задач использование таких решений затруднительно.

Второй метод предполагает полный отказ от аналитического исследования и использует метод теории подобия [19].

Применительно к крашению методы теории подобия применялись Б. Милицевичем и Р. Мак-Грегором [73, 74], а в работах Г. Е. Кричевского и И. М. Мовшовича [72] для описания диффузионных процессов, в которых химическая реакция отсутствует.

В работах [73, 74] отмечается возможность использования теории подобия в рамках неравновесной термодинамики для количественной оценки массопереноса красителя с последующей его хемосорбцией. Однако дальше вывода общего уравнения авторы не пошли.

Трудность использования методов теории подобия в гетерогенной химической кинетике, по мнению М. Г. Слинко [165], наталкивается на несовместимость условий подобия для химического необратимого процесса с условиями подобия для процессов массопереноса.

Третий метод [19, 166] заключается в изучении химических гетерогенных процессов в определенных стационарных или квазистационарных состояниях, когда процессы диффузии и химической реакции могут считаться в определенной степени независимыми друг от друга. Подобный метод позволяет получать математически простые приближенные решения, описывающие кинетику реальных процессов.

Метод стационарных и квазистационарных состояний. Стационарное состояние. Метод стационарных состояний, или равнодоступной поверхности [19], применим в том случае, когда все участки поверхности могут считаться одинаково доступными в диффузионном отношении.

Для пористых адсорбентов, к которым относятся текстильные волокна, метод равнодоступной поверхности не применим, поскольку они гетерогенны по своей физической структуре. Применительно к красителям можно говорить только об условной равнодоступности субстрата, имея в виду аморфные участки волокна [71]. Количественно доступность эта выражается величиной «эффективного» объема волокна, который зависит не только от физической природы волокна, но и от пространственной конфигурации и молекулярной массы красителей [71]. В работах [273, 274, 285, 286] показано, что целлюлозные волокна содержат активные центры с различной активностью по отношению к прямым красителям. Небольшое число активных центров отличается сравнительно высокой энергией связывания красителя (18—20 ккал/моль), основная часть активных центров имеет низкую энергию связывания красителя (14—16 ккал/моль).

Для текстильных волокон можно использовать теорию Я. Б. Зельдовича [167], согласно которой скорость реакции на пористом материале складывается из скоростей на различных участках поверхности, характеризующихся различной степенью доступности. Я. Б. Зельдович предложил в случае мелкопористых материалов, к которым можно отнести текстильные волокна, рассматривать гетерогенную химическую реакцию как происходящую во всем доступном объеме материала, причем реагирующее вещество доставляется диффузией из другой фазы. Согласно [167] диффузия реагента в слой мелкопористого вещества бесконечной толщины протекает следующим образом. Концентрация реагента

у поверхности адсорбента предполагается постоянной и равна C_0 . Вследствие бесконечной толщины слоя его можно считать плоским и рассматривать задачу как одномерную диффузию в направлении, перпендикулярном поверхности слоя, с одновременной химической реакцией. Чтобы не учитывать форму и размер пор, диффузию предполагают происходящей в гомогенной среде с эффективным коэффициентом диффузии D , усредненным по всему объему субстрата. Вводят также эффективную скорость реакции $f(C_a)$, где C_a — концентрация активной формы красителя в некоторой точке внутри пористого материала, рассчитанная на единицу объема; $f(C_a)$ — количество вещества, расходуемого в этой точке в единицу времени на единицу объема вследствие реакции. Уравнение диффузии реагента в слое мелкопористого адсорбента приобретает вид:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - f(C_a), \quad (31)$$

где x — расстояние рассматриваемой точки от поверхности.

В стационарном состоянии концентрация реагента в каждой точке объема субстрата постоянна во времени, т. е. $\partial C_a / \partial t = 0$, независимо от начальных условий. Тогда уравнение (31) становится обыкновенным дифференциальным уравнением:

$$D \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - f(C_a) = 0 \quad (32)$$

и решается в квадратурах для произвольного вида функции $f(C_a)$.

В наиболее простом с математической точки зрения и существенно важном для фиксации активных красителей случае реакции первого или псевдопервого порядка для стационарной концентрации реагента в данной точке адсорбента C_a получаем [19]

$$C_a = C_0 \exp - x \sqrt{\frac{\kappa}{D}}. \quad (33)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае стационарная концентрация реагента экспоненциально падает с увеличением расстояния от поверхности x . При этом скорость убывания C_a определяется величиной

$$L = \sqrt{\frac{D}{\kappa}}, \quad (34)$$

которую Я. Б. Зельдович назвал «эффективной глубиной проникновения». Действительно, L имеет размерность длины.

Из соотношения (33) можно заметить, что в отличие от обычной (гомогенной) кинетики стационарная концентрация реагента в различных точках пористого вещества не одинакова, а уменьшается с расстоянием от поверхности, хотя и постоянна во времени.

Имеется [19] решение уравнения (32) и для более общего случая реакции n -го порядка. Поскольку в теории крашения

активными красителями принято считать реакцию красителя с волокном реакцией псевдопервого порядка, можно ограничиться использованием уравнений (33) и (34).

Согласно уравнению (34) можно сказать, что вследствие взаимозависимости явлений диффузии и химической реакции реагирующее вещество не может проникнуть в сорбент на глубину, превышающую расстояние L .

Эффективная глубина проникания L , предложенная в работах [19, 167], играет чрезвычайно важную роль в теории и практике применения активных красителей. Величина L определяет глубину проникания в волокно красителя. Эта глубина согласно формуле (34) определяется соотношением скоростей диффузии и истинной химической реакции. Чем выше реакционная способность красителя при постоянном значении скорости диффузии, тем менее глубоко проникает в волокно краситель. И напротив, чем выше скорость диффузии красителей при постоянстве их реакционной способности, тем глубже проникает в волокно краситель.

На рис. 42 приведены концентрационные профили, полученные при крашении многослойных целлофановых мембран активными красителями [92, 275]. Как можно видеть, концентрационный профиль ковалентно-фиксированного красителя отличается от концентрационного профиля гидролизованного красителя. В первом случае иммобилизация красителя приводит к резкому снижению его концентрации по мере проникания его в глубь мембраны (экспоненциальная зависимость). Во втором случае неактивная форма красителя диффундирует по механизму активированной диффузии, сопровождаемой обратимой сорбцией на активных центрах.

Более высокое значение эффективной глубины проникания красителя L можно ожидать в периодических методах крашения при сравнительно умеренной температуре крашения. Для хлопкового волокна со средним диаметром $d \approx 10$ мкм при полном прокрасе расчетная эффективная глубина проникания L должна составить 3—5 мкм.

В работе Гербера и Ульгофера [64, 168] приведены значения эффективной глубины проникания дифторхлорпиримидиновых красителей в хлопок и трихлорпиримидиновых красителей в вискозное волокно в зависимости от диффузионных свойств и реакционной способности красителей (табл. 46).

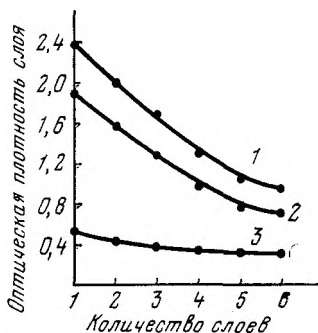


Рис. 42. Распределение активного ремазолового красителя в многослойной целлофановой мембране в условиях периодического метода крашения:

1 — общее содержание красителя; 2 — ковалентно-фиксированный краситель; 3 — незафиксированный краситель

Эффективная глубина проникания дифторхлорпиримидиновых красителей в хлопок ($T = 40^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 10,8$)

| Дримареновый краситель | Коэффициент диффузии $D \cdot 10^2$, $\text{см}^2/\text{с}$ | Реакционная способность $k_v \cdot 10^2$, мин^{-1} | Эффективная глубина проникания, L , ммк | |
|---|--|--|---|--------------|
| | | | экспериментальная | по расчету * |
| Золотисто-желтый К-L (С. I активный оранжевый 67) | 340 | 7,95 | 5,06 | 8,44 |
| Экспериментальный I | 48 | 4,12 | 2,64 | 4,48 |
| » II | 3 | 36,0 | 0,22 | 1,18 |
| Ярко-красный К-BL (С. I активный красный 124) | 45 | 4,6 | 2,42 | 4,03 |
| Экспериментальный III | 45 | 6,3 | 2,08 | 3,45 |
| Ярко-синий К-BL (С. I активный синий 114) | 80 | 2,2 | 4,58 | 7,78 |
| Экспериментальный IV | 27,5 | 12,1 | 1,17 | 1,95 |
| Темно-синий К-2RL (С. I активный фиолетовый 23) | 63 | 15,4 | 1,56 | 2,62 |
| Экспериментальный V | 55 | 6,5 | 2,26 | 3,76 |

* Рассчитаны по формуле (34) автором монографии.

Как можно видеть, экспериментальные и расчетные значения эффективной глубины проникания не совпадают. Во всех случаях экспериментальные величины ниже, чем расчетные. Однако корреляция между ними имеется и, бесспорно, проявляется влияние на экспериментальные значения L отношения $(D/K)^{1/2}$.

Как ранее указывалось, в гетерогенной химической кинетике различают понятия макроскопической и истинной кинетики [19, 32, 33].

Макроскопическая кинетика совпадает с наблюдаемой скоростью реакции и складывается из массопереноса реагента к реакционной поверхности и химической реакции на этой поверхности.

Численно она характеризуется количеством вещества, реагирующего за единицу времени на единицу свободной внешней поверхности адсорбента (но не полной его внутренней поверхности), которое обозначается через dm/dt . Оно равно диффузионному потоку, проходящему через единицу свободной поверхности:

$$\frac{dm}{dt} = -D \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=0} \cdot \quad (35)$$

Если истинная кинетика на активной поверхности соответствует первому порядку, то макроскопическая скорость реакции описывается уравнением [19]

$$\frac{dm}{dt} = C_0 \sqrt{D\kappa}. \quad (36)$$

При реакции n -го порядка

$$\frac{dm}{dt} = C_0^{n+1} \sqrt{\frac{2}{n+1} D\kappa}. \quad (37)$$

Уравнение (36) очень близко к уравнению П. Дэнкварта [169, 170] для диффузии, сорбции и химической реакции, которое использовано в работах Престона, Ферна [22] и других авторов [23, 24].

П. Дэнквартс решает кинетическое дифференциальное уравнение гетерогенной химической реакции (31) с диффузией в бесконечную плоскую пластину для начальных и граничных условий:

$$t = 0; x = 0; C = 0;$$

$$t > 0; x = 0; C = C' = \text{const (концентрация на поверхности);}$$

$$t > 0; x = \infty; C = 0 \text{ и реакции первого порядка и получает:}$$

$$\frac{dm}{dt} = C' \sqrt{D\kappa} \left[\text{erf} \sqrt{\kappa t} + \frac{e^{\kappa t}}{\sqrt{\kappa t}} \right]. \quad (38)$$

Если κt велико, то $\text{erf}(\sqrt{\kappa t}) \approx 1$ и

$$\frac{dm}{dt} \approx C' \sqrt{D\kappa}; \quad m \approx C' \sqrt{D\kappa} \left(t + \frac{1}{2\kappa} \right). \quad (39)$$

Если κt очень мало, то

$$\frac{dm}{dt} \approx C' \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (1 + \kappa t), \quad (40)$$

$$m \approx 2C' \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(1 + \frac{\kappa t}{2} \right). \quad (41)$$

В диффузионной области $L \ll a$, т. е. эффективная глубина проникания значительно меньше линейных размеров a субстрата. Макроскопическая скорость реакции определяется по формуле (36) или (37).

Кинетическая область соответствует медленной реакции на активных центрах и быстрой диффузии в порах. В кинетической области $L \gg a$ и макроскопическая кинетика совпадает с истинной. Концентрация реагирующего вещества в порах совпадает с концентрацией его на свободной поверхности, и гетерогенную реакцию можно рассматривать как гомогенную, протекающую во всем доступном объеме пористого вещества. В этом случае понятия свободной и внутренней поверхности совпадают и правильно использование уравнения (12).

Когда скорости диффузии и химической реакции сравнимы между собой, процесс находится в так называемой переходной области, наиболее сложной для количественного анализа. В этом случае нельзя считать, что диффузия происходит в плоский слой бесконечной толщины и необходимо учитывать геометрическую форму и размеры адсорбента. В переходной области решение задачи было получено лишь в простейшем случае реакции первого порядка [13, 32, 33]. Например, в наиболее важном для теории крашения случае диффузии в цилиндр бесконечной длины и радиуса r стационарное решение принимает вид

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi r \sqrt{D\kappa} \frac{I_1(\kappa r^2/D)^{1/2}}{I_0(\kappa r^2/D)^{1/2}} C_0, \quad (43)$$

здесь $I_1(q)$ и $I_0(q)$ — модифицированные функции Бесселя первого рода, первого и нулевого порядка соответственно где $q = (\kappa r^2/D)^{1/2}$. (44)

Как было отмечено выше, теория Я. Б. Зельдовича [167] применима к мелкопористым адсорбентам. Мелкопористыми считаются вещества, для которых $L \gg h$, где h — средний радиус пор. Для текстильных волокон это условие выполняется [71, 171].

Приведенные выше соображения позволяют сделать вывод, что методы макроскопической кинетики дают возможность в достаточно простой математической форме получить количественное описание гетерогенных процессов, когда роль диффузии не менее важна, чем роль химической реакции.

Для количественного описания кинетики крашения активными красителями в стационарном и квазистационарном состоянии метод был разработан Г. Е. Кричевским, И. М. Мовшовичем и Ф. И. Садовым [13, 33, 25—35]; он излагается ниже согласно их представлениям.

Отношение модифицированных функций Бесселя $I_1(q)$ и $I_0(q)$ в уравнении (43) можно представить в явном виде:

$$\frac{I_1(q)}{I_0(q)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{q}{2}\right)^{2m+1}}{\frac{m!(m+1)!}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^m}{(m!)^2}}} \quad (45)$$

Важное значение для дальнейшего имеют два предельных случая.

При малых q ($q \ll 1$) отношение $I_1(q)/I_0(q)$ с точностью не менее 10% аппроксимируется отношением

$$\frac{I_1(q)}{I_0(q)} \approx \frac{q}{2}. \quad (46)$$

При больших q ($q \approx 5$) с той же точностью получаем

$$\frac{I_1(q)}{I_0(q)} \approx 1. \quad (47)$$

Как видно из уравнения (43), скорость поглощения красителя волокном в значительной степени определяется параметром q . Эту величину можно представить как

$$q = \frac{r}{L}. \quad (48)$$

Значение параметра q характеризует протекание гетерогенного химического процесса в одной из трех возможных областей: кинетической, диффузионной и переходной.

В кинетической области q мало и справедливо соотношение (46). Тогда уравнение (43) можно записать в виде

$$\frac{dm}{dt} = \kappa \pi r^2 C_0. \quad (49)$$

Поскольку πr^2 соответствует объему волокна на единицу длины (см), а концентрация C_0 имеет размерность — массовые единицы красителя на см³ волокна (например мг/см³), получаем

$$\frac{dm}{dt} = \kappa C_0', \quad (50)$$

где C_0' — количество активной формы красителя в объеме, соответствующем единице длины волокна.

Поскольку в стационарном состоянии C_0' величина постоянная, то выражение (50) представляет собой с формальной точки зрения уравнение гомогенной химической реакции нулевого порядка, протекающей в объеме волокна. Отличие уравнения (50) от уравнений

$$\frac{dF}{dt} = \kappa C_{\text{акт}} \quad \text{или} \quad \kappa = \frac{\Delta F}{\Delta t C_{\text{акт}}}, \quad (51)$$

использованных Бекманном и Хильдебрандом [76], в том, что C_0' — величина постоянная и уравнение (55) есть уравнение реакции нулевого, а не первого порядка, как (51).

В рассматриваемом случае эффективная глубина проникания L велика по сравнению с радиусом волокна r , концентрация активной формы красителя во всем объеме волокна одинакова во времени и скорость массопереноса не оказывает влияния на процесс крашения.

В диффузионной области $L \ll r$. Скорость массопереноса определяет кинетику процесса, а реакция протекает настолько

быстро, что концентрация активной формы красителя в любой точке волокна, за исключением его поверхности, близка нулю. В этом случае справедливо соотношение (47), и уравнение (43) преобразуется в

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi r C_0 \sqrt{D\kappa}. \quad (52)$$

Поскольку $2\pi r$ — внешняя поверхность волокна, рассчитанная на единицу длины, то уравнение (52) можно переписать аналогично уравнению П. Дэнквартса [169, 170], использованному впервые Престоном и Ферном [22], а также Самнером с соотрудниками [23, 24]:

$$\frac{dm}{dt} = S_0 C_0 \sqrt{D\kappa}, \quad (53)$$

где S_0 — внешняя поверхность волокна на единицу длины.

Уравнение (52) отличается от уравнения, использованного в работах [22—24], выбором концентрации красителя C_0 . В уравнении (52) C_0 — это стационарная концентрация активной формы красителя на внешней поверхности волокна, а в работах [22—24] C_0 является равновесной концентрацией, которая определяется в экспериментах с нереакционноспособными моделями активных красителей при pH, соответствующем условиям крашения.

Уравнение (52) формально совпадает с уравнением для диффузии, сопровождаемой необратимой химической реакцией в плоский слой бесконечной толщины, т. е. в рассматриваемом случае геометрическая форма субстрата не будет влиять на кинетику процесса крашения.

Наиболее трудной для анализа является переходная область, когда скорости диффузии и реакции одинаково важны для кинетики процесса крашения, и уравнение (43) нельзя далее упростить без ущерба для точности вычислений.

Квазистационарное состояние. Уравнение (53) было получено в предположении, что на поверхности волокна концентрация активной формы красителя равна постоянной величине C_0 .

В реальных условиях крашения величина C_0 может изменяться во времени вследствие гидролиза активной формы красителя во внешнем растворе и изменения сорбционных свойств поверхности волокна по мере фиксации красителя. Тогда представление о стационарном состоянии процесса крашения неприменимо. С другой стороны, если условия крашения выбраны таким образом, что изменение C_0 происходит медленно по сравнению со скоростью фиксации (например, когда скорость гидролиза мала по сравнению со скоростью реакции красителя с волокном и сравнительно мала выбираемость красителя), применимо представление о квазистационарном состоянии процесса крашения.

Квазистационарным называется состояние системы, если величины, при постоянстве которых оно было стационарным, в действительности медленно изменяются со временем. При этом соот-

ношения между разными свойствами системы остаются приблизительно такими же, как и в стационарном состоянии [19, 32].

Основываясь на этом определении квазистационарности, можно сделать вывод, что уравнение (43) остается справедливым и для квазистационарного состояния процесса, лишь вместо постоянной концентрации активной формы красителя на поверхности волокна нужно взять концентрацию на поверхности в данный момент времени C_0^t

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi r C_0^t \sqrt{D\kappa_b} \frac{I_1(q)}{I_0(q)}. \quad (54)$$

Поскольку в практических методах крашения и печатания активными красителями условия выбираются таким образом, что реакция красителя с волокном значительно превалирует над реакцией гидролиза, то можно считать, что процесс фиксации соответствует квазистационарному состоянию и его кинетика может быть описана уравнением (54).

Уравнение (54) можно преобразовать к более удобному для вычислений виду.

Перейдем от скорости крашения, рассчитанной на единицу длины волокна dm/dt , к скорости крашения, рассчитанной на массовые количества волокна dM/dt , как это обычно принято. Например, если dM/dt — количество красителя в мг, поглощенное 100 г сухого волокна, то

$$\frac{dM}{dt} = S \frac{C_0^t}{100V} \sqrt{D\kappa_b} \frac{I_1(q)}{I_0(q)}, \quad (55)$$

где S — свободная поверхность 100 г волокна.

В стационарном состоянии скорость поглощения активной формы красителя dM/dt равна скорости фиксации $d\Phi/dt$, взятой с обратным знаком. Это остается справедливым и для квазистационарного состояния.

Следовательно, можно написать

$$\frac{d\Phi}{dt} = -S \frac{C_0^t}{100V} \sqrt{D\kappa_b} \frac{I_1(q)}{I_0(q)}. \quad (56)$$

Чтобы рассчитывать скорость фиксации по уравнению (56), необходимо знать значения S , C_0^t , V , κ_b , D и r . Величины S , V и r являются характеристиками волокна. Коэффициент диффузии D можно найти из экспериментов с гидролизованной формой красителя или нереакционноспособными моделями красителей.

Методы определения величины κ_b будут даны в специальном разделе.

Экспериментальная проверка квазистационарного метода была произведена в работах [13, 32, 33].

Для расчета скорости фиксации $d\Phi/dt$ было использовано уравнение (56). Сложность нахождения C_0^t заключается в том, что под

C_0' нужно понимать не общую концентрацию активной формы красителя, определенную аналитически, а некоторую меньшую, чем общая, эффективную концентрацию, соответствующую тем сорбированным молекулам активной формы красителя, которые в силу благоприятных стерических и энергетических условий способны вступать в реакцию с волокном.

Интересно сопоставить изменение концентрации активной формы красителя на волокне с кинетикой фиксации красителя (рис. 43) [13, 32, 33]. На начальной стадии процесса, соответствующей резкому падению концентрации субстантивно связанного

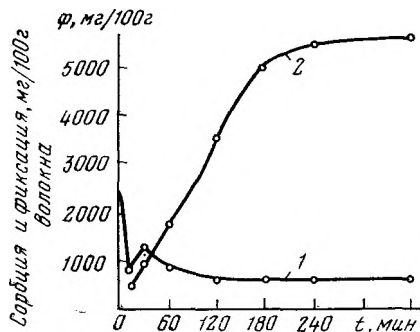


Рис. 43. Кинетика сорбции (1) и фиксации (2) красителя проционового синего НВ; рН = 12,5; $T = 60^\circ \text{C}$; $C_{\text{кр}} = 1 \text{ г/л}$

волокном красителя, скорость фиксации велика. Затем начиная со времени, соответствующего точке минимума на кривой сорбции, и до некоторого момента времени, зависящего от природы красителя и условий крашения (T , концентрация красителя, рН и т. д.), зависимость $\Phi(t)$ — линейна и, следовательно, скорость фиксации $d\Phi/dt$ постоянна. В дальнейшем скорость фиксации постепенно снижается.

Линейный участок кривой $\Phi(t)$ очень важен с практической точки зрения, поскольку

за это время фиксируется большая часть красителя, а постоянная скорость реакции значительно облегчает регулирование процесса крашения.

Из постоянства скорости реакции можно сделать вывод, что на протяжении всего интервала времени, соответствующего линейному участку кривой $\Phi(t)$, активная поверхность волокна насыщена молекулами активной формы красителя. С другой стороны, из рис. 43 видно, что за данный промежуток времени концентрация активной формы красителя на волокне значительно изменяется.

Это противоречие можно объяснить тем, что не все молекулы активной формы красителя, сорбированные на волокне, способны вступать с ним в химическую реакцию, а лишь благоприятно расположенные по отношению к активным центрам волокна.

На линейном участке кривой $\Phi(t)$ поверхность волокна насыщена молекулами активной формы красителя, способными вступать в химическую реакцию, и поэтому скорость фиксации не зависит от общей концентрации активной формы красителя на волокне C_0' . Поскольку в дальнейшем скорость фиксации начинает зависеть от C_0' , естественно принять за концентрацию насыщения величину $C_0^{\text{н}}$, т. е. концентрацию сорбированной на во-

локне активной формы красителя в момент времени, соответствующий концу линейного участка кривой $\Phi(t)$.

Линейная зависимость фиксации от времени может быть обусловлена, как ранее отмечалось, наличием в волокне перед началом стадии собственно фиксации определенного количества красителя, сорбционно связанного с ним. Часть этого красителя в силу благоприятных стерических условий начинает реагировать с гидроксильными группами волокна со скоростью, соответствующей истинной скорости химической реакции, т. е. реакция протекает в кинетической области и не зависит от скорости массопереноса. После того как значительная часть этой фракции красителя прореагирует с волокном, кинетика фиксации смещается в переходную и диффузионную области и становится более сложной.

В табл. 47 приведены значения концентрации $C_0^{\text{эл}}$ проционовых красителей синего НВ и ярко-красного НЗВ для различных условий крашения.

Т а б л и ц а 47

Величины эффективных концентраций $C_0^{\text{эл}}$
для монохлортриазиновых красителей

| рН | Т, °С | С _р , г/л | Проционовые красители | | | |
|------|-------|----------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| | | | Синий НВ | | Ярко-красный НЗВ | |
| | | | $C_0^{\text{эл}}$, мг/100 г | $C_0^{\text{эл}} \cdot 10^3$, моль/кг | $C_0^{\text{эл}}$, мг/100 г | $C_0^{\text{эл}} \cdot 10^3$, моль/кг |
| 11,5 | 60 | 1 | 460 | 3,88 | 670 | 4,34 |
| 11,5 | 75 | 1 | 195 | 1,64 | 650 | 4,21 |
| 12,5 | 60 | 1 | 191 | 1,61 | 372 | 2,41 |
| 12,5 | 75 | 1 | 222 | 1,87 | 370 | 2,40 |
| 12,5 | 60 | 5 | 1320 | 8,80 | 510 | 3,30 |
| 12,5 | 60 | 10 | 2236 | 14,60 | 565 | 3,66 |

Как видно из табл. 47, значения $C_0^{\text{эл}}$ не только различны для обоих красителей, но и зависят от таких факторов, как температура крашения, концентрация красителя в растворе и, в меньшей степени, рН. Подобное поведение эффективных концентраций $C_0^{\text{эл}}$ указывает на роль дополнительных факторов, оказывающих влияние на кинетику ковалентной фиксации красителя.

Одним из таких факторов может являться конкуренция гидролизованной формы красителя, адсорбированной на поверхности волокна, с активной формой за активные места и связанное с этим замедление фиксации.

Значения эффективной концентрации C_0^* , вероятно, зависят от состояния красителя в растворе.

На линейном участке кривой $\Phi(t)$ процесс находится в стационарном состоянии, так как скорость фиксации на этом участке постоянна и эффективную концентрацию на волокне тоже можно считать постоянной. На данной стадии процесса скорость фиксации может быть найдена из уравнения (56), причем за C_0^* следует принять эффективную концентрацию активной формы красителя C_0^* . Тогда вместо (56) получаем уравнение

$$\frac{d\Phi}{dt} = -S \frac{C_0^*}{100V} \cdot \sqrt{D\kappa_s} q \frac{I_1(q)}{I_0(q)}. \quad (57)$$

При длительном времени крашения, превышающем время, соответствующее концу линейного участка, скорость реакции снижается по мере уменьшения концентрации активной формы красителя на волокне. На этом этапе процесс крашения находится в квазистационарном состоянии, за исключением конечной стадии, когда количество активной формы красителя в растворе становится очень малым и перестает быть справедливым исходное предположение, что крашение идет из ванны постоянной концентрации активной формы красителя, и для расчета скорости фиксации следует применять уравнение (57), где под C_0^* понимается общая концентрация активной формы красителя, адсорбированная на волокне в момент времени t .

В табл. 48 приведены значения константы истинной скорости реакции красителя с волокном κ_s для проционовых красителей

Т а б л и ц а 48

Значения констант скоростей реакции с волокном и коэффициентов диффузии в волокне монохлортриазиновых красителей
(1-я стадия крашения 30 мин, 2-я стадия при рН=10,9; $\text{Na}_2\text{SO}_4=30$ г/л)

| Т°, С | рН | Концентрация красителя в ванне C_D , г/л | Проционовый краситель | | | |
|-------|------|--|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | | | Синий НВ | | Ярко-красный НЗВ | |
| | | | $\kappa_s \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $D \cdot 10^8$, см ² /мин | $\kappa_s \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $D \cdot 10^8$, см ² /мин |
| 60 | 11,5 | 1 | 5,15 | 6,8 | 3,69 | 6,8 |
| 75 | 11,5 | 1 | 9,67 | 12,7 | 8,46 | 10,7 |
| 60 | 12,5 | 1 | 22,7 | 6,8 | 16,8 | 6,8 |
| 75 | 12,5 | 1 | 29,3 | 12,7 | 23,9 | 10,7 |
| 60 | 12,5 | 5 | 3,19 | 4,3 | 17,4 | 2,5 |
| 60 | 12,5 | 10 | 3,05 | 2,6 | 16,7 | 2,3 |

синего НВ и ярко-красного НЗВ при различных температурах, значениях рН и концентрациях красителя в ванне, рассчитанные по уравнению (57) на линейном участке кривой $\Phi(t)$. Решение уравнения (57) было получено описанным в специальном разделе методом последовательных приближений. Для расчета принималось $S = 1 \cdot 10^5 \text{ см}^2$ и $V = 0,65$ [71].

Величины коэффициентов диффузии D были приняты равными их значениям в нейтральной среде.

Аналитический метод. В основу точного аналитического метода, разработанного Г. Е. Кричевским и И. М. Мовшовичем [13, 25, 30, 32, 33], было положено уравнение диффузионного типа

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D \Delta C_a - \kappa C_a. \quad (58)$$

Решение уравнения (58) значительно упрощается для симметричных тел, когда диффузия зависит лишь от одной пространственной координаты (одномерная диффузия).

В исследованиях по кинетике крашения рассматриваются два типа симметричных задач: диффузия в плоский слой (пленку) и диффузия в радиальном направлении в бесконечный цилиндр (волокно).

Диффузия в плоский слой описывается уравнением

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - \kappa C_a. \quad (59)$$

Соответственно диффузия в цилиндр

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) - \kappa C_a. \quad (60)$$

Линейные дифференциальные уравнения типа (59, 60), зависящие лишь от одной пространственной переменной с линейными граничными условиями, наиболее просто решаются методом преобразования Лапласа [172].

Используя преобразование Лапласа [32], можно получить решение уравнения (59), принимая приведенные ниже граничные условия.

Экспоненциальная зависимость от времени концентрации активной формы красителя на граничной поверхности

$$C_a = C_p e^{-\kappa_r t}.$$

При иных граничных условиях, а именно постоянстве активной формы красителя C_0 на поверхности раздела внешняя фаза — волокно [169, 170] $C_0 = C' = \text{const}$, как уже отмечалось ранее, решение было дано Дэнквартсом [169, 170] и использовано английскими исследователями [22—24] в форме полуэмпирических уравнений типа

$$\frac{dC_\Phi}{dt} = SC'_p \sqrt{D\kappa_b}, \quad (61)$$

где S — удельная поверхность волокна;

C' — равновесная концентрация красителя;

ρ — удельная плотность волокна.

Однако подобное граничное условие, широко используемое в гетерогенной химической кинетике, когда реакция не идет во внешней фазе, из которой происходит диффузия реагента в субстрат, не оправдано в случае активных красителей, гидролизом которых во внешней фазе пренебречь нельзя.

С точки зрения краевых условий все способы крашения и печатания можно разделить на два типа:

1) одностадийные, в которых одновременно начинаются и протекают процессы массопереноса и химической реакции, т. е. при $t = 0$, концентрация активной формы в волокне $C_a^B = 0$, или более полно,

$$C_a^B = 0; \quad t = 0; \quad C_a^B = C_a^P e^{-\kappa_r t}; \quad x = 0; \quad (62)$$

2) двухстадийные, в которых на первой стадии протекает только диффузия без химической реакции и по окончании этой стадии в волокне создается равномерное распределение красителя с концентрацией $C_a^B = C^B$; на второй стадии начинается химическая реакция и продолжается диффузия; если за начало отсчета принять время начала второй стадии, то граничные условия будут:

$$C_a^B = C^B; \quad t = 0; \quad C_a^B = C_a^P e^{-\kappa_r t}; \quad x = 0. \quad (63)$$

Если скоростью гидролиза красителя в волокне пренебречь и учитывать только гидролиз в растворе, то решение уравнения (58) с краевыми условиями (62), т. е. для одностадийных методов, будет таким:

$$C_a^B = \frac{C_a^P}{2} e^{-\kappa_r t} \left\{ e^{-x} \sqrt{\frac{\kappa'}{D}} \mathcal{G} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt'}} - \sqrt{\kappa' t} + \right. \right. \\ \left. \left. + e_x \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \mathcal{G} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\kappa' t} \right) \right] \right\}, \quad (64)$$

где $\kappa' = \kappa_B - \kappa_r$;

$\mathcal{G}'(x) = 1 - \mathcal{G}$; (x) , \mathcal{G} , (x) — интеграл вероятности.

Поток активной формы красителя через единицу площади внешней поверхности волокна тогда равен

$$\frac{dm}{dt} = C_a^P \sqrt{D\kappa'} e^{-\kappa_r t} \left\{ \mathcal{G} \sqrt{\kappa' t} + \frac{e^{\kappa_1 t}}{\sqrt{\kappa' t}} \right\}, \quad (66)$$

а количество поглощенной волокном за время t активной формы будет

$$m = C_a^P \sqrt{D\kappa'} \frac{1}{\kappa_1} \left[\mathcal{G} \sqrt{\kappa_1 t} - \sqrt{\frac{\kappa'}{\kappa_1}} e^{-\kappa_1 t} \mathcal{G} \sqrt{\kappa' t} \right]. \quad (67)$$

Принимая во внимание, что количество активной формы на волокне равно $(m - F)$, то скорость фиксации будет выражаться уравнением

$$\frac{dF}{dt} = \kappa(m - F)$$

с начальным условием $F = 0$; $t = 0$.

Применяя преобразование Лапласа [172, 32] и учитывая (66, 67), получаем

$$F = C_a^p \sqrt{D\kappa_B} \frac{1}{\kappa_r} \left[\phi \sqrt{\kappa_B t} - \sqrt{\frac{\kappa_B}{\kappa_r}} e^{-\kappa_r t} \phi_1(\sqrt{\kappa_r t}) \right]. \quad (69)$$

Из сравнения формул (67) и (69) видно, что в рассматриваемом случае выражения для m и F отличаются лишь множителем κ'/κ_B во втором члене в скобках.

Можно найти приближенные выражения m и F для малой и большой продолжительности гидролиза. Малой следует считать время, для которого

$$\sqrt{\kappa_B t} \ll 1 \quad \text{и} \quad \sqrt{\kappa_r t} \ll 1. \quad (70)$$

При большой продолжительности

$$\sqrt{\kappa_B t} \gg 1; \quad \sqrt{\kappa_r t} \gg 1. \quad (71)$$

Для малых значений x функцию $\phi(x)$ можно аппроксимировать величиной $(2/\pi)x$, т. е.

$$\phi(x) = x \quad (72)$$

(предполагается, что $2/\pi \approx 1$).

Поэтому, если выполняются соотношения (70), то выражения (67) и (69) принимают вид

$$m = C_a^p \frac{\kappa_B}{\kappa_r} \sqrt{Dt} \left[1 - \frac{\kappa'}{\kappa_B} e^{-\kappa_r t} \right], \quad (73)$$

$$F = C_a^p \frac{\kappa_B}{\kappa_r} \sqrt{Dt} \left[1 - e^{-\kappa_r t} \right]. \quad (74)$$

Поскольку в условиях практического крашения $\kappa_r \ll \kappa_B$, то при выполнении условий (70) экспоненту в скобках в уравнениях (73) и (74) можно разложить в ряд, ограничившись первым членом, и получить

$$m = C_a^p \sqrt{Dt} (1 + \kappa' t); \quad (75)$$

$$F = \sqrt{D} \kappa t^{3/2}. \quad (76)$$

Из уравнений (75) и (76) видно, что на начальной стадии крашения общее количество поглощенного волокном красителя возрастает пропорционально $t^{1/2}$ (поскольку $\kappa' t \ll 1$), а количество ковалентно связанного красителя пропорционально $t^{3/2}$.

Для большой продолжительности времен, когда выполняются условия (74), можно написать $\phi(\sqrt{\kappa_B t}) \approx \phi(\sqrt{\kappa' t}) \approx 1$ и, следовательно,

$$m = C_a^p \sqrt{Dt} \frac{1}{\kappa_r} \left(1 - \sqrt{\frac{\kappa'}{\kappa_B}} e^{-\kappa_r t} \right); \quad (77)$$

$$F = C_a^p \sqrt{Dt} \frac{1}{\kappa_r} \left(1 - \sqrt{\frac{\kappa_B}{\kappa_r}} e^{-\kappa_r t} \right). \quad (78)$$

В этом случае количество поглощенного и ковалентно связанного красителя возрастает экспоненциально со временем, причем скорость процесса определяется константой скорости гидролиза κ_r .

Величины m и F рассчитаны на 1 см² внешней поверхности волокна. Для пересчета на всю навеску необходимо m и F умножить на площадь внешней поверхности S , выраженную в квадратных сантиметрах.

При двухстадийных способах крашения перед добавлением щелочи на волокне уже имеется краситель определенной концентрации C_1^B . Тогда концентрация активной формы красителя на волокне в момент времени t (отсчет времени идет от момента добавки щелочи) будет

$$C_a^B = C_1^B \phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) e^{-\kappa_B t} + \frac{C_a^p}{2} e^{-\kappa_r t} \times \\ \times \left\{ e^{-x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}} \phi' \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\kappa' t} \right] + e^{x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}} \phi' \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\kappa' t} \right] \right\}. \quad (79)$$

Скорость поглощения активной формы красителя единицей внешней поверхности волокна в этом случае равна

$$\frac{dm}{dt} = C_1^B \sqrt{D\kappa} \frac{e^{-\kappa_B t}}{\sqrt{\pi\kappa_B t}} + C_a^p \sqrt{D\kappa'} e^{-\kappa_r t} \left\{ \phi \left(\sqrt{\kappa' t} + \frac{e^{-\kappa' t}}{\sqrt{\pi\kappa' t}} \right) \right\}, \quad (80)$$

а количество поглощенной активной формы на единицу внешней поверхности волокна

$$m = C_a^p \left[\sqrt{\frac{D}{\kappa_r}} \left(\frac{\kappa_B}{\kappa_r} - \frac{C_1^B}{C_a^p} \right) \phi(\sqrt{\kappa' t}) - \frac{\kappa_B}{\kappa_r} \sqrt{\frac{D}{\kappa'}} e^{-\kappa_r t} \phi(\sqrt{\kappa' t}) \right]. \quad (81)$$

Из уравнений (81) и (68) можно определить количество ковалентно связанного красителя

$$F = C_a^p \left[\sqrt{\frac{D}{\kappa_B}} \left(\frac{\kappa_B}{\kappa_r} - \frac{C_1^B}{C_a^p} \right) \phi(\sqrt{\kappa' t}) - \right. \\ \left. - \frac{\kappa_B}{\kappa_r} \left(\sqrt{\frac{D}{\kappa'}} e^{-\kappa_r t} \phi(\sqrt{\kappa' t}) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_1^B}{C_a^p} \sqrt{Dt} e^{-\kappa_B t} \right) \right]. \quad (82)$$

Величины m и F отражают массоперенос красителя через единицу внешней поверхности волокна. При двухстадийном способе крашения необходимо учесть и реакцию красителя, первоначально (до создания условий для реакции) бывшего на волокне.

Исходя из этого, полное количество красителя (субстантивно связанного + ковалентно связанного) на волокне можно найти, используя соотношение

$$M = Sm + C_1V, \quad (83)$$

где V — объем навески волокна, см³.

Второе слагаемое в правой части (83) соответствует количеству активной формы красителя, бывшему на волокне в момент введения щелочи.

Общее количество ковалентно связанного красителя в момент времени t равно

$$\Phi = SF + C_1V(1 - e^{-k_v t}), \quad (84)$$

где второе слагаемое справа также соответствует фиксации первоначально имевшегося на волокне красителя.

Таким образом, первые слагаемые справа в уравнениях (83) и (84) отвечают массопереносу активной формы красителя через внешнюю поверхность волокна на второй стадии крашения, а вторые слагаемые учитывают влияние красителя, имевшегося на волокне по окончании первой стадии.

Ценность приведенных выше точных аналитических решений в условиях крашения активными красителями снижается в силу следующих причин:

- 1) аналитическое решение возможно лишь для субстратов простой геометрической формы;
- 2) нет информации о точном виде краевых условий;
- 3) даже в модельных, идеализированных случаях точные решения сложны.

Применимость уравнений (82) и (84), являющихся аналитическим решением уравнения гетерогенной химической кинетики (63), была проверена экспериментально для монохлортриазиновых красителей в крашении медно-аммиачного волокна в работах [13, 32, 33]. Крашение проводили двухстадийным периодическим методом: красили в нейтральной среде в присутствии $\text{NaCl} = 50$ г/л в течение 30 мин (устанавливается равновесие), затем добавляли буферную смесь, обеспечивающую постоянство $\text{pH} = 10,9$ в течение всего времени крашения. Крашение вели при модуле $M = 1000 : 1$, что гарантировало постоянную концентрацию красителя в ванне.

В табл. 49 представлено значение ковалентно фиксированного красителя Φ , суммарное количество субстантивно связанного красителя на волокне $C_a + C_r$ и субстантивно связанный краситель на волокне в активной форме C_a^* для проционовых красителей синего НВ и ярко-красного НЗВ [13, 32, 33].

Фиксация и сорбция проционовых красителей синего НВ и ярко-красного НЗВ при $T = 60^\circ \text{C}$

| Продолжительность опыта, мин | Синий | | | | Продолжительность опыта, мин | Ярко-красный | | | |
|------------------------------|--|--|----------------------------------|---|------------------------------|--|--|----------------------------------|---|
| | $\Phi_{\text{экс}}, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $C_a^B + C_r^B, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $C_a^B, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $\Phi_{\text{теор}}, \text{мг}/100 \text{ г}$ | | $\Phi_{\text{экс}}, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $C_a^B + C_r^B, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $C_a^B, \text{мг}/100 \text{ г}$ | $\Phi_{\text{теор}}, \text{мг}/100 \text{ г}$ |
| 0 | — | 2171 | 2171 | — | 0 | 0 | 2525 | 2300 | — |
| 10 | 240 | 800 | 800 | 316 | 30 | 1070 | 1710 | 1035 | 1210 |
| 20 | 500 | 900 | 900 | 633 | 36 | 1300 | 1650 | 980 | 1340 |
| 30 | 800 | 1000 | 1000 | 935 | 42 | 1550 | 1600 | 950 | 1380 |
| 40 | 1000 | 1050 | 1029 | 1250 | 48 | 1700 | 1550 | 900 | — |
| 50 | 1200 | 1070 | 1033 | 1560 | 54 | 1830 | 1520 | 860 | — |
| 60 | 1500 | 1075 | 1021 | 1790 | 60 | 1900 | 1495 | 829 | 1710 |
| 120 | 3000 | 1120 | 924 | 3040 | 90 | 2020 | 1600 | 580 | 2060 |
| 180 | 4100 | 1140 | 798 | 4060 | 120 | 2100 | 1518 | 360 | 2100 |
| 240 | 4800 | 1170 | 645 | 4800 | 150 | 2170 | 1450 | 290 | 2200 |
| | | | | | 180 | 2220 | 1400 | 234 | 2220 |
| | | | | | 240 | 2220 | 1400 | 148 | 2220 |

Из данных по Φ_∞ была рассчитана внешняя поверхность волокна. Для обоих красителей при всех температурах она имеет значение $1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^2$. Эту величину можно сравнить с поверхностью волокна, рассчитанной непосредственно из геометрических размеров волокна ($r = 1,45 \cdot 10^{-3}$), которая равна $0,9 \cdot 10^5 \text{ см}^2$.

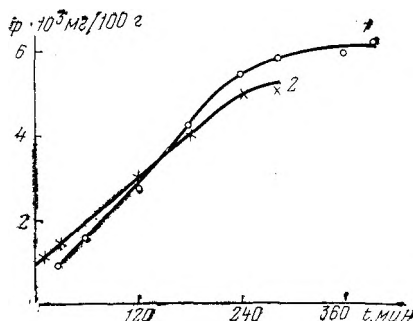


Рис. 44. Кинетика фиксации красителя проционного синего НВ при $T = 60^\circ \text{C}$ (1) и 75°C (2); $\text{pH} = 11,5$; $C_{\text{кр}} = 1 \text{ г/л}$;

○ — эксперимент; × — теоретическая кривая

По уравнению (84) были найдены теоретические значения ковалентно связанного красителя $\Phi_{\text{теор}}$ для различных моментов времени [13].

Как видно из табл. 49 и рис. 44, эти величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

С помощью уравнений (82) и (84) можно, используя небольшое количество экспериментальных констант (κ_b, D, r, κ_r), теоретически предсказать результаты кинетики фиксации активного красителя из ванн большого модуля. Однако данный метод имеет некоторые недостатки:

1) предположение об экспоненциальной зависимости концентрации активной формы красителя на поверхности волокна от времени, по-видимому, неточно и приводит к некоторому разли-

чению между теоретическими и экспериментальными значениями фиксации изученных красителей на начальном участке кинетической кривой;

2) константа скорости реакции красителя с волокном k_v определяется с использованием эмпирического уравнения Бекмана, справедливость которого в данных условиях недостаточно обоснована.

Методы определения констант истинных скоростей реакции активных красителей с волокном. Фиксация активных красителей волокном в многообразных условиях многочисленных методов крашения и печатания является гетерогенной реакцией, складывающейся из диффузии, сорбции и последующей химической реакции с волокном, осложненной параллельным гидролизом. Поэтому наблюдаемая скорость фиксации красителя и константы, ее характеризующие, будут отражать, как правило, суммарную скорость гетерогенной, а не истинной химической реакции, которая маскируется одновременно протекающим массопереносом красителя, его сорбцией и гидролизом. Определение скорости истинной химической реакции активного красителя с волокном является задачей чрезвычайно сложной прежде всего с точки зрения разработки математического аппарата, позволяющего рассчитывать константу истинной скорости химической реакции при одновременном протекании в системе явлений массопереноса сорбции и параллельного гидролиза.

Следует предостеречь исследователей от упрощения этой задачи. Пренебрежение явлениями массопереноса и оценка скорости фиксации как гомогенной реакции первого порядка является в большинстве случаев грубым упрощением, как было ранее показано, и правомерна только тогда, когда фиксация (реакция красителя с волокном) протекает в кинетической области, т. е. скорость диффузии значительно превышает скорость химической реакции и не лимитирует ее. Такие случаи встречаются в некоторых условиях крашения и печатания активными красителями, но они достаточно редки. Во всяком случае, прежде чем применять уравнение гомогенной кинетики для расчета констант скоростей химической реакции, необходимо убедиться, что процесс протекает в кинетической области.

Критерии оценки характеристической области (кинетическая, диффузионная, переходная) протекания фиксации будут даны в специальном разделе.

Можно указать ряд методов определения истинных скоростей гетерогенной химической реакции активных красителей волокном.

1. Использование водорастворимых препаратов, моделирующих химическую структуру волокнообразующих препаратов.

В качестве модельных препаратов могут быть использованы низкомолекулярные и полимерные водорастворимые модели. В обоих случаях необходимо стремиться к тому, чтобы химическая структура моделей максимально приближалась к химическому

строению моделируемого волокнообразующего полимера.

2. Выбор условий фиксации, обеспечивающих протекание процесса в кинетической области [33]. Крашение ведут по двухстадийному методу. На первой стадии обеспечивают равномерное распределение красителя по всей толще волокна. Лучше эту стадию крашения осуществлять по периодическому, а не плюсовочному методу, поскольку в первом случае достигается более равномерный прокрас. На этой стадии краситель проникает во внутреннюю структуру волокна и сорбируется на внутренней поверхности в стерическом благоприятном расположении к активным центрам волокна.

На второй стадии осуществляют фиксацию красителя в условиях, максимально исключаящих перемещение красителя в объеме волокна. В этом случае краситель реагирует с активными центрами волокна со скоростью, соответствующей истинной скорости реакции, поскольку массоперенос и сорбция красителя произошли на первой стадии. Наиболее полно выполняются эти условия, если фиксацию производить в неводной среде (сухой горячий воздух) или в насыщенном щелочном растворе электролита.

Чтобы избежать ошибки в расчетах, связанных с некоторыми перемещениями красителя на второй стадии, следует экстраполировать кинетическую кривую ко времени $t = 0$ и рассчитывать константу скорости реакции в начальный момент времени по уравнению гомогенной кинетики (12).

3. Решение уравнений гетерогенной химической кинетики:

а) определение константы истинной скорости реакции по эффективной глубине проникания красителя в субстрат. Поскольку эффективная глубина проникания красителя в субстрат согласно [19] связана с константой истинной скорости реакции и скорости диффузии простым уравнением (34), то, определив экспериментально эффективную глубину проникания непосредственно в волокно (микрофотография) или в многослойную мембрану и измерив в отдельных экспериментах коэффициент диффузии, можно рассчитать константу истинной скорости реакции по уравнению (34);

б) использование метода квазистационарного состояния [13, 25, 30, 32, 33].

Для определения истинной константы скорости реакции красителя с волокном удобно вначале преобразовать уравнение (56) к виду

$$\frac{d\Phi}{dt} = -S \frac{C_0^t}{100V} \frac{D}{r} q \frac{I_1(q)}{I_0(q)}. \quad (85)$$

Решение уравнения (85) относительно параметра q можно получить как аналитическим методом последовательных приближений, так и графически.

При использовании метода последовательных приближений следует вначале предположить, исходя из конкретных условий

крашения, в какой области протекает процесс. Для кинетической области, как было показано выше, в качестве первого приближения следует положить $I_1(q)/I_0(q) \approx q/2$. Тогда уравнение (85) становится квадратным уравнением относительно q :

$$\frac{d\Phi}{dt} = -S \frac{C_0^t}{100V} \frac{D}{2r} q^2. \quad (86)$$

В уравнении (86) все величины в правой части, кроме q , экспериментально определяемы. Величину $d\Phi/dt$ определяют по наклону кинетической кривой фиксации на линейном участке. Находят приближенное значение $q = q'$. Затем по q' находят соответствующую величину $I_1(q)/I_0(q)$ и, подставляя ее в уравнение (86), находят второе приближение q'' . Повторяя подобную процедуру, можно добиться любой заданной точности.

Истинную константу скорости реакции красителя с волокном рассчитывают из соотношения $q = (\kappa_v r^2/D)^{1/2}$.

Для диффузионной области в качестве первого приближения выбирают $I_1(q)/I_0(q) \approx 1$. Тогда из (86) получают линейное уравнение относительно q :

$$\frac{d\Phi}{dt} = -S \frac{C_0^t}{100V} \frac{D}{r} q, \quad (87)$$

из которого находят приближенное значение $q = q'$.

Графическое решение уравнения (86) можно получить, преобразовав предварительно его к виду

$$pq = \frac{I_0(q)}{I_1(q)}, \quad (88)$$

где

$$p = - \frac{S \frac{C_0^t}{100V} \frac{D}{r}}{\frac{d\Phi}{dt}}. \quad (89)$$

Искомое значение q соответствует точке пересечения кривых 1 и 2 в координатах $\frac{I_0(q)}{I_1(q)}$ от q .

Кривая 1 — $\frac{I_0(q)}{I_1(q)} = f(q)$; кривая 2 — $pq = f\left[\frac{I_0(q)}{I_1(q)}\right]$.

в) метод, основанный на учете эффективной глубины проникания L [64, 168].

Учитывая эффективную глубину L проникания красителя в волокно, долю волокна α , участвующую в реакции с красителем, можно охарактеризовать

$$\alpha = SL\rho. \quad (90)$$

Тогда эффективный модуль ванны $M_{\text{эф}} = M/\alpha$. С учетом глубины проникания красителя L в волокно с радиусом r ($L < r$) можно записать

$$F_{\infty} = \frac{E}{E+1}; \quad E = S_p \frac{K}{M} \sqrt{\frac{D\kappa_B}{\kappa_r^2}}; \quad F_{\infty} = \frac{K\kappa_B/\kappa_r}{K\kappa_B/\kappa_r + M_{\text{эф}}}. \quad (91)$$

Если гидролиз красителя протекает не только во внешнем растворе, но и в волокне, то

$$F_{\infty} = \frac{\kappa_B/\kappa_r}{\kappa_B/\kappa_r + 1} \frac{K}{K + \frac{M_{\text{эф}}}{\kappa_B/\kappa_r} + 1}. \quad (92)$$

Отношение констант реакций красителя с волокном и с водой можно выразить так:

$$\kappa_B/\kappa_r = \frac{K + M_{\text{эф}}}{K} \frac{F_{\infty}}{1 - F_{\infty}}. \quad (93)$$

Выражаем текущую фиксацию через конечную F_{∞} уравнением экспоненциальной формы:

$$F_t = F_{\infty} (1 - e^{-\beta t}), \quad (94)$$

где кинетический параметр

$$\beta = \kappa_B \frac{K}{K + M_{\text{эф}}} + \kappa_r. \quad (95)$$

Величина $\frac{K}{K + M_{\text{эф}}}$ характеризует субстантивно связанную часть красителя, находящегося в системе.

В случае неполного прокраса кинетический параметр β должен зависеть от времени

$$\beta = \kappa_B \frac{K}{K + M_{\text{эф}}} \left(1 + \frac{1}{2Kt} \right) + \kappa_r. \quad (96)$$

Однако в практике крашения активными красителями неполное прокрашивание наблюдается только в случае очень высокой скорости реакции, поэтому кинетические кривые фиксации, за исключением начального участка, становятся линейными в координатах $\log (1 - F_t/F_{\infty})$ от t , поскольку $1/2Kt$ становится малой величиной (менее минуты).

Из уравнения (93) можно по экспериментальным значениям конечной фиксации F_{∞} , константе равновесия K и $M_{\text{эф}}$ определить отношение κ_B/κ_r или, графически решив уравнение (94) в координатах $\log (1 - F_t/F_{\infty})$ от t , можно рассчитать кинетический параметр β , подставить его в уравнение (96) и определить отношение κ_B/κ_r . Экспериментально определенное κ_r позволяет рассчитать

κ_B . Согласно [64], более точное значение κ_B должно быть откорректировано по формуле

$$\kappa'_B = \frac{\kappa_B}{L^2 S \rho^2}; \quad (97)$$

г) метод иммобилизационной диффузии Риса [18] основан на математической обработке дифференциального уравнения иммобилизационной диффузии и введении параметра η , характеризующего влияние диффузии на скорость истинной химической реакции.

Если обозначить C_m^Φ и C_m^Φ мобильную концентрацию диффундирующего вещества во внешней фазе и в порах субстрата соответственно, то уравнение иммобилизационной диффузии будет иметь вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{ист}}{b} \frac{\partial C_m^\Phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial C^\Phi}{\partial t}, \quad (98)$$

или

$$\frac{D_{ист}}{b} \frac{\partial^2 C_m^\Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial C^\Phi}{\partial t}. \quad (99)$$

С учетом уравнения материального баланса для красителя внутри субстрата

$$C^\Phi = C_m^\Phi + C_{im}^\Phi/p, \quad (100)$$

где p — пористость,

C_{im}^Φ — концентрация связанной субстратом (иммобилизованной) части диффундирующего вещества,

уравнение преобразуется:

$$\frac{D_{ист}}{b} \frac{\partial^2 C_m^\Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial C_m^\Phi}{\partial t} + \frac{\partial C_{im}^\Phi/p}{\partial t}. \quad (101)$$

Кинетика обратимой хемосорбции описывается уравнением изотермы сорбции

$$(dC_{im}^\Phi)_x = K_1 C_m^\Phi (S^\Phi - C_{im}^\Phi) - K_{-1} C_{im}^\Phi, \quad (102)$$

где K_1 и K_{-1} — константы скорости хемосорбции и десорбции;

S^Φ — число активных центров субстрата, участвующих в хемосорбции.

Автором [18] принимается механизм лэнгмюровской сорбции.

Далее вводят ряд параметров для нормализации уравнений (101) и (102):

$$cis = \frac{S^\Phi}{p C_M^\Phi}; \quad (103)$$

$$K1 = \frac{b L^2 C_m^\Phi}{D_{ист}} K_1; \quad (104)$$

$$KM1 = \frac{b L^2}{D_{ист}} K_{-1}, \quad (105)$$

где L — толщина субстрата;

C_M^Φ — концентрация диффундирующего в субстрате вещества при $t \rightarrow \infty$;

$C_M^\Phi = nC_M^0$; C_M^0 — постоянная концентрация диффундирующего вещества во внешней среде при $x = 0$.

Параметры KI и KMI определяют, в какой области, диффузионной или кинетической, протекает процесс фиксации красителя, и являются отношением времен релаксации процесса:

$$KI\tau_D/\tau_{im}; \quad KMI = \tau_D^\circ/\tau_m;$$

$$KI + KMI = \tau_{im}/m;$$

где $\tau_D = (1/\beta)\tau_D^\circ = (1/\beta)(bL^2/D_{ист})$ — время релаксации диффузии;

β — фактор, учитывающий геометрию субстрата;

$\tau_{im} = 1/K_1C_{M1}^\Phi$ — время релаксации иммобилизации (хемосорбции);

$\tau_m = 1/K_{-1}$ — время релаксации мобилизации (десорбции);

$\tau_{im/m} = 1/C_{M1}^\Phi K_1^\dagger K_{-1}$ — время релаксации сорбционно-десорбционного процесса.

Интегрируя уравнение (102), получаем

$$C_{im}^\Phi = S^\Phi \frac{K_1 C_M^\Phi}{1 + K_1 C_M^\Phi} \left[1 - e^{-K_{-1} (K_1 C_M^\Phi + 1) t} \right], \quad (106)$$

отсюда

$$\tau_{im/m} = \frac{1}{K_{-1} (K_1 C_M^\Phi + 1)} = \frac{1}{K_1 C_M^\Phi + K_{-1}}, \quad (107)$$

где K_1 — константа равновесия между концентрацией диффундирующего вещества в субстрате и во внешней среде.

Вводится параметр f , позволяющий определять кажущийся коэффициент диффузии $D_{каж}$ по приближенному уравнению

$$f = a (D_{каж}/L^2)^{1/2} t^{1/2}, \quad (108)$$

описывающему начальный участок сорбционной кривой,

где $a = 2,0$ для цилиндра;

f — относительная (безразмерная) концентрация сорбированного вещества за время t относительной равновесной сорбции при $t \rightarrow \infty$.

$$f = \frac{C_{im}^\Phi}{C_M^\Phi}. \quad (109)$$

Вводится «диффузионный» фактор η , учитывающий маскирующее влияние скорости диффузии на наблюдаемую скорость химической реакции.

Дополнительно вводится еще один критерий диффузионного влияния, включающий только экспериментально определяемые величины,

$$\Phi_f = \eta \frac{L^2}{D_{\text{каж}} \tau_f} = \frac{L^2 b}{D_{\text{ист}} (\tau_f)_{\text{геом}}} \frac{pC_M^\Phi + C_{1M}^\Phi}{pC_M^\Phi}, \quad (110)$$

где Φ_f — экспериментальный модуль, определенный при сорбционном насыщении f ;

τ_f — время истинной хемосорбции, не маскируемой диффузией при сорбционном насыщении f ;

$(\tau_f)_{\text{геом}}$ — экспериментальное время хемосорбции при сорбционном насыщении f .

Для $f = 1 - 1/\exp$ имеем два случая:

для равновесной обратимой реакции

$$\Phi_{0.63} = \eta (K1 + KM1) \frac{pC_M^\Phi + C_{1M}^\Phi}{pC_M^\Phi}; \quad (111)$$

для односторонней хемосорбции первого порядка с константой K

$$\Phi_{0.63} = \eta \frac{bL^2K}{D_{\text{ист}}} \frac{pC_M^\Phi + S^\Phi}{pC_M^\Phi}. \quad (112)$$

В рамках диффузионно-иммобилизационной модели можно рассчитать η как функцию $\Phi(f)$.

Рассчитывают значения Φ и η по уравнению (110), а затем по уравнению (112) — константу скорости реакции K ;

д) метод И. Шоре [65] был использован автором для расчета констант скоростей реакции активных красителей с шерстью. При изучении кинетики взаимодействия активных красителей с шерстью возникает целый ряд проблем, связанных со сложностью химической и морфологической структуры этого белкового волокна. Сорбция активных красителей на шерсти, как и в случае сорбции их на целлюлозных волокнах, предшествует химической реакции. Однако в первом случае сорбция происходит за счет более сильного и более специфического ионного взаимодействия.

Эпикутикулярный чешуйчатый слой обладает более плотной структурой и более гидрофобным характером, чем пара- и ортокортес коркового слоя шерсти. Кроме того, пара- и ортокортес имеют различную степень кератинизации и, как следствие, разный аминокислотный состав. Все это делает шерсть существенно гетерогенным объектом, различные элементы морфологической и надмолекулярной структуры которого должны обладать различной сорбционной способностью, проницаемостью и реакционной способностью по отношению к активным красителям.

К сожалению, шерстяное волокно в отличие от волокон другой природы невозможно моделировать в виде пленки аналогичного химического состава и тем самым исключать влияние морфологи-

ческой структуры и применять, как это делается для целлюлозных волокон, диффузионные и кинетические уравнения для плоской бесконечной пластины.

И. Шоре [65] использовал хлорированное шерстяное волокно цилиндрической формы, а для кинетических расчетов — уравнение Дэнквартса [169, 170] для диффузии реагента в полубесконечный цилиндр с радиусом r вещества:

$$F_r = 4\pi DC_\infty \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa_n t}{\kappa_n + D\alpha_n^2} - \frac{Da_n^2 \exp \{-t(\kappa_n + D\alpha_n^2)\}}{t(\kappa_n + D\alpha_n^2)^2}, \quad (113)$$

где α_n — корни функции Бесселя $I_0(r\alpha) = 0$.

Определив экспериментально равновесную поверхностную концентрацию красителя C_∞ , коэффициент диффузии неактивной

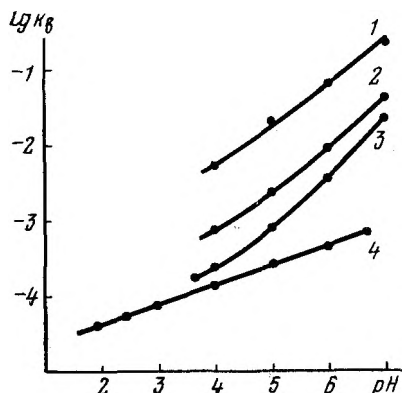


Рис. 45. Влияние pH среды на реакционную способность пропорционального ярко-красного НЗВ по отношению к шерсти (κ_b):

1, 2, 3 — теоретические кривые, полученные из расчета содержания в шерсти 90, 10 и 0% цистеина; 4 — экспериментальная кривая, рассчитанная по уравнению Дэнквартса—Хилла

формы красителя в волокно и величину ковалентной фиксации F_t , можно рассчитать константу скорости реакции красителя с волокном κ_b . Поскольку в процессе крашения происходит гидролиз красителя, то это должно учитываться в изменении содержания активной формы красителя в системе за счет гидролиза. Шоре для расчета κ_b использовал ЭВМ и получил результаты, достаточно хорошо согласующиеся с результатами, полученными с модельными соединениями (аминокислоты и водорастворимые протеины).

На рис. 45 показана зависимость реакционной способности ($\log \kappa_b$) от pH среды, рассчитанной и теоретической реакционной способности. Расчет

сделан на основании данных, полученных с модельными соединениями [65].

Данные рис. 45 [65] показывают, что наибольшее приближение между значениями реакционной способности, рассчитанной из реальных результатов крашения и из модельных опытов, достигается при $pH = 4$ и отсутствии в шерсти свободного цистеина. При более высоких значениях pH теоретическая реакционная способность становится значительно выше экспериментальной, что, по мнению автора [65], связано с повышением роли гидрофобного взаимодействия между красителем и волокном при значениях pH, превышающих изоэлектрическую точку шерсти.

Как можно видеть из обзора методов определения констант скоростей истинной химической реакции красителя с волокном, все существующие методы не свободны от недостатков, причем либо сложны эксперимент и выбор объекта исследования, но прост расчет (это относится к методам, основанным на использовании водорастворимых препаратов, моделирующих волокна), либо сложен и неточен расчет, но прост эксперимент. Это относится к методам, основанным на использовании уравнений гетерогенной химической кинетики.

Наиболее перспективным следует считать метод расчета констант истинных скоростей реакции красителя с волокном с предварительным гомогенным распределением красителя по толще субстрата и последующим осуществлением фиксации в условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области, а также использование для расчета констант уравнений гомогенной кинетики.

Критерии определения стадии, лимитирующей скорость фиксации активных красителей. Определение характеристической области протекания гетерогенной химической реакции имеет первостепенное значение для выбора методов управления результатами этой реакции и их прогнозирования. Область протекания процесса диктует необходимость для регулирования скорости процесса использовать разные параметры в зависимости от того, какая из его стадий является лимитирующей. Проиллюстрируем это на примере фиксации активных красителей волокнистым материалом.

Если процесс фиксации протекает в диффузионной области, то интенсификация этого процесса должна вестись за счет ускорения доставки молекул красителя к активным центрам волокна как самой медленной и лимитирующей стадии процесса в целом, и, напротив, нет никакого смысла ускорять истинную химическую реакцию, и без того протекающую быстрее, чем диффузия красителя. Следовательно, в этом случае нужно воздействовать на процесс фиксации, ускоряя процесс диффузии за счет разрыхления структуры волокна, набухания под воздействием специальных веществ, снижения сродства красителя к волокну, диспергирования красителя во внешней фазе и повышения скорости массопереноса. В меньшей степени можно в этой ситуации ускорять процесс поднятием температуры, поскольку скорость диффузии в меньшей степени, чем скорость химической реакции, зависит от температуры.

Напротив, если процесс фиксации протекает в кинетической области, то для его ускорения следует использовать другие средства, оказывающие влияние прежде всего на скорость истинной химической реакции, и нет необходимости ускорять и без того быстро протекающую диффузию. К таким средствам прежде всего относится использование катализаторов, повышение температуры, повышение реакционной способности активных групп

волокна и выбор красителей с высокой реакционной способностью.

В случае протекания процесса фиксации в переходной области для его интенсификации необходимо воздействовать как на скорость диффузии, так и на скорость истинной химической реакции, протекающих со сравнительными скоростями.

Принимая во внимание исключительное многообразие методов фиксации активных красителей, существенно отличающихся по условиям осуществления, наличие многочисленных групп активных красителей с различной реакционной способностью, различную химическую и физическую природу окрашиваемых волокон, можно предположить, что в реальных условиях применения активных красителей фиксация может протекать в любой из трех характеристических областей. Однако исходя из физико-химических свойств активных красителей и волокон, можно предположить, что стадия массопереноса красителя будет играть существенную роль в большинстве реальных процессов крашения и печатания активными красителями, и фиксация будет протекать в диффузионной и переходной областях.

Можно также ожидать, что фиксация одного и того же красителя может протекать в разных характеристических областях в зависимости от условий фиксации, физической и химической природы волокна.

Учитывая важность оценки характеристической области протекания процесса фиксации активных красителей, необходимо иметь надежные и достаточно просто рассчитываемые критерии определения этой области.

В табл. 50 и 51 приведен набор качественных и количественных критериев оценки протекания гетерогенной химической реакции, в том числе и фиксации активных красителей [33].

Качественные критерии удобно использовать для решения технологических задач оптимизации и прогнозирования результатов крашения и печатания активными красителями.

Количественные критерии, имеющие более строгий физический смысл, целесообразно применять в исследовательских целях для выяснения механизма фиксации красителей, расчета истинной скорости химической реакции, выявления влияния тех или иных параметров фиксации на соотношение между скоростями массопереноса и истинной химической реакции.

Необходимо иметь в виду, что выбор критериев определяется также условиями фиксации. Например, критерии, основанные на выявлении влияния гидродинамических факторов на скорость процесса, применимы для фиксации в жидкой среде. В этом случае изменением скорости перемещения красильной жидкости или волокнистого материала можно влиять на скорость подачи диффундирующего красителя к активным центрам волокна и тем самым на скорость фиксации, если она протекает в диффузионной или переходной области. Такой критерий оценки невозможно

Качественные критерии оценки характеристической области протекания фиксации активных красителей волокном

| Критерий | Характеристическая область | | |
|--|----------------------------|-------------------|-----------------|
| | кинети- ческая | диффу- зионная | переход- ная |
| Изменение реакционной способности системы за счет: | | | |
| красителя | ++ * | — | + |
| волокна | ++ | — | + |
| введения катализатора | ++ | — | + |
| Изменение физической структуры волокна: | | | |
| введение препаратов, разрушающих структуру | — | ++ | + |
| использование волокон одинаковой химической и различной физической структуры | — | ++ | + |
| Изменение скорости перемещения раствора красителя относительно волокнистого материала (периодические жидкостные методы крашения) | — | ++ | + |
| Изменение диффузионной способности красителей при неизменной их реакционной способности | — | ++ | + |
| Изменение температуры | ++ | + | + |

* ++ оказывает сильное влияние; + влияет; — не влияет.

использовать в условиях фиксации в паровой и воздушной средах, т. е. в таких условиях, в которых гидродинамическая ситуация отсутствует. В то же время и в этих условиях влияние скорости диффузии на скорость фиксации может быть весьма существенным, и для выяснения его роли необходимо использовать другие критерии. Использование набора волокон одинаковой химической и различной физической природы, т. е. волокон, в которых краситель будет диффундировать с разной скоростью, позволяет выявить роль стадии массопереноса красителя на их фиксацию. Другой возможностью является использование красителей с одинаковой или близкой реакционной способностью и резко различной диффузионной способностью.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Крашение активными красителями волокнистых материалов целлюлозной, белковой и полиамидной природы и тканей из смесей этих волокон осуществляют по периодическим, полунепрерывным и непрерывным методам. Печатание тканей производят по

Количественные критерии оценки характеристической области протекания фиксации активных красителей волокном

| Критерий | Характеристическая область | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| | кинетическая | диффузионная | переходная |
| κ — константа истинной скорости химической реакции красителя с волокном | $v_p \ll v_d$ $v_p' \approx v_p$ | $v_d \ll v_p$ $v_p' \approx v_d$ | $v_p \approx v_d$ — |
| κ' — константа кажущейся (наблюдаемой) скорости реакции красителя с волокном; скорость фиксации | $t_{1/2}^\Phi \gg t_{1/2}^\Pi$ | $t_{1/2}^\Phi \approx t_{1/2}^\Pi$ | $v_p' = f(w)$ |
| D — наблюдаемый коэффициент диффузии красителя в волокне | $v_p' \neq f(w)$ $n \approx n'$ | $v' = f(w)$ $n \neq n'$ | $p_{10^\circ\text{C}} \approx 2$ |
| $t_{1/2}^\Pi$ — половинное время диффузии красителя в волокне | $p_{0^\circ\text{C}} > 2$ | $p_{10^\circ\text{C}} < 2$ | — |
| $t_{1/2}^\Phi$ — половинное время фиксации | $q \ll 1$ | $q \gg 1$ | $q \approx 1$ |
| $t_{1/2}^p$ — половинное время реакции | $\kappa = \kappa''$ | $\kappa < \kappa''$ | $\kappa \approx \kappa''$ |
| v_p — истинная скорость реакции | — | — | — |
| v_p' — кажущаяся скорость реакции | — | — | — |
| v_d — скорость диффузии | — | — | — |
| w — скорость перемещения красильного потока относительно волокнистого материала | — | — | — |
| n — истинный порядок реакции | — | — | — |
| n' — наблюдаемый порядок реакции | — | — | — |
| $p_{10^\circ\text{C}}$ — повышение скорости фиксации с ростом температуры на 10°C ; Температурный коэффициент | — | — | — |
| $h = \frac{t_{1/2}^\Pi}{t_{1/2}^p} = \frac{\frac{0.063}{D} r^2}{\frac{0.693}{\kappa} r^2} = 0.091 q^2$ $q = (\kappa'' r^2 / \partial)^{1/2}$ | | | |

одно- и двухстадийной технологии. Условия фиксации красителей в различных методах крашения печатания, а также химическая природа волокон оказывают существенное влияние на протекание реакции красителя с волокном. В связи с этим целесообразно рассмотреть специфические особенности фиксации красителей в различных методах крашения и печатания.

КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Целлюлозные волокнистые материалы являются наиболее массовым объектом применения активных красителей. Используют разнообразные режимы, а также рецептуры крашения и печатания, которые варьируют применительно к типу активных красителей, характеру целлюлозного волокнистого материала и виду оборудования, имеющегося в распоряжении технолога.

КРАШЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Периодические методы крашения

Периодические методы крашения целлюлозных волокнистых материалов, несмотря на более низкую, чем непрерывных методов, производительность, широко используют, поскольку они обеспечивают исключительно высокое качество окраски и позволяют легко маневрировать при выпуске продукции в малых партиях.

Периодические методы крашения активными красителями основаны на принципе «истощения» красильной ванны, протекающем во времени. Скорость и степень истощения красильной ванны, а также скорость фиксации красителя волокном и его гидролиза определяют экономичность процесса, эффективность использования красителя, которая выражается отношением

$$E = \frac{v_{\Phi}}{v_{\Gamma}}, \quad (114)$$

v_{Φ} и v_{Γ} — скорость фиксации и гидролиза.

Если эти скорости выразить согласно [23, 66] с учетом модуля крашения M , то

$$E = \frac{S \sqrt{D \kappa_{\text{в}}} C_{\text{в}}^{\infty}}{M C_{\text{г}}^{\infty} \kappa_{\Gamma}}. \quad (115)$$

Поскольку согласно [101] между κ_{Γ} и $\kappa_{\text{в}}$ имеется линейная зависимость, т. е. $\kappa_{\text{в}}/\kappa_{\Gamma} = R$, то формулу (115) можно записать:

$$E = \frac{1}{M} K \sqrt{D} S \sqrt{R/\kappa_{\Gamma}}. \quad (116)$$

Степень фиксации соответственно (%):

$$\Phi = \frac{100E}{E+1}. \quad (117)$$

В уравнении (116) все величины, кроме R , экспериментально определяемы и имеют четкий физический смысл. Анализ уравнения (117) позволяет проследить за влиянием основных технологических факторов на эффективность процесса крашения.

С учетом того, что реакция гидролиза и взаимодействия с волокном — реакция второго порядка, а краситель и гидроксильные ионы распределяются между фазой раствора и волокна как заряженные частицы, согласно [276] можно записать уравнение эффективности в более точной форме

$$E = R \sqrt{\frac{DR\kappa''_B}{\kappa'_r[-OH]_p} \frac{\exp e\psi/KT}{(1 + \exp 2e\psi/\kappa T)}}, \quad (118)$$

где ψ — электрический потенциал волокна;

e — элементарный заряд.

Уравнение (118) позволяет выявить влияние электрического потенциала волокна на эффективность процесса крашения. Потенциал волокна в свою очередь зависит от рН среды (ионизация волокна) и субстантивности.

Рис и Цоллингер [118] дают иное выражение для эффективности крашения:

$$E = \frac{\kappa''_B R [N]_B}{\kappa'_r [-OH]_B} \left(\frac{1}{1 + \phi} \right),$$

$$\phi = \frac{v}{p} \frac{m}{K_{кр} R_{ОН}} \sqrt{\frac{r^2 (\kappa''_B \kappa [N]_B + \kappa''_B [-OH]_B)}{D}}, \quad (119)$$

где v/p — отношение объема красильной ванны к объему пор волокна;

$$m = \frac{\kappa''_r}{\kappa'_r} \approx 1.$$

Поскольку величина ϕ пропорциональна отношению скоростей диффузии и химических реакций, то его значение может быть использовано в качестве критерия определения характеристической области протекания процесса.

В забуференной ванне ($pH = \text{const}$) $[N]_B = \text{const}$ и $[-OH]_p = \text{const}$, поэтому $\kappa''_B = \kappa''_B [N]$, $\kappa''_r = \kappa''_r [-OH]_p$.

Если $\phi \ll 1$, то $E_k = \kappa''_B \kappa m / \kappa'_r \kappa_{ОН}$ — кинетическая область.

Если $\phi \gg 1$, то

$$E_d = \frac{\kappa''_B K_p \kappa_{кр}}{\kappa''_r \nu} \sqrt{\frac{D}{r^2 (\kappa''_B K + \frac{\kappa''_r \kappa_{ОН}}{m})}}$$

— диффузионная область.

Интересное исследование кинетики крашения активными красителями целлюлозных субстратов по периодическому способу проведено венгерскими учеными [66]. Окрашивая целлофановую

пленку монохлортриазиновым цибакроновым красителем шерлах 2G по двухстадийной технологии (первая стадия: NaCl — 50 г/л, вторая стадия: Na₃PO₄ — 10 г/л), авторы обнаружили, что экспериментальные величины химически связанного Φ и сорбированного M красителя не соответствуют вычисленным по уравнению Дэнквартса [44, 45] и его приближенным решениям (115), как это показано на рис. 46.

Венгерские ученые предложили и экспериментально, путем изучения зависимости скорости реакции от концентрации красителя, показали, что реакция красителя с целлюлозным субстратом даже при постоянстве pH является реакцией второго порядка. Следовательно, необходимо учитывать изменение концентрации гидроксильных групп в субстрате в ходе реакции, что ими и делается в отличие от [24].

Венгерские исследователи предлагают следующие уравнения для расчета Φ и $M = \Phi + H$:

$$M = C_0 \sqrt{D/\kappa''_b [n_0]_b} \varphi(t)_M; \quad (a)$$

$$\Phi = C_0 \sqrt{D/\kappa''_b [n_0]_b} \psi(t)_\Phi; \quad (б)$$

$$\varphi(t)_M = \sqrt{2\gamma\kappa''_b [n_0]_b (1 + \gamma R) t - 2\gamma^2 R^2 [1 - \exp(-\kappa''_b C_0 t)]}; \quad (в)$$

$$\psi(t)_\Phi = \sqrt{2\gamma\kappa''_b [n_0]_b (1 + \gamma R) t - 2\gamma^2 R [1 - \exp(-\kappa''_b C_0 t)]} \times \frac{\gamma R [1 - \exp(-\kappa''_b C_0 t)]}{1 + \gamma R [1 - \exp(-\kappa''_b C_0 t)]}, \quad (г)$$

где M , H , Φ — общее количество красителя на волокне, сорбированное и ковалентно фиксированное, моль/см²;

t — время;

K — константа скорости реакции (второго порядка) красителя с волокном;

n_0 — общее число активных центров волокна, способных химически связывать краситель, моль/мл;

α , β , γ — безразмерные корректирующие константы;

$R = n_0/C_0$;

C_0 — концентрация красителя на поверхности пленки, моль/мл.

Корректность уравнений (a) и (б) авторы [66] доказывают линейной зависимостью M и Φ от $\varphi(t)_M$ и $\psi(t)_\Phi$ в широком диапазоне концентраций красителя (0,25—1 г/л) и температур (50—75° C) (рис. 47).

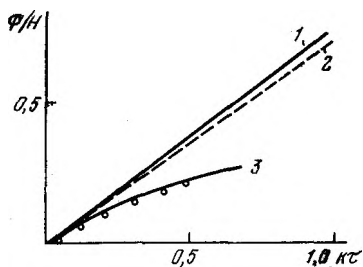


Рис. 46. Графическая проверка корректности уравнений; крушение целлофановой пленки при $T = 75^\circ \text{C}$

(1—2—теоретические кривые; 3—эксперимент)

Дополнительным доказательством корректности уравнений (а) и (б) является постоянство констант скорости реакции второго порядка красителя с целлюлозным субстратом при изменении концентрации красителя.

Уравнения (а) и (б) можно рассматривать как уточнение уравнений типа (36) и (61) на случай реакции красителя с волокном второго порядка.

Нетрудно заметить, что различные формулы и уравнения, предлагаемые [23, 32, 33, 66, 118, 297] для расчета эффективности E , близки между собой и показывают зависимость эффективности фиксации красителей от основных свойств красителей и волокон (сорбционно-диффузионные и реакционноспособные свойства системы). Эти свойства прежде всего определяются химическим строением красителей, химической и физической природой волокна, но зависят и от условий проведения процесса фиксации, сложно изменяются с изменением этих условий, что отражается на эффективности процесса E .

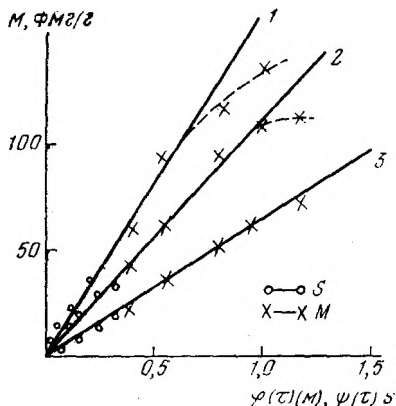


Рис. 47. Графическая проверка корректности уравнений. Крашение целлофановой пленки при $T = 75^\circ \text{C}$:

$\times - \times M$; 1—0,75 г/л красителя; 2—0,5 г/л; 3—0,25 г/л

Факторы, определяющие эффективность периодического крашения.

Рассмотрим наиболее простую формулу (116) для расчета эффективности фиксации.

Согласно (116) эффективность фиксации будет зависеть от модуля ванны M (обратно пропорционально), от удельной поверхности волокна S (прямо пропорционально), от субстантивности красителя в данных условиях K (прямо пропорционально), от коэффициента диффузии $D^{1/2}$, от отношения скоростей реакции красителя с волокном и с водой $R^{1/2}$ и от скорости гидролиза $(1/k_r)^{1/2}$.

Необходимо заметить, что уравнение (116) справедливо для диффузионной и переходной областей протекания фиксации и для истинной скорости химической реакции, описываемой уравнением первого порядка.

Правомерность применения уравнения (116) для прогнозирования результатов крашения активными красителями подтверждается данными [24], представленными на рис. 48.

В практических методах крашения все перечисленные выше величины, входящие в уравнение (116), взаимосвязаны и с изменением условий крашения меняются одновременно по сложным законам (табл. 52).

Влияние условий крашения на эффективность фиксации красителей

| Условия крашения и свойства красильной системы | Через какие параметры уравнения (116) сказывается влияние на эффективность E | Характер влияния |
|---|--|---|
| Повышение температуры, $T^{\circ}C$ | S K D R κ_r | Увеличивается Снижается Увеличивается Снижается Возрастает |
| Повышение pH среды | K D S R κ_r | Снижается Возрастает » При $pH < 12R = \text{const}$; при $pH > 12R$ падает Возрастает |
| Рост концентрации электролита $C_{эл}$ | K D R κ_r | Возрастает Возрастает, проходя через максимум Возрастает Падает |
| Рост концентрации красителя $C_{кр}$ | K D R κ_r | Снижается Сначала возрастает, а затем падает Возрастает Падает |
| Свойства красителя | | |
| Субстантивность | K | Возрастает с ростом молекулярной массы копланарности и длины цепи сопряжения молекулы красителя |
| Реакционная способность | R | Возрастает с повышением σ^+ на углеродном атоме активного центра |
| Диффузионная способность | D | Возрастает с уменьшением молекулярной массы красителя и сродства к волокну |
| Свойства волокна | | |
| Повышение плотности структуры | K D | Снижается » |
| Увеличение толщины и усложнение геометрии поверхности | S | Возрастает |
| Увеличение объема ванны | K D M | Уменьшается » Увеличивается |

Проследим за влиянием важнейших технологических параметров на эффективность периодического крашения.

В табл. 52 качественно показано, как влияют условия крашения на эффективность крашения.

В л и я н и е т е м п е р а т у р ы. Температура крашения влияет на все величины, входящие в уравнение (133), за исключением модуля ванны M . Поскольку степень и направление этого влияния различны, то оценку целесообразности изменения температуры в режиме крашения с целью его оптимизации можно произвести с учетом комплексного влияния в соответствии с уравнением

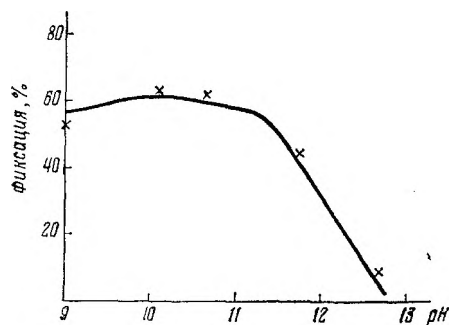


Рис. 48. Теоретическая (—) кривая, рассчитанная по уравнению (116) и экспериментальная (×) кривая фиксации при различных значениях pH проционного ярко-красного М-2Б; $M = 30$; $T = 60$ мин, вискозное волокно; 0,5%-ная выкраска

(133). С повышением температуры крашения сродство красителя к волокну и соответственно субстантивность снижаются (табл. 53, [23] и раздел «Сорбция активных красителей волокном»). Поскольку температура одновременно влияет не только на субстантивность красителя, но и на его реакционную способность (рис. 49), повышая ее и тем самым увеличивая скорость взаимодействия красителя с волокном и с водой, то зависимость скорости и степени фиксации от температуры очень сложна, на нее влияют природа кра-

сителя и волокна и другие параметры крашения [24].

Кривые на рис. 49 иллюстрируют зависимость сорбции и фиксации красителей от температуры и подтверждают, что оптимальные степень и скорость фиксации согласно уравнению (116) могут быть достигнуты только путем варьирования всех параметров крашения.

Следует учитывать, что температура в различной степени влияет на скорость основной реакции красителя с волокном и побочной реакции гидролиза, а именно: скорость гидролиза с повышением температуры возрастает быстрее. По данным Хильдебранда [17], температурный коэффициент реакции гидролиза левафиксового Е красителя $P_{10}^{\circ C} \approx 3,4$, а основной реакции с волокном $P_{10}^{\circ C} \approx 3$. Согласно этим данным при определенной температуре (далекой от практической) скорость основной реакции может стать ниже скорости гидролиза, как это следует из наклона кривых на рис. 50. Повышение температуры будет также сказываться на скорости диффузии красителя, поскольку между сродством и субстантивностью имеется тесная функциональная зависимость (см. рис. 25). Величина удельной поверхности волок-

Влияние температуры на субстантивность проционовых красителей
(NaCl=0,6 N; M=500)

| Проционовый краситель | Концентрация красителя в ванне | C_{∞}/C_p при температуре | | |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|------|------|
| | | 20°C | 30°C | 50°C |
| Ярко-оранжевый 2R | 0,165 | 70 | 35 | 20 |
| | 1,00 | 45 | 25 | 15 |
| Ярко-красный 5B | 0,165 | 65 | 50 | 35 |
| | 1,00 | 40 | 30 | 20 |
| Желтый GR | 0,165 | 55 | 40 | 25 |
| | 1,00 | — | — | — |
| Ярко-желтый 6G | 0,165 | 30 | 25 | 20 |
| | 1,00 | 10 | 10 | 9 |
| Ярко-синий R | 0,165 | 30 | 30 | 20 |
| | 1,00 | 10 | 10 | 8 |
| Красный G | 0,165 | 9 | 8 | 4 |
| | 1,00 | 5 | 5 | 2 |

нистого материала также будет увеличиваться с ростом температуры, увеличивающей набухание волокна и размеры пор [71].

В л и я н и е рН среды. Оно проявляется через изменение субстантивности, скорости диффузии, реакционной способности и удельной поверхности волокна в зависимости от щелочности ванны.

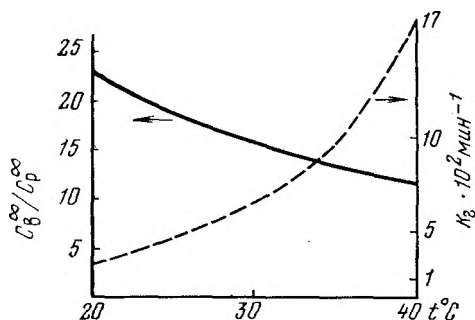


Рис. 49. Влияние температуры на субстантивность C_{∞}/C_p и реакционную способность (k_r) при рН = 11,0; краситель проционовый ярко-красный М-2В

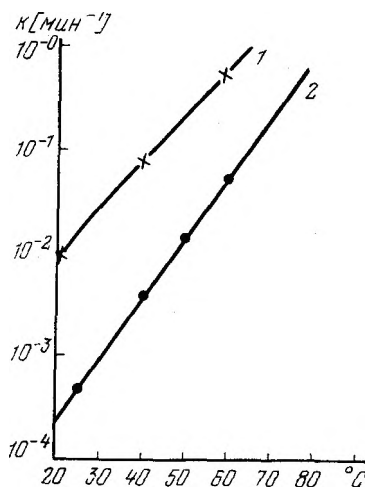


Рис. 50. Влияние температуры на кинетику фиксации (1) и гидролиза (2) красителя левафиксового ярко-красного Е-2В

В щелочной среде происходит ионизация гидроксильных групп целлюлозы, что снижает равновесную сорбцию красителя волокном и соответственно повышает скорость диффузии красителя. Хотя сродство красителей, рассчитанное с учетом

ионизации целлюлозы, остается независящим от pH среды [57], субстантивность снижается в щелочной среде, как это показано на рис. 4 для двухпроцентных красителей с низкой и высокой субстантивностью. Снижение субстантивности начинается при $\text{pH} = 10,5 \div 11,0$ и наиболее резко проявляется при $\text{pH} > 12$, когда наступает максимальная ионизация целлюлозы [57, 101].

Со снижением субстантивности, естественно, возрастает коэффициент диффузии, однако это возрастание недостаточно для компенсации снижения эффективности крашения E , поскольку согласно (116) E прямо пропорционально субстантивности K , а от коэффициента диффузии зависит пропорционально степени $1/2$.

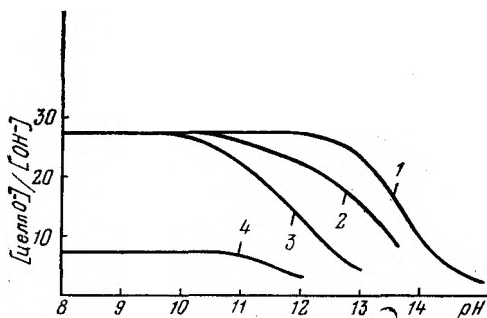


Рис. 51. Влияние pH среды на отношение Целл. О-/ОН- при различных концентрациях электролита в растворе:

1 — $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0$, pH внутри волокна; 2 — $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 + 1,0\text{н. электролита}$; 3 — $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 + 0,1\text{н.}$; 4 — $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 + 0,001\text{н.}$; 2—4 — pH в растворе

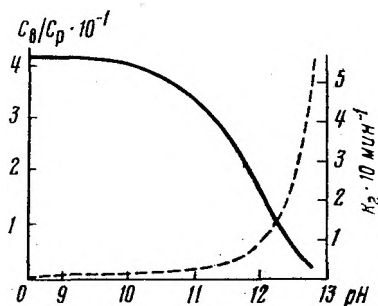


Рис. 52. Влияние pH среды на субстантивность C_v/C_p^∞ и реакционную способность (k_r) проционового ярко-красного М-2В красителя

Если еще учесть, что с повышением pH среды с большей скоростью возрастает гидролиз, чем основная реакция красителя с волокном, т. е. снижается R и возрастает k_r , становится очевидным, что повышение pH среды, особенно выше 12, нецелесообразно.

На рис. 51 показано, что с повышением pH среды отношение Целл. О-/ОН- остается постоянным в широком интервале pH, до 12, а затем резко падает после полной ионизации целлюлозы. Поскольку отношение Целл. О-/ОН- определяет в значительной степени величину R , то оно остается постоянным до $\text{pH} = 12$ и резко падает при $\text{pH} > 12$.

На рис. 52 показано влияние pH среды на субстантивность и реакционную способность красителя проционового красного МХ-В.

Поскольку в щелочной среде идет более интенсивное набухание целлюлозных волокон, и этот эффект проявляется не только при обработке концентрированными щелочами (мерсеризация), но и разбавленными щелочными растворами [89], это приводит

к увеличению удельной поверхности волокна, повышению его сорбционной способности (увеличение доступного объема) и проницаемости для диффузии красителя.

Мы рассмотрели влияние только двух технологических параметров крашения (температуры и pH среды). Как видим, оно достаточно сложное, и для оптимизации режима крашения только по этим двум параметрам требуется комплексное рассмотрение

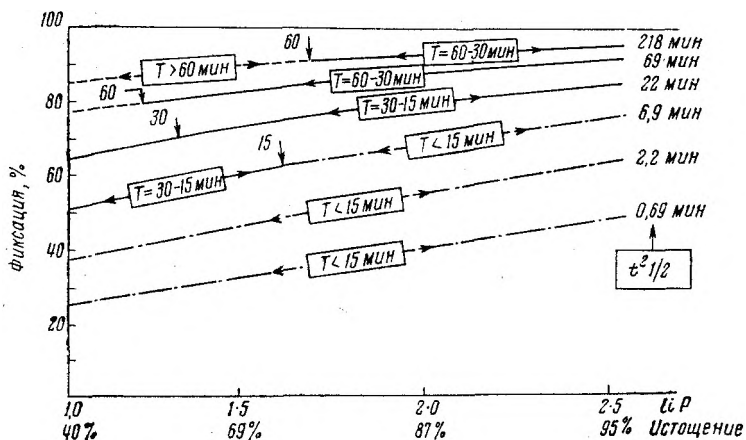


Рис. 53. Влияние субстантивности ($\log p$ и истощения, %) и реакционной способности (половинное время гидролиза $t_{1/2}^2$) на степень и продолжительность (T) фиксации проционовых красителей

зависимости от них всех свойств системы краситель — волокно. На рис. 53 показано влияние субстантивности и реакционной способности на степень и продолжительность фиксации проционовых красителей.

Концентрация электролита. Введение электролита в красильную ванну оказывает влияние как на волокнистый материал, так и на краситель. В присутствии электролита происходит сжатие двойного диффузионного слоя у поверхности волокна и тем самым облегчается подход одноименно заряженных анионов красителей к отрицательно заряженной поверхности целлюлозного волокна на расстояние, достаточное для реализации сил взаимодействия между волокном и красителем (водородные, Ван-дер-Ваальса и др.). Такое поведение электролита способствует повышению субстантивности красителя, как это иллюстрируется данными табл. 54 [23].

В то же время присутствие электролита может вызвать усиленную агрегацию красителя, что в свою очередь приведет к снижению скоростей диффузии красителя в волокне и гидролиза

Влияние концентрации NaCl на субстантивность активных красителей
(1,5%-ная выкраска; $T = 20^\circ\text{C}$; $M = 30 : 1$;
 $t = 30$ мин, вязкое волокно)

| Процеиноновые красители | $K = \frac{C_v}{C_p}$ при концентрации NaCl, г/л | | | | | |
|-------------------------|--|----|----|----|----|----|
| | 2,5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Ярко-красный 5B | 7 | 20 | 40 | 50 | 60 | 65 |
| Ярко-желтый 6G | 5 | 10 | 15 | 20 | 20 | 25 |
| Ярко-красный 2B | 5 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| Ярко-синий R | 5 | 10 | 15 | 15 | 15 | 15 |

его в красильной ванне [50, 89]*. Кроме того, электролит влияет на распределение подвижных ионов между внешней и внутренней фазой (Донановское равновесие), т. е. на величину pH внутри волокна и во внешнем растворе (рис. 51). Внутри волокна pH всегда выше, чем во внешнем растворе, электролит увеличивает эту разницу [61, 189^a].

Изменение концентрации электролита, т. е. изменение ионной силы, должно согласно теории Брэнстеда [111] отразиться на скорости ионных реакций между анионом красителя и ионизированными гидроксилами целлюлозы и воды.

На ускорение скорости гидролиза активных красителей с повышением концентрации электролита указано в работах [50, 94, 112, 113].

Концентрация красителя в ванне определяется заданной глубиной цвета и модулем ванны, зависящим от типа аппарата для периодического крашения.

С ростом концентрации красителя в ванне происходит снижение субстантивности красителя. Основной причиной этого снижения является ограниченность доступного объема и поверхности волокна, принимающей участие в сорбции красителя. Этот эффект носит общий характер для процессов крашения красителями всех классов и проявляется для активных красителей всех типов. В табл. 55 показано влияние концентрации красителей в ванне на величину их субстантивности на вязком волокне [23].

Дополнительной причиной понижения сорбции красителей с ростом их концентрации, а также снижения скорости диффузии красителей и их гидролиза является агрегация красителя и повышение поверхностного заряда волокна ψ .

* Влияние условий крашения на агрегацию красителей, в том числе влияние концентрации электролита, будет рассмотрено в отдельном разделе.

Влияние концентрации красителей в ванне на величину их субстантивности на вискозном волокне

| Пропионовый краситель | $K = C_B / C_F$ при концентрации красителя, г/л | | | |
|-----------------------|---|-----|-----|-----|
| | 0,33 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| Желтый R | 250 | 180 | 110 | 60 |
| Ярко-оранжевый G | 130 | 100 | 60 | 40 |
| Ярко-красный 5B | 55 | 50 | 40 | 35 |
| Ярко-красный 2B | 30 | 30 | 25 | 20 |
| Ярко-желтый 6G | 25 | 20 | 10 | 8 |
| Ярко-синий R | 20 | 15 | 10 | 6 |

Свойства красителей. Основные свойства красителей — субстантивность, диффузионная и реакционная способность, как это указывалось выше, могут в широких пределах изменяться в зависимости от условий крашения. Однако свойства эти в основном определяются химической структурой красителя.

Субстантивность красителя определяется его молекулярной массой, длиной цепи конъюгированных связей, копланарностью молекулы, а также числом и месторасположением в молекуле групп, способных к ионизации.

В четкой зависимости от сродства красителя к волокну, а следовательно, от его субстантивности находятся его диффузионные свойства (см. рис. 25 и 26), определяющиеся геометрическим (соотношением размеров иона красителя и пор волокна) и энергетическим (энергия сорбционного взаимодействия красителя с волокном) факторами.

В периодических методах крашения сродство и субстантивность оказывают существенное влияние на конечные результаты крашения. На рис. 54 показана зависимость степени фиксации ремазолевых красителей в периодическом двухстадийном методе крашения хлопка при температуре 40° С в присутствии 50 г/л Na_2SO_4 . Как можно видеть, при низких значениях субстантивности кривая имеет линейный участок, затем выходящий при более высоких значениях субстантивности на насыщение.

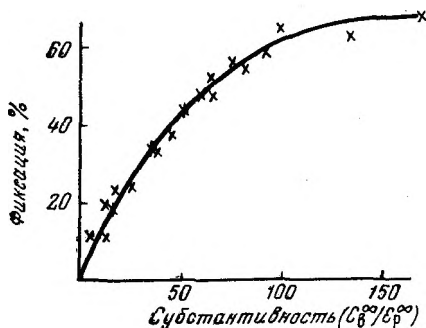


Рис. 54. Влияние субстантивности (C_B^∞ / C_F^∞) ремазолевых красителей на степень их фиксации

Подобный характер зависимости указывает на то, что для обеспечения максимальной фиксации не имеет смысла поднимать субстантивность красителя выше оптимальной.

Реакционная способность красителя определяется величиной избыточного положительного заряда σ^+ на углеродном атоме активного центра молекулы красителя, который зависит прежде всего от строения активного центра и в меньшей степени от структуры хромофора и природы мостиковой группы, соединяющей активный центр и хромофор.

Различие сорбционных свойств, диффузионной и реакционной способности красителя обуславливают разницу в рецептуре, в режимах крашения (особенно в температуре крашения), природе щелочного агента и его концентрации концентрации электролита. Меняя эти основные технологические параметры, воздействуя ими на основные свойства красителей, можно оптимизировать процесс крашения по степени и скорости фиксации красителя. Данные табл. 38 (см. с. 84) показывают, как, меняя температуру крашения, можно весьма близко приближать реакционную способность активных красителей, существенно отличающихся по этому показателю.

Все ремазоловые красители в зависимости от их субстантивности разбиты на три группы, и для периодического крашения рекомендуются красители второй и третьей групп, обладающие средним и высоким значением сродства к волокну (табл. 56). Технические красители этого типа содержат сульфозфирную винилсульфоновую и гидролизованную формы, отличающиеся сродством к волокну.

Увеличение сродства при переходе от эфирной к винилсульфоновой форме, связанное с потерей одной ионогенной — OSO_3Na — группы, будет проявляться в процессах крашения, печатания и при удалении незафиксированного красителя промывкой.

Т а б л и ц а 56

Выкраска 2%-ная; $M=20:1$; Na_2SO_4 — 50 г/л;
мерсеризованный хлопок

| Ремазоловые красители | Принадлежность к группе по сродству к волокну | Субстантивность, %, истощения кра- сильной ванны при температуре | | | |
|-----------------------|---|---|--------------|------------|--------------|
| | | 40°C | | 60°C | |
| | | Сульфозфир | Винилсульфон | Сульфозфир | Винилсульфон |
| Желтый 6GL | I | 12 | 22 | 10 | 13 |
| Ярко-оранжевый 3R | II | 20 | 43 | 12 | 31 |
| Бирюзовый G | II | 43 | 41 | 50 | 52 |
| Ярко-красный BV | III | 50 | 62 | 38 | 66 |
| Ярко-синий R | III | 30 | 64 | 23 | 42 |

Свойства волокна. На скорость и степень фиксации активных красителей оказывают влияние свойства целлюлозного волокна, прежде всего его физическая структура, определяющая проницаемость волокна, и доступный объем, в котором может происходить сорбция и химическая реакция красителя с волокном. Однако развитость внешней поверхности волокна, зависящая от тонины элементарного волокна, геометрической формы поперечного сечения волокна, характера и плотности пряжи и ткани также согласно уравнению (116) влияет на эффективность крашения. Практика крашения подтверждает эти теоретические положения. Например, наблюдается существенное различие в поведении хлопковых и гидратцеллюлозных волокон при периодическом крашении активными красителями, что обуславливает различие технологических режимов крашения этих волокон.

На рис. 55 дан график фиксации активного дихлортриазинового красителя на природных и искусственных гидратцеллюлозных волокнах в одинаковых условиях крашения.

В работе [174] показана разница в коэффициентах диффузии активных красителей в природные и гидратцеллюлозные волокна.

Проницаемость структуры волокна для диффузии красителя зависит не только от соотношения кристаллических и аморфных областей и степени ориентации волокна, но и от распределения пор по размерам в доступном объеме волокна. Так, хлопок, имеющий большую долю высокоориентированных кристаллических областей, чем высокомодульное гидратцеллюлозное волокно фортизан, вискозные волокна винцел-28 и обычное вискозное волокно, фиксирует краситель в большей степени, поскольку его морфологическая структура обуславливает наличие в аморфных областях чрезвычайно разветвленной системы субмикроскопических каналов (пустот), составляющих 20—25% от общего объема волокна [54].

Указанные выше гидратцеллюлозные волокна имеют большую долю аморфных областей, но доля пустот и капилляров в общем объеме у них ниже, чем у природных волокон. Медно-аммиачные

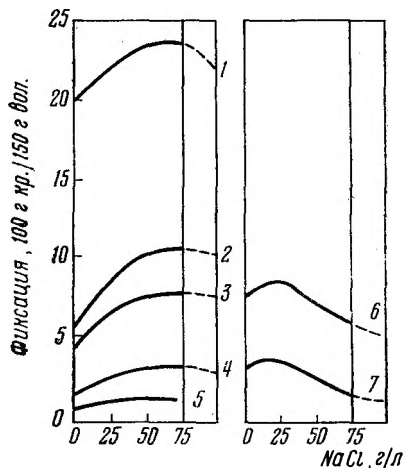


Рис. 55. Влияние концентрации электролита на фиксацию проционового ярко-оранжевого М-С красителя на целлюлозных волокнах различной физической природы:

1 — медно-аммиачное; 2 — мерсеризованный хлопок; 3 — хлопок; 4 — рамы; 5 — фортизан; 6 — вискозное; 7 — винцел-28.

волокна отличаются наименьшей степенью ориентации структуры среди гидратцеллюлозных волокон. Эти особенности морфологической и надмолекулярной структуры природных и искусственных целлюлозных волокон отражаются на поведении их при крашении активными красителями.

Г. Вальк с соавторами [174] изучали поведение четырех синих активных красителей с близкой хромофорной системой и разными активными центрами при крашении целлюлозных волокон разной физической природы.

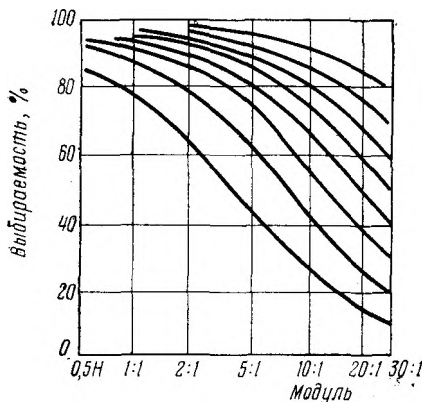


Рис. 56. Влияние модуля (М) на истощение красильной ванны, содержащей проционовые красители

активными красителями, В. Ингамельс и И. Левис [175] рекомендуют для каждого из них условия периодического крашения проционовыми (моно- и дихлортриазиновыми) красителями.

Объем и модуль красильной ванны определяются типом красильного аппарата периодического действия. Например, крашение в красильно-роликовой машине осуществляется при $M = 10 : 1$, а в красильной барке при $M = 30 : 1$. От модуля ванны M зависит степень истощения красильной ванны. При достижении равновесия истощение (I , %) при разных модулях определяется следующей пропорцией [101]:

$$\frac{I_1 M_1}{100 - I_1} = \frac{I_2 M_2}{100 - I_2} \quad (120)$$

Используя это простое соотношение, Т. Виккерстафф [101] рассчитал зависимость между I , %, и M для проционовых красителей (рис. 56). Уменьшением модуля можно повысить истощение красильной ванны и тем самым эффективность использования красителей.

В работе [24] обнаружена хорошая корреляция между величиной эффективности фиксации красителей в периодическом крашении, рассчитанной по уравнению (116) и определенной

экспериментально при различных значениях M . Эффективность фиксации снижается с повышением модуля крашения.

Для повышения экономичности периодических методов крашения необходимо выбирать красители с определенной субстантивностью в зависимости от модуля крашения, т. е. для крашения при большом модуле необходимо использовать красители с высокой субстантивностью, и напротив, малый модуль крашения позволяет использовать красители с более низкой субстантивностью.

Многие фирмы выпускают активные красители, имеющие различную субстантивность и реакционную способность и соответственно рекомендуют их для различных условий крашения. В частности, фирма «Ай-Си-Ай» выпускает хлортриазиновые красители для крашения целлюлозных волокон трех типов: проционовые МХ, проционовые Н и проционовые НЕ. Красители первых двух типов имеют сравнительно низкую субстантивность, а красители марки НЕ — повышенную при большом модуле ванны.

От условий крашения и основных свойств красителей и волокон зависят не только скорость и степень фиксации красителей, но и ровнота окраски. Активные красители отличаются высокой скоростью диффузии в волокне и относятся к красителям с высокими миграционными и ровняющими свойствами, однако опасность неровной окраски может возникнуть и в случае крашения ими, поскольку миграционной способностью активные красители обладают только до момента химического связывания волокном.

До сих пор широкое распространение имели двухстадийные методы периодического крашения целлюлозных волокон. Однако в последнее время начинают применять и одностадийные методы периодического крашения, когда все химикаты и красители вводят одновременно в ванну (эти методы за рубежом получили название «All in»). При этих методах для обеспечения высокой ровноты окраски и эффективности использования красителя температуру крашения повышают ступенчато. Одностадийные методы более удобны, чем двухстадийные, для программного управления, ими целесообразно осуществлять крашение волокон и пряжи в аппаратах циркуляционного типа, оснащенных программным управлением.

Из перечисления факторов, определяющих эффективность процесса периодического крашения целлюлозных волокон, и особенно из обзора сложной функциональной зависимости между этими факторами следует, что оптимизация режима крашения является задачей многофакторного оптимального планирования, и успешно может быть решена только с помощью ЭВМ. К сожалению, в литературе не встречаются работы, в которых использовался бы подобный подход.

**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
В РАСТВОРЕ НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ КРАШЕНИЯ**

Состояние активных красителей в красильной ванне, как и в случае крашения красителями других классов [71], оказывает влияние на результаты крашения. Степень этого влияния зависит от природы красителя и волокна и условий крашения.

Наиболее существенно влияние состояния красителя в красильной ванне проявляется в случае периодических методов крашения, поскольку в них межфазный массоперенос красителя осуществляется самопроизвольно за счет движущих сил этого процесса — термодинамического потенциала и градиента концентрации. Естественно, что состояние красителя во внешней фазе, определяющее эффективную концентрацию красителя, способного проникать в доступный объем волокна, должно сказываться на скорости и эффективности фиксации красителей. В плюсовочных методах крашения значительная роль принадлежит механическому переносу красителя из плюсовочного раствора на внешнюю поверхность волокна, однако и для этих способов крашения состояние красителя в плюсовочном растворе также должно оказывать влияние на результаты крашения.

Активные красители в условиях, когда реакция между красителем и целлюлозным волокном невозможна (первая стадия в периодическом методе крашения), ведут себя как прямые красители с низкой субстантивностью. Однако поскольку большинство водорастворимых активных красителей является производными кислотных красителей, по аналогии с последними можно предположить, что в растворах в отличие от прямых красителей они не будут склонны к агрегации.

Учитывая специфику применения активных красителей в крашении, связанную с высокой концентрацией электролита, а для высокореакционноспособных дихлортриазиновых и галогидхинокаллиновых красителей связанную с низкой температурой крашения, следует принимать во внимание возможность агрегации активных красителей в условиях крашения.

В работах [54, 63] отмечается роль агрегации красителей в растворе в периодических процессах крашения. Оптимальная температура крашения М-проционовыми дихлортриазиновыми красителями изделий из хлопкового волокна рекомендуется в зависимости от таких свойств красителей, как сродство, реакционная способность и склонность к агрегации [54, 63].

Автор подчеркивает [54], что агрегация активных красителей является их важным свойством, оказывающим влияние на результаты крашения. Агрегация снижает скорость диффузии, а следовательно, ровноту крашения, скорость и степень фиксации красителя.

Того же мнения придерживаются авторы работ [33, 50], в которых на примере двух монохлортриазиновых красителей

(Н-проционов, см. с. 28), один из которых средне агрегирован, а второй сильно агрегирован в растворе, показано влияние на фиксацию температуры крашения вискозного волокна периодическим способом крашения и концентрации электролита в красильном растворе. С увеличением концентрации электролита фиксация сильно агрегированного в растворе красителя сначала возрастает, а затем начинает падать, причем с повышением температуры крашения максимум фиксации проявляется при более высокой концентрации электролита. Для средне агрегированного красителя такого явления не наблюдается. В этих работах [33, 50] обнаружена зависимость между состоянием активных красителей в растворе, определенным различными методами, и степенью их фиксации на волокне.

В работе [56] определены размеры частиц трех монохлортриазиновых красителей. Размеры частиц красителей определяли по уравнению Стокса — Эйнштейна, измерив коэффициенты диффузии красителей в растворе ионной силы $I = 0,625$ при температуре 90°C . С увеличением концентрации красителя с $6 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л степень агрегации в данных условиях увеличилась до двух [56].

Р. Вейнгартен [176] изучал состояние активных β -оксиэтилсульфоновых ремазоловых красителей в растворе спектрофотометрическим методом. На рис. 57 представлены кривые спектров поглощения растворов красителя ремазолового синего R в зависимости от его концентрации. Ярко выраженная зависимость экстинкции растворов данного красителя от концентрации свидетельствует об агрегации красителя в растворе. По данным [176] большинство ремазоловых красителей дают аналогичную зависимость экстинкции водных растворов от концентрации красителя. Обсчет спектральных кривых позволил рассчитать процентное содержание мономера красителя с изменением его концентрации. Для ремазолового красно-фиолетового R наблюдается четкая зависимость агрегации красителя в растворе от его концентрации [176].

В работах [69, 70] изучали агрегации активных красителей с различными активными группами спектрофотометрическим методом. Были исследованы три фталоцианиновых красителя с различными активными центрами: β -оксиэтилсульфоновый, хлорпиримидиновый и монохлортриазиновый. Концентрацию изучаемых

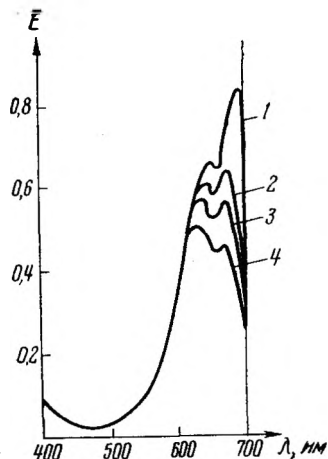


Рис. 57. Влияние концентрации электролита (NaCl) на экстинкцию ремазолового ярко-синего R (20 мг/л):

1—0 г/л; 2—2 г/л; 3—10 г/л; 4—50 г/л

растворов изменяли от 10^{-4} до 10^{-6} моль/л. Результаты определения процентного содержания мономолекулярной формы красителей при разных концентрациях представлены в табл. 57.

Т а б л и ц а 57

Содержание мономолекулярной формы красителя в растворе, %

| Концентрация красителя, моль/л | Содержание мономолекулярной формы | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | Пибахроновый бирюзовый G | | Дримареновый бирюзовый GX | | Ремазолевый бирюзовый G | |
| | негидролизovaný | гидролизovaný | негидролизovaný | гидролизovaný | негидролизovaný | гидролизovaný |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 6 | 17 | 7 | 7 | 2 |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 40 | 21 | 37 | 20 | 22 | — |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | 65 | 58 | 52 | 51 | 39 | 25 |

Как следует из данных табл. 57, и указано в работе [176], с ростом концентрации красителя количество мономера в растворе падает, т. е. агрегация красителя увеличивается.

К аналогичному эффекту приводит и увеличение концентрации электролита в растворе. По мнению Е. Коутса [177], это объясняется тем, что в каждом агрегате красителя необходимо присутствие противоионов для его стабилизации за счет компенсации сил отталкивания. Добавление электролитов усиливает этот эффект, тем самым повышая прочность и вероятность образования агрегатов красителя. Причем, чем выше заряд катиона, тем сильнее его влияние на ассоциацию. Однако при очень высоких концентрациях электролитов катионы полностью нейтрализуют заряд индивидуальных агрегатов, и вещество выпадает в осадок.

Изучению влияния электролита на состояние активных красителей в растворе посвящено мало работ [32, 50, 69, 176, 179]. По данным [176] добавки электролита сильно влияют на спектры поглощения растворов красителя. Экстинкция при этом уменьшается, что является следствием агрегации красителя. Уменьшение экстинкции в области длинных волн более заметно, чем в области коротких. Это свидетельствует о росте ассоциации преимущественно за счет красителя, находившегося до введения электролита в мономолекулярном состоянии. Характерно, что добавки относительно небольшого количества электролита к растворам красителя концентрации порядка 10^{-5} моль/л приводят к значительному уменьшению экстинкции.

М. Падхи в работах [69, 179], Л. А. Ковжин и А. А. Хархаров в работе [179] на основе экспериментальных данных считают, что степень агрегации красителей возрастает при добавлении электролита.

Повышение температуры оказывает на степень агрегации красителей действие, противоположное наблюдаемому при увеличении концентрации электролита и красителя. Объединение молекул и ионов красителя в ассоциат происходит под действием следующих сил: электростатических, Ван-дер-Ваальса и водородных. При повышении температуры тепловая энергия, подводимая извне, становится столь большой, что превышает энергию этих связей, прочность агрегатов снижается, и они распадаются.

Влияние температуры на состояние активных красителей в растворе выяснено в работе [70]. Авторы считают, что увеличение температуры приводит к дезагрегации активных красителей.

В работе [180] авторы, изучая влияние концентрации красителя, электролита и температуры на изменение спектров водных растворов активных красителей, пришли к выводу, что последние способны к агрегации в водных растворах, но при более высоких концентрациях красителя и электролита, чем, например, прямые красители. При повышении температуры раствора агрегаты красителей распадаются частично или полностью.

Немаловажную роль в процессах регулирования состояния красителей в растворе играют различные текстильные вспомогательные вещества и растворители. Анионно-активные поверхностно-активные вещества, различные гидротропные вещества и гидрофильные органические растворители являются очень эффективными средствами, вызывающими диспергирование красителя в растворе [36, 37].

В. Вейнгартен [176] определил, что добавки анионно-активных поверхностно-активных веществ к растворам β -оксиэтилсульфоновых активных красителей заметно сказываются на спектрах поглощения растворов этих красителей. Наблюдается увеличение экстинкции в области длинных волн и некоторый сдвиг в красную область максимума поглощения, уменьшение экстинкции в коротковолновой области, быстро достигающее минимума. Эти изменения подобны изменениям, наступающим при простом разбавлении водных растворов красителя.

Диспергирующее действие мочевины, одного из наиболее широко применяемых гидротропных веществ, на агрегацию красителей объясняют ее способностью рвать межмолекулярные водородные связи и воздействовать на диэлектрическую постоянную воды.

Влияние мочевины на дезагрегацию активных красителей показано в работах [181—187]. Добавление мочевины в концентрации 150 и 300 г/л к 0,0025%-ному ($\sim 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) раствору цибакронового бирюзового GF вызывает быстрое уменьшение коротковолнового и увеличение длинноволнового пиков на спектральной кривой раствора красителя, что указывает на значительную дезагрегацию.

Введение в раствор красителя гидрофильных растворителей также вызывает значительную дезагрегацию красителей. Так, результаты работы [176] показывают, что добавки спиртов или диметилформамида к растворам активных красителей приводит к росту экстинкции. Если спирты добавлять к очень разбавленным растворам, то таких изменений не наступает. Из этого автор [176] делает вывод, что названные вещества вызывают распад агрегатов красителя.

В работе [17] полярографическим методом определены числа агрегации трех активных красителей типа ремазоловых в двух (сульфозфирной и винилсульфоновой) формах. Результаты приведены в табл. 58.

Т а б л и ц а 58

Влияние концентрации ремазоловых красителей на степень их агрегации в растворе при $T = 40^\circ\text{C}$

| Концентрация красителя, моль/л | Активный синий 19 CI | | Активный желтый 14 CI | | Активный оранжевый 7 CI | |
|--------------------------------|----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | сульфо-эфир | винил-сульфон | сульфо-эфир | винил-сульфон | сульфо-эфир | винил-сульфон |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 1 | 1 | 4 | 2 | 1 | 1 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3 | 1 | 9 | 4 | 5 | 3 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 8 | 3 | 16 | 6 | 12 | 10 |

Как можно видеть из табл. 58, с повышением концентрации красителя усиливается агрегация как сульфозфирной, так и винилсульфоновой формы. При концентрации красителя, соответствующей реальным красильным растворам (1×10^{-3} М ~ 1 г/л для красителя с $MV = 800 \div 1000$), краситель существует в агрегированном состоянии. Авторы [17], к сожалению, не объясняют, почему сульфозфирная форма, имеющая на одну ионизированную ($-\text{OSO}_3^-$) группу больше, чем винилсульфоновая форма, более склонна к агрегации. Можно было бы ожидать обратного соотношения, поскольку дополнительный отрицательный заряд должен препятствовать агрегации красителя. Это отражается на повышении субстантивности красителей при переходе от сульфозфирной к винилсульфоновой форме (см. табл. 56).

В немногочисленных работах по изучению состояния активных красителей в водных растворах концентрации последних в большинстве случаев не превышали 10^{-4} моль/л ($\sim 0,052$ г/л), тогда как концентрации обычно применяемых в крашении растворов активных красителей изменяются в пределах $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л ($\sim 0,5 - 5$ г/л).

Систематическое исследование состояния активных красителей в растворе в реальных условиях крашения (температура, концентрация) и зависимость результатов крашения от склонности

красителей к агрегации проведено в работах Г. Е. Кричевского и М. А. Куликовой [33, 50] на примере двух активных красителей *I* и *II* (см. с. 28).

Спектрофотометрические измерения при комнатной температуре проводили на спектрофотометре СФ-16, при повышенных температурах — на спектрофотометре СФ-2М со специально сконструированной термоячейкой [50].

Спектрофотометрический метод чувствителен к изменениям в состоянии красителей в растворах. Однако он не позволяет рассчитать степень агрегации красителя, а дает только процентное содержание мономолекулярной формы красителя в растворе. Поэтому необходимо сочетать этот метод с другими, например диффузионными методами, полярографией, которые были использованы в работе [50].

В работе [50] исследовали влияние на состояние красителей *I* и *II* в водных растворах концентрации красителей, электролита (NaCl), мочевины и температуры растворов тремя указанными выше методами.

Наблюдается большое различие в состоянии красителей *I* и *II* в одинаковых условиях. Так, в растворе концентрации 0,05 г/л степень агрегации красителя *II* значительно превосходит степень агрегации красителя *I*. Краситель *I* дает крупные агрегаты уже в разбавленных растворах (0,05 г/л), тогда как для красителя *II* значительная агрегация характерна только в растворе концентрации 0,5 г/л, т. е. в 10 раз более концентрированном.

На рис. 58 представлены кривые спектров поглощения растворов красителей *I* и *II* в зависимости от их концентраций при температуре 20° С. Ярко выраженная зависимость экстинкции растворов данных красителей от концентрации свидетельствует об агрегации красителей в растворе.

Наиболее резкое уменьшение экстинкции и изменение спектра поглощения растворов красителя *I* происходит в интервале концентраций красителя 0,00025—0,005 г/л. Значительное уменьшение высоты длинноволнового пика по отношению к коротковолновому свидетельствует об уменьшении количества мономолекулярной формы красителя в растворе. Действительно, процентное содержание мономолекулярной формы снижается в этом интервале концентраций почти в два раза (табл. 59).

Другой резкий скачок экстинкции наблюдается при повышении концентрации красителя *I* с 1 до 2,5 г/л. Количество мономера красителя *I* в растворе в этом интервале концентраций уменьшается в 2,5 раза (см. табл. 59). Данные, полученные на полярографе и микродиффузионным способом, тоже показывают скачок в степени агрегации красителя *I* в интервале концентраций 1—2,5 г/л.

Спектральные кривые красителя *II* изменяются с ростом концентрации красителя несколько иначе, чем красителя *I*.

Коротковолновый пик постепенно становится более расплывчатым, а длинноволновый, соответствующий мономолекулярной форме, уменьшается, но не исчезает, как на спектральных кривых красителя *I*. Наличие небольшого длинноволнового максимума даже при высоких концентрациях красителя (10 г/л) свидетельствует

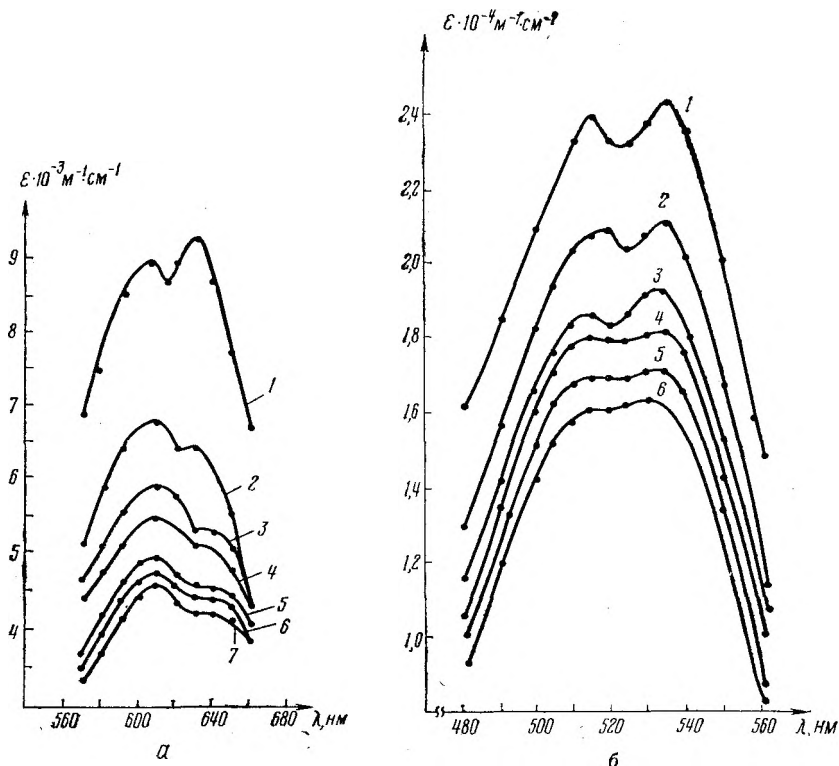


Рис. 58. Зависимость коэффициента экстинкции красителей *I* (а) и *II* (б) от их концентрации в водных растворах:

I—0,00025 г/л; 2—0,005 г/л; 3—0,5 г/л; 4—1 г/л; 5—2,5 г/л (а); 5 г/л (б); 6—5 г/л (а); 10 г/л (б); 7—10 г/л

о достаточно высоком содержании в растворе красителя мономолекулярной формы. Действительно, в растворе красителя *II* концентрации 10 г/л находится 15,5% красителя в мономолекулярной форме, тогда как в растворе красителя *I* той же концентрации только 1,3%.

Таким образом, краситель *I* начинает агрегировать в более разбавленных растворах по сравнению с красителем *II*, и степень его агрегации намного превышает степень агрегации красителя *II* в идентичных условиях.

Влияние добавок электролита (NaCl) на состояние красителей *I* и *II* показано на рис. 59.

Изменение экстинкции (ϵ) и содержание мономолекулярной формы ($C_{\text{мон}}$) в растворах красителей *I* и *II* с ростом их концентрации, $T = 20^\circ\text{C}$

| Концентрация красителя, г/л | Краситель <i>I</i> | | | | Краситель <i>II</i> | | | |
|-----------------------------|----------------------|--|------------------|------|----------------------|--|------------------|------|
| | С, моль/л | $\epsilon \cdot 10^{-3}$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $C_{\text{мон}}$ | | С, моль/л | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $C_{\text{мон}}$ | |
| | | | г/л | % | | | г/л | % |
| 0,00025 | $3,78 \cdot 10^{-7}$ | 9,00 | 0,00023 | 93,5 | $2,86 \cdot 10^{-7}$ | 2,41 | 0,00024 | 96,0 |
| 0,005 | $7,56 \cdot 10^{-6}$ | 6,80 | 0,0023 | 46,9 | $5,72 \cdot 10^{-6}$ | 2,10 | 0,0032 | 64,0 |
| 0,5 | $7,56 \cdot 10^{-4}$ | 6,00 | 0,149 | 29,8 | $5,72 \cdot 10^{-4}$ | 1,91 | 0,222 | 44,3 |
| 1,0 | $1,51 \cdot 10^{-3}$ | 5,60 | 0,213 | 21,3 | $1,14 \cdot 10^{-3}$ | 1,80 | 0,310 | 31,0 |
| 2,5 | $3,78 \cdot 10^{-3}$ | 5,00 | 0,213 | 8,5 | $2,86 \cdot 10^{-3}$ | 1,73 | 0,644 | 25,8 |
| 5,0 | $7,56 \cdot 10^{-3}$ | 4,79 | 0,202 | 4,0 | $5,72 \cdot 10^{-3}$ | 1,70 | 1,34 | 22,7 |
| 10,0 | $1,51 \cdot 10^{-2}$ | 4,66 | 0,128 | 1,3 | $1,14 \cdot 10^{-2}$ | 1,63 | 1,55 | 15,5 |

По данным, представленным на этом рисунке, можно судить о том, что для всех изучаемых концентраций красителей *I* и *II* (0,5; 5 и 10 г/л) добавление электролита в концентрации 10, 30 и 50 г/л вызывает увеличение агрегации красителей.

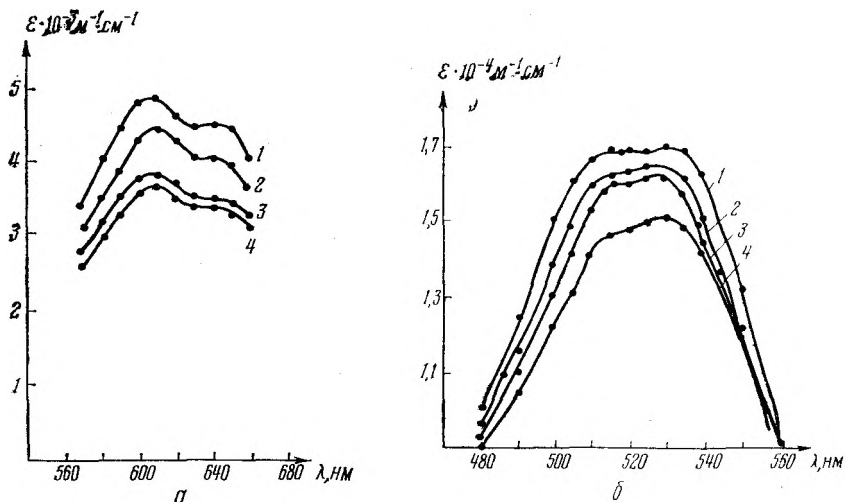


Рис. 59. Зависимость коэффициента экстинкции красителей *I* (а) и *II* (б) от концентрации электролита NaCl в водном растворе:

1—0 г/л; 2—10 г/л; 3—30 г/л; 4—50 г/л

Влияние мочевины на состояние красителей *I* и *II* было изучено [50] спектрофотометрическим методом. Увеличение концентрации мочевины вызывало экстинкцию растворов красителей *I* и *II*, что свидетельствует о снижении ассоциации красителей.

Влияние температуры на экстинкцию растворов красителей *I* и *II* показано на рис. 60. Как видно из рисунка, повышение температуры с 20 до 90° С вызывает рост экстинкции, т. е. дезагрегацию красителя в растворах всех трех изучаемых концентраций красителя *I* (0,5; 5 и 10 г/л). Однако с ростом концентрации красителя изменение экстинкции при увеличении температуры до 70° С становится менее заметным. Это, вероятно, объясняется увеличивающейся степенью агрегации с ростом концентрации красителя *I* (см. табл. 59). Нагревания концентрированных растворов (10 г/л) недостаточно для того, чтобы вызвать заметную дез-

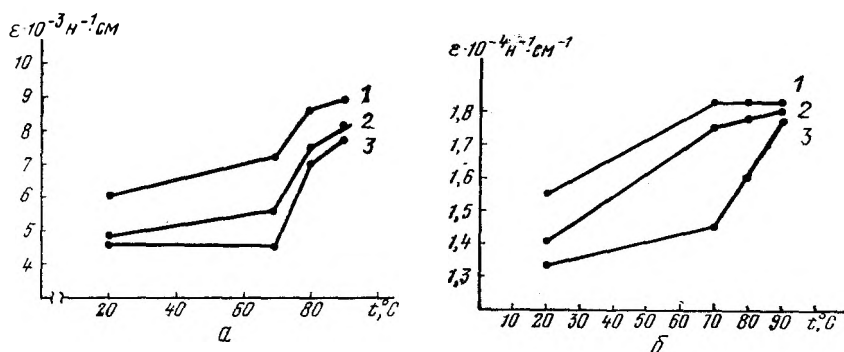


Рис. 60. Зависимость коэффициента экстинкции красителей *I* (а) и *II* (б) в водных растворах от температуры

а: 1—0,5 г/л красителя; 2—5 г/л; 3—10 г/л; б: 1—0,5 г/л красителя; 2—2 г/л; 3—5 г/л

агрегацию красителя. Дальнейшее повышение температуры до 80° С вызывает довольно резкое увеличение экстинкции для всех трех концентраций красителя *I*, что свидетельствует об интенсивной дезагрегации красителя в этом интервале температур. Нагревание растворов красителя до 90° С также вызывает повышение экстинкции, но не такое интенсивное, как в интервале температур 70—80° С. Краситель *I*, по-видимому, сохраняет достаточно высокую степень агрегации даже при повышенных температурах, причем соотношение между экстинкциями растворов изучаемых концентраций красителя *I* (0,5; 5 и 10 г/л) при температурах 20 и 90° С остается одинаковым (см. рис. 60, а). Таким образом, разница в степени агрегации красителя *I* в растворах этих концентраций сохраняется и при температуре 90° С.

Повышение температуры с 20 до 70° С также вызывает рост экстинкции растворов красителя *II*. Дальнейшее нагревание раствора красителя *II* концентрации 0,5 г/л с температуры 70 до 90° С не вызывает изменения экстинкции, что свидетельствует о полной дезагрегации красителя или о том, что различия в степени агрегации красителя *II* при такой концентрации в интервале

температур 70—90° С не обнаруживаются спектрофотометрическим методом.

Для двух других изучаемых концентраций красителя II (2 и 5 г/л) изменение температуры с 70 до 90° С вызывает равномерное возрастание экстинкции растворов. Для концентрации красителя 5 г/л экстинкция увеличивается более резко в этом интервале температур, чем для концентрации 2 г/л и становится близкой (в пределах ошибки опыта) экстинкции растворов концентрации 0,5 и 2 г/л (см. рис. 60, б). Таким образом, при температуре 90° С и изменении концентрации красителя II с 0,5 до 2 г/л спектрофотометрическим методом не было обнаружено различие в состоянии красителя в растворе.

На основании полученных данных авторы [33, 50] делают вывод о том, что состояние в водных растворах красителей I и II очень отличается друг от друга, что обусловлено различием химической структуры их хромофоров.

Исследования по выявлению роли агрегации красителей в процессе крашения проведены В. Иггамельсом и И. Левисом [175] и Г. Е. Кричевским и М. А. Куликовой [33, 50].

Было изучено [33, 50] влияние на степень фиксации красителей в периодическом крашении факторов, изменяющих состояние красителей в растворе, — температуры, концентрации электролита. Интересным оказалось влияние физической природы целлюлозного волокна на зависимость степени фиксации красителя от концентрации электролита в красильной ванне. На рис. 61 показано влияние концентрации электролита на степень фиксации проционового ярко-оранжевого М (склонность к агрегации средняя) красителя в периодическом крашении природных и искусственных целлюлозных волокон.

Очень высокая фиксация красителя на хлопке с ярко выраженной кристаллической и ориентированной структурой, более высокая фиксация красителя на волокне рами с наиболее выраженной кристаллическостью, чем на фортизане, могут быть объяснены с учетом различной пористости этих волокон. Общий доступный объем гидратцеллюлозных волокон выше, чем природных волокон, однако система капилляров в гидратцеллюлозных волокнах в большей степени затрудняет в них диффузию красителей

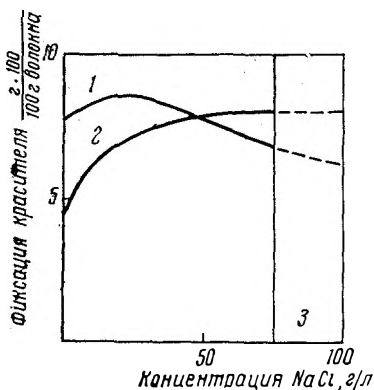


Рис. 61. Влияние концентрации электролита на фиксацию проционового ярко-оранжевого МГ на вискозном волокне (1) и хлопке (2) в периодическом методе крашения при температуре $T = 30^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 10,5$; 2%-ная выкраска; 3 — краситель выпадает в осадок

и проникание их в доступные аморфные области волокна. При крашении вискозного волокна эти трудности усугубляются наличием высокоориентированного поверхностного слоя.

Интересным представляется различное поведение красителей на хлопковом и вискозном волокнах (см. рис. 61). Кривая зависимости степени фиксации от концентрации электролита для вискозного волокна проходит через максимум, в то время как для хлопка такой максимум не обнаруживается.

По мнению авторов [175] подобное различие обусловлено различным характером распределения пор в вискозном и хлопковом волокнах. Хлопок имеет более выраженную кристаллическую

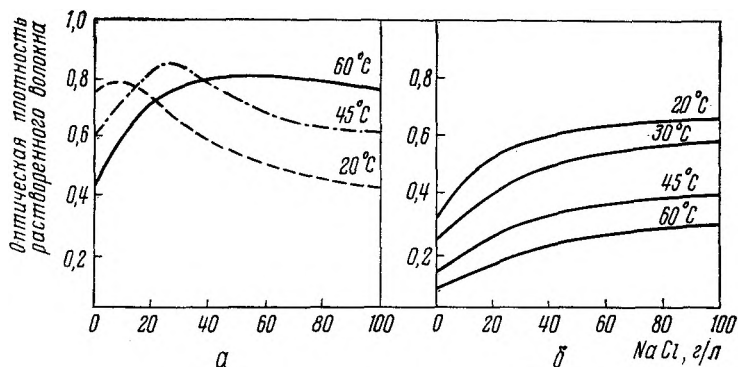


Рис. 62. Влияние концентрации электролита и температуры на фиксацию в периодическом методе крашения на вискозном волокне дихлортриазиновых проционовых красителей ярко-оранжевого МГ (а) и ярко-желтого М-4Г (б)

структуру, однако средний размер его пор больше, чем у вискозного волокна. Когда размеры агрегатов красителя становятся соизмеримыми с размерами пор волокна, это приводит к снижению фиксации красителя и появлению максимума на кривой зависимости фиксации от концентрации электролита в случае вискозного волокна. У хлопка максимум обнаруживается только при высоких концентрациях электролита, что связано с выпадением красителя в осадок (высаливание).

Эту точку зрения авторы [175] доказывают экспериментом с двумя дихлортриазиновыми красителями, имеющими различную склонность к агрегации проционовым ярко-оранжевым МГ (средняя агрегация) и проционовым ярко-желтым М-4Г (низкая агрегация). Кривые на рис. 62 характеризуют влияние концентрации электролита в ванне на фиксацию этих красителей вискозным волокном при различных температурах крашения. Как можно видеть, с повышением температуры максимум на кривых фиксации красителя проционового ярко-оранжевого МГ, более склонного к агрегации, сглаживается, что по мнению авторов [175] связано с разрушением агрегатов.

В работах [33, 50] изучили поведение двух монохлортриазиновых красителей *I* и *II*, имеющих различную склонность к агрегации, при периодическом крашении вискозного волокна. Химическую реакцию активных красителей *I* и *II* с вискозным волокном исследовали в реальных условиях двухстадийного периодического способа крашения (модуль $M = 30 : 1$). Была обнаружена зависимость между склонностью этих красителей к агрегации в растворе и поведением при крашении. Добавка электролита, изменение концентрации красителя, температура по-разному влияют на фиксацию красителей *I* и *II*.

Различная склонность к агрегации красителей, как это было показано [50] на примере пяти активных красителей отечественного производства и производства ЧССР, проявляется на влиянии концентрации электролита на степень фиксации. Красители, склонные к агрегации, обнаруживают экстремальную зависимость фиксации от концентрации электролита, что должно быть учтено при выборе оптимальной рецептуры и режима крашения.

Полунепрерывные плюсовочные методы крашения

Появление активных красителей стимулировало возникновение новых методов крашения, одними из которых являются полунепрерывные плюсовочные.

Эти методы, занимающие промежуточное положение между периодическими и полностью непрерывными плюсовочными, заключаются в пропитке тканей щелочным раствором красителя и отжиге до 100—120%-ной остаточной влажности на плюсовочной машине с последующей накаткой ткани в расправленном состоянии на ролик. Фиксация красителя протекает во время выдерживания в течение определенного времени ролика с тканью на воздухе (холодный плюсовочно-накатный способ) или в среде влажного горячего воздуха (плюсовочно-роликовый способ). После этого следуют промывка и сушка ткани.

Данные методы, особенно холодный плюсовочно-накатный, чрезвычайно просты в аппаратном оформлении, обеспечивают высокую воспроизводимость цвета и пригодны для крашения партий средней длины (1000—10 000 м).

Холодный плюсовочно-накатный способ требует для своего осуществления плюсовочной машины и накатного устройства, работающего с ним в комплекте.

Крашение по плюсовочно-роликовому способу производят на специальных плюсовочно-роликовых агрегатах, в которые входят плюсовка, накатное устройство, помещенное в передвижной тепловой камере, и промежуточная зона с инфракрасным обогревом.

Температурно-влажностные условия фиксации (холодный воздух, пар) определяют ее продолжительность, но не меняют

физико-химическую сущность явлений, лежащих в основе фиксации.

Полунепрерывные плюсовочные методы крашения имеют свои специфические особенности, отличающие их от периодических и полностью непрерывных методов крашения. После стадии пропитки щелочным раствором красителя и отжима волокнистый материал содержит в своей структуре ~100—120% красильного раствора, что соответствует модулю крашения $M = 1 : 1,2$. Унесенный тканью раствор может быть разделен на две части: раствор, заполняющий внутренние поры элементарных волокон (внутренний раствор) и раствор, заполняющий межволоконное пространство (внешний раствор). На стадии фиксации на холоду или при нагревании одновременно будут происходить массоперенос красителя из внешнего раствора к поверхности волокна, сорбция его волокном, диффузия внутрь волокна и химическая реакция его с волокном. Одновременно с этими явлениями будет происходить гидролиз красителя во внешнем растворе. Все эти явления будут иметь место еще на стадии пропитки и отжима, причем степень их протекания будет зависеть от природы красителя и волокна и состава плюсовочного раствора.

Следовательно, специфической особенностью полунепрерывных плюсовочных методов, отличающих их от периодических методов, является малый модуль крашения и отсутствие первой стадии крашения в нейтральной среде, что приводит к одновременному протеканию явлений массопереноса и фиксации красителя.

Малый модуль ($M = 1—1,2$) способствует более эффективному использованию красителей, обладающих сравнительно низким сродством к волокну. Если проводить крашение активными красителями с низким сродством в периодическом методе при более высоком модуле ($M = 30 \div 50$) по одностадийной технологии, т. е. одновременно вводить в красильную ванну краситель, щелочь и электролит, то, несмотря на присутствие последнего, истощение красильной ванны волокном, заряженным в щелочной среде отрицательно, будет очень низким, что приведет к резкому замедлению фиксации, снижению ее степени и возрастанию гидролиза.

Ниже приведены данные, характеризующие влияние модуля ванны на фиксацию красителя проционового ярко-желтого 6G (низкая субстантивность) [191]:

| Модуль ванны M | 30 | 20 | 10 | 5 | 2 | 1 | 0,6 |
|----------------|------------|----|----|------------|----|------------|-----|
| Фиксация, % | 20 (18) | 27 | 40 | 53 (55) | 68 | 73 (75) | 75 |

Эти данные вычислены [191] по формуле (120), а в скобках приведены экспериментальные значения, хорошо согласующиеся с вычисленными.

В табл. 60 показано влияние модуля ванны на выбираемость и фиксацию ряда проционовых красителей в периодическом и плюсовочно-накатном холодном способах крашения [190].

Т а б л и ц а 60

Влияние модуля ванны на фиксацию проционовых красителей

| Проционовый краситель | Периодический способ, $M=30$, $NaCl=20$ г/л | | Плюсовочно-накатный способ, $M=1,24$ ч | | |
|-----------------------|--|--------------------|--|----|-------------------------------|
| | Истощение, % | Фиксация рН-10,9 % | Истощение, % | | Фиксация экспериментальная, % |
| | | | * | ** | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ярко-синий R | 9 | 47 | 75 | 81 | 69 |
| Ярко-красный 2B | 15 | 60 | 84 | 88 | 75 |
| Синий 3G | 17 | 59 | 86 | 88 | 75 |
| Ярко-оранжевый G | 51 | 65 | 97 | 95 | 81 |
| Желтый R | 72 | 67 | 99 | 97 | 82 |

* Вычислено по данным гр. 2.

** Вычислено по данным гр. 6.

Аналогичная зависимость сорбции и фиксации от модуля ванны проявляется и для красителей β -оксиэтилсульфоновых типа ремазолевых [61].

В полунепрерывных методах, как и в периодических, существенное влияние на результаты крашения оказывают следующие факторы: температура фиксации, рН среды, концентрация электролита.

Концентрация электролита, способная изменять субстантивность красителя, оказывает влияние на его сорбцию и фиксацию в полунепрерывных способах, однако влияние это не столь существенно, как в периодических методах (табл. 60) [190].

Как можно видеть из данных табл. 61, введение электролита в плюсовочный раствор мало способствует повышению степени фиксации дихлортриазиновых красителей в плюсовочно-накатном способе крашения. Поэтому рецептура крашения по этому способу не предусматривает введения электролита в плюсовочный раствор в случае дихлортриазиновых красителей, отличающихся сравнительно высокой субстантивностью по сравнению с активными красителями других типов. В случае использования в плюсовочно-накатном способе β -оксиэтилсульфоновых красителей типа ремазолевых, отличающихся от дихлортриазиновых красителей не только более низкой реакционной способностью, но и более

Влияние концентрации электролита на истощение и фиксацию активных красителей в периодическом и полунепрерывном способах крашения

| Пропорционный краситель | Истощение (периодический способ) при $M=30$, % | | Истощение и фиксация (плюсовочно-накатный способ), $M=1$ | | | |
|-------------------------|---|-------------|--|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| | 20 г/л NaCl | 40 г/л NaCl | Истощение, % | | Фиксация, % | |
| | | | 20 г/л Na_3PO_4 | 20 г/л Na_3PO_4 ; 20 г/л NaCl | 20 г/л Na_3PO_4 | 20 г/л Na_3PO_4 ; 20 г/л NaCl |
| Красный G | 6 | 8 | 64 | 73 | 53 | 60 |
| Ярко-синий R | 9 | 13 | 75 | 82 | 62 | 68 |
| Ярко-красный 2B | 15 | 20 | 84 | 88 | 70 | 73 |
| Ярко-желтый 6G | 16 | 29 | 85 | 93 | 71 | 77 |
| Ярко-синий 3G | 17 | 22 | 86 | 90 | 71 | 75 |
| Ярко-красный 5G | 35 | 45 | 94 | 96 | 78 | 80 |
| Ярко-оранжевый G | 51 | 60 | 97 | 98 | 80 | 81 |
| Ярко-желтый R | 72 | 82 | 99 | 99 | 82 | 82 |

низкой субстантивностью, введение электролита в плюсовочный раствор необходимо. Это требование обусловлено также тем, что в случае красителей типа ремазолевых в качестве щелочного агента применяют едкий натр, что приводит к сильной ионизации волокна и резкому снижению субстантивности, повышению которой способствует введение электролита, который замедляет также гидролиз красителя.

Влияние pH среды оказывает существенное влияние на результаты полунепрерывных способов крашения. Выбор оптимального значения pH, обеспечивающего высокую степень фиксации, определяется прежде всего реакционной способностью активных красителей, а также температурными условиями фиксации.

В холодном плюсовочно-накатном способе крашения высоко-реакционноспособными дихлортриазиновыми красителями применяют соду — карбонат, метасиликат натрия и в редких случаях для отдельных марок красителей — едкий натр; для менее реакционноспособных монохлортриазиновых и β -оксиэтилсульфоновых и галоидхиноксалиновых красителей в качестве щелочи используют едкий натр.

В плюсовочно-роликовом способе крашения (повышенная температура) в случае дихлортриазиновых красителей используют соду бикарбонат, монохлортриазиновых красителей — соду карбонат.

Щелочность плюсовочного раствора будет определять реакционную способность красителей и тем самым скорость реакции их с волокном и водой. Для выбора оптимального значения pH

Стабильность водных растворов дихлортриазиновых красителей при $T = 25^{\circ}\text{C}$

| Пропионовый краситель | Время дезактивации 10% красителя, мин, при pH | | | | | |
|-----------------------|---|------|------|------|-----|------|
| | 11,0 | 10,5 | 10,0 | 9,5 | 9,0 | 7,5 |
| Ярко-красный 5B | 8 | 13 | 37 | — | — | — |
| Ярко-синий 3G | 10 | 14 | 26 | 55 | 130 | 4800 |
| Ярко-оранжевый G | 26 | 50 | 130 | 1550 | — | — |

в полунепрерывных методах необходимо оценить соотношение этих скоростей.

В табл. 62 показана устойчивость трех дихлортриазиновых красителей при температуре 25°C (применительно к холодному плюсовочно-накатному способу) в зависимости от pH среды [190].

Время 10%-ной дезактивации красителя в щелочной среде ориентирует технолога в выборе оптимального pH и максимально возможного времени совмещения в одном растворе красителя и щелочного агента, что может регулироваться объемом корыта плюсовки, степенью отжима и скоростью движения ткани через плюсовочный раствор. При использовании высоко-реакционноспособных красителей (дихлортриазино-вые) и сравнительно сильных щелочей (Na_2CO_3 , NaOH) не удается избежать значительного гидролиза красителей в плюсовочном растворе. В этом случае используют специальные устройства различной конструкции [191] для смешивания растворов красителя и щелочного агента в необходимой пропорции непосредственно перед корытом плюсовки.

Повышая pH среды, можно существенно увеличить скорость фиксации, однако при этом будет происходить более сильный гидролиз красителя и, как следствие, снизится степень фиксации красителя (рис. 63).

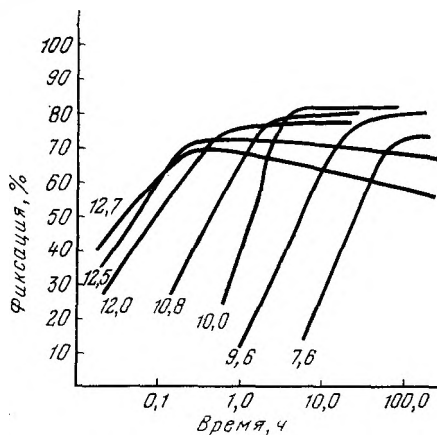


Рис. 63. Влияние pH среды на скорость и степень фиксации дихлортриазинового пропионного желтого R красителя в плюсовочно-накатном способе крашения

В плюсовочно-накатном и плюсовочно-роликовом способах крашения в меньшей степени, чем в периодических способах, проявляется роль диффузионно-сорбционных свойств красителя и в большей степени — влияние реакционной способности красителя. Однако будет неверно совсем исключать влияние явлений массопереноса и сорбции красителя для этих способов крашения, как это делают Д. Хильдебранд и В. Бекманн [95].

Механический метод (пропитка и отжим) обеспечивает перенос определенной части красителя во внутреннюю фазу волокна, однако значительная часть красителя переносится из «внешнего»

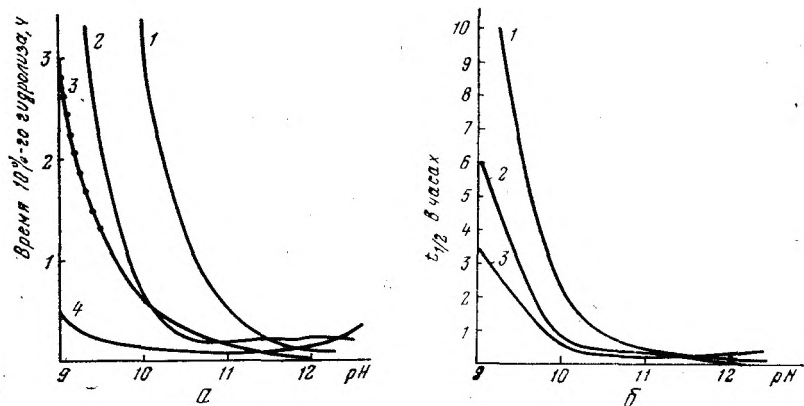


Рис. 64. Влияние pH среды на время гидролиза 10% красителя (а) при $T = 25^\circ \text{C}$ и фиксации 50% красителя (б) в плюсовочно-накатном способе крашения хлопчатобумажной ткани при $T = 20^\circ \text{C}$ дихлортриазиновыми проционовыми красителями:

1 — желтый R; 2 — ярко-желтый 6G; 3 — ярко-красный 5B; 4 — рубиновый B

раствора во «внутренний» на стадии собственно фиксации за счет явлений массопереноса по механизму молекулярной диффузии.

Сравнение кривых зависимости от pH среды 10%-ного гидролиза красителей в растворе при температуре 25°C (рис. 64, а) и 50%-ной фиксации этих же красителей в плюсовочно-накатном способе крашения ткани из немерсеризованного хлопка (рис. 64, б) при температуре 20°C показывает [191], что реакционная способность красителя в реакции гидролиза оказывает существенное влияние на скорость фиксации красителей. Однако полной тождественности между этими двумя реакциями (гомогенной и гетерогенной) нет, что связано с проявлением роли диффузионно-сорбционных свойств красителя.

Сравнение скорости гидролиза и взаимодействия активных дихлорхиноксалиновых красителей с целлюлозным волокном в условиях плюсовочно-накатного способа было проведено в работе Д. Хильдебранда и В. Бекманна [95]. Ими было изучено влияние на отношение этих скоростей pH среды, температуры и физической природы волокна.

При повышении рН среды соотношение $\kappa_{\text{ц}}/\kappa_{\text{г}}$ уменьшается. Следовательно, скорость гидролиза с повышением рН возрастает сильнее, чем скорость взаимодействия с целлюлозным волокном в плюсовочно-накатном способе, что отражается на снижении степени фиксации красителя.

Аналогичная зависимость обнаружена [95] для хлопкового и высокомолекулярного (хлопкоподобного) волокна полифлор. На рис. 65 показана зависимость от рН среды скорости фиксации галогидхиноксалиновых левафиксовых красителей сравнительно со скоростью гидролиза и степени фиксации красителей на хлопке и вискозном волокне (рис. 66).

Авторы данной работы [95] высказывают предположение о топахимическом характере реакции активных красителей с целлюлозным волокном, т. е. участия в реакции с красителем определенной ограниченной внутренней поверхности волокна, число активных центров которой соизмеримо с концентрацией красителя. Одним из доказательств этого предположения они считают снижение скорости фиксации красителя волокном [расчет по формуле (51)] от концентрации красителя в плюсовочном растворе, а следовательно, и на волокне (табл. 63).

С ростом концентрации красителя на волокне его концентрация становится соизмеримой с концентрацией гидроксильных групп в доступном объеме волокна, и скорость реакции снижается.

Согласно [95] отношение $\kappa'_{\text{ц}}/\kappa'_{\text{г}}$, характеризующее отношение скоростей гетерогенной реакции красителя волокном и гомогенной реакции гидролиза, уменьшается с повышением рН среды и температуры. Это означает, что побочная реакция гидролиза с ростом температуры возрастает быстрее, чем реакция красителя с волокном.

В ряду волокон с различной физической структурой: хлопок — полинозное — вискозное отношение $\kappa'_{\text{ц}}/\kappa'_{\text{г}}$ повышается. Более плотная физическая структура волокна затормаживает основную реакцию красителя с волокном и тем самым снижает ее доминирующую роль над побочной реакцией гидролиза. Этот факт

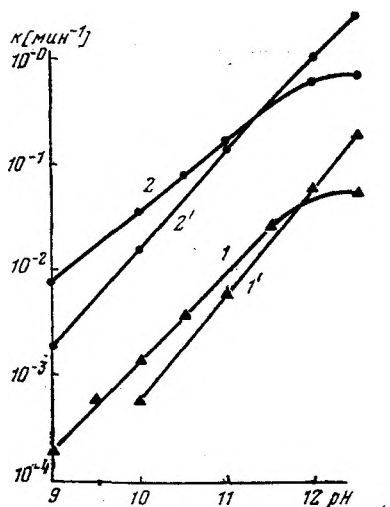


Рис. 65. Сравнительная реакционная способность дихлорхиноксалиновых левафиксовых красителей в реакции гидролиза с целлюлозой при различных значениях рН среды:

1, 1' — гидролиз; 2, 2' — фиксация; 1, 2 — ярко-синий ЕВ; 1', 2' — ярко-красный Е-2В

Влияние на скорость фиксации красителя левафиксового ярко-красного Е-2В его концентрации на хлопчатобумажной ткани в плюсовочно-накатном способе крашения
($pH = 10,0$; $T = 20^\circ C$)

| Содержание красителя на волокне после плюсования, % | Фиксация, % | $\kappa_{\text{ц}}, \text{мин}^{-1}$ |
|---|-------------|--------------------------------------|
| 0,1 | 87 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,5 | 87 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 1,0 | 86 | $3,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 2,0 | 85 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 3,0 | 75 | $3,1 \cdot 10^{-3}$ |

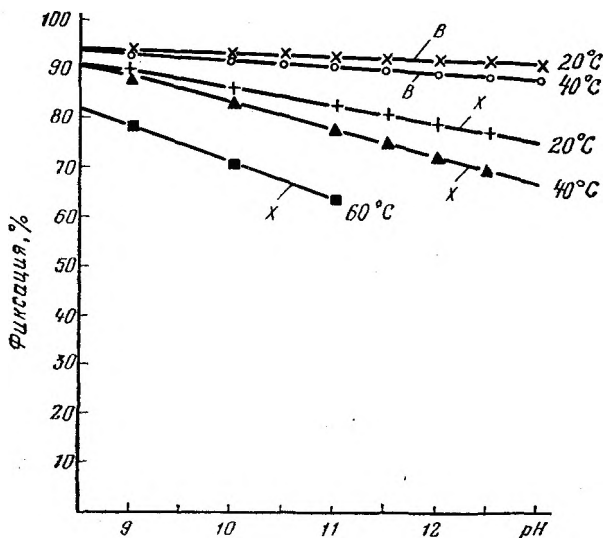


Рис. 66. Влияние pH среды на фиксацию красителя левафиксового ярко-красного Е-2В в плюсовочно-накатном способе крашения хлопчатобумажной (x) и вискозной штапельной тканей (в)

является косвенным доказательством протекания реакции не в кинетической, а в диффузионной, или переходной, области.

Подтверждением этого положения также является зависимость отношения $\kappa_c/\kappa_{\text{ц}}$ от pH среды и физической природы волокна (табл. 64), где κ_c — константа скорости гомогенной реакции красителя с сорбитом — водорастворимой моделью целлюлозного волокна; $\kappa_c/\kappa_{\text{ц}}$ — индекс гетерогенности, характеризующий затормаживание реакции за счет структуры волокна [95].

Влияние pH среды, температуры и физической природы волокна на величину κ_c/κ_d левафиксового Е-2В красителя в плюсовочно-накатном способе крашения

| pH среды | κ_c/κ_d | | | |
|----------|---------------------|------|-------------------|------|
| | Хлопок | | Вискозное волокно | |
| | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C |
| 9,0 | 29,5 | 24,0 | 5,3 | 5,0 |
| 10 | 39,5 | 37,5 | 5,4 | 5,4 |
| 10,5 | 44,5 | 45 | 5,9 | 6,2 |
| 11,0 | 50 | 57 | 6,5 | 6,9 |
| 11,5 | 56 | 61 | 6,9 | 7 |
| 12,0 | 61 | 72 | 7,2 | 7,3 |
| 12,5 | 63 | 81 | 7,2 | 7,8 |

Как можно видеть, повышение pH, температуры и плотности структуры волокна снижает доминирующую роль основной реакции.

Подобное влияние температуры на скорость гетерогенной и гомогенной реакций можно понять, если принять, что реакция с волокном сдвинута в диффузионную область, и учесть, что с повышением температуры скорость диффузии возрастает в меньшей степени, чем скорость химической реакции [19].

Для использования в плюсовочно-накатном способе красителей со сравнительно низкой реакционной способностью, таких, как β -оксиэтилсульфоновые (типа ремазолевые), необходимо применять более сильные щелочи, чем в случае красителей ди- и моноклортриазиновых [192—197]. При обычном быстром плюсовочно-накатном способе крашения в качестве щелочного реагента применяют едкий натр. Концентрация натра в плюсовочной ванне зависит от концентрации ремазолевого красителя.

Путем добавления электролита скорость фиксации также может быть увеличена. Это увеличение особенно заметно для обладающих наибольшей реакционной способностью марок ремазолевых красителей: желтого RT или бирюзового G. Целесообразность добавления в плюсовочную ванну сульфата натрия или хлористого натрия определяется экономическими соображениями. При обычном быстром плюсовочно-накатном способе крашения концентрация электролита составляет 30 г/л. Только в тех случаях, когда растворимость красителя недостаточна, количество электролита, вводимое в плюсовочную ванну, уменьшают. При крашении ремазолевыми красителями с низким сродством к волокну (ремазовым ярко-оранжевым GД или ремазолевым ярко-красным GВД) введение в плюсовочную ванну

электролита является необходимым, так как в противном случае степень фиксации красителя на волокне будет очень низкой.

При другом варианте быстрого плюсовочно-накатного способа крашения в плюсовочную ванну в качестве щелочного реагента вводят смесь силиката натрия и едкого натра. Соотношение указанных реагентов подбирают так, чтобы скорость фиксации ремазолевых красителей осталась такой же, как и при обычном варианте осуществления этого способа крашения.

Хорошая растворимость красителей является предпосылкой для использования их по плюсовочному способу крашения в тех случаях, когда необходимо получение окрасок не только светлых, но и глубоких тонов. При крашении по быстрому плюсовочно-накатному способу хорошая растворимость красителей является особенно важным свойством, так как плюсовочная ванна имеет температуру около 20° С, а при этой температуре растворимость красителей значительно ниже, чем, например, при температуре кипения красильной ванны. Добавки едкого натра, электролита или силиката натрия в некоторых случаях снижают растворимость красителей. При введении в плюсовочную ванну 100 г/л мочевины в большинстве случаев растворимость может быть увеличена.

В табл. 65 приведены данные о стабильности плюсовочного раствора и минимально необходимом времени фиксации ремазолевых красителей при крашении по быстрому плюсовочно-накатному способу крашения. Под стабильностью плюсовочного раствора понимается время, после истечения которого в растворе содержится 90% негидролизованного активного красителя, способного реагировать с целлюлозой.

Как видно из табл. 65, стабильность некоторых ремазолевых красителей при температуре 20—25° С составляет только 5 мин. Необходимо учитывать, что в корыто плюсовки постоянно подается свежий раствор красителя. Опыт крашения показывает, что ремазолевые красители, стабильность раствора которых составляет 5 мин, могут быть использованы для крашения по быстрому плюсовочно-накатному способу, если плюсовочная ванна расходует за 5 мин (или менее).

Одним из факторов, наиболее эффективно ускоряющих фиксацию красителей волокном в плюсовочных полунепрерывных методах крашения, является температура. На этом влиянии основан плюсовочно-роликовый способ крашения, в котором после плюсования щелочным раствором красителя ткань проходит зону предварительного нагрева (ИК-обогрев), накатывается в ролик, помещенный в специальную тепловую передвижную камеру, в которой поддерживается постоянная температура и влажность. Такой метод позволяет заканчивать фиксацию за время более короткое (1—2 ч), чем в плюсовочно-накатном способе крашения, но требует специального оборудования (красильные агрегаты типа Pad-Roll различных фирм) [191]. О влиянии

Стабильность плюсовочной ванны и минимально необходимое время фиксации ремазолевых красителей при быстром плюсовочно-накатном способе крашения

| Марка ремазолевого красителя | Крашение в присутствии едкого натра | | | | Крашение в присутствии едкого натра и силиката натрия | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------------|---|--------------|-------------------------------|--|
| | Стабильность плюсовочной ванны, мин | | Минимальное время фиксации, ч | | Стабильность плюсовочной ванны, мин | | Минимальное время фиксации, ч | |
| | при 20—25° С | при 30—35° С | без электролита | с 30 г/л электролита | при 20—25° С | при 30—35° С | Минимальное время фиксации, ч | |
| Ярко-желтый 7GL | 30 | 30 | 10 | 8 | 30 | 30 | 10 | |
| Желтый GGL | 5 | — | 3 | 3 | 20 | 5 | 3 | |
| Ярко-желтый GL | 10 | — | 8 | 4 | 20 | 10 | 4 | |
| Желтый FG | 5 | — | 2 | 2 | 20 | 5 | 2 | |
| Желтый GNL | — | — | — | — | 5 | — | 2 | |
| Желтый GGR | 10 | 5 | 3 | 2 | 20 | 10 | 2 | |
| Желтый GR | 20 | 10 | 2 | 2 | 30 | 20 | 2 | |
| Желтый RTN | 30 | 20 | 12 | 10 | — | — | — | |
| Золотисто-желтый G | 15 | 5 | 3 | 2 | 30 | 20 | 2 | |
| Золотисто-оранжевый 4G | 10 | — | 3 | 2 | 30 | 15 | 2 | |
| Ярко-оранжевый GD | 5 | — | — | 3 | 10 | 5 | 3 | |
| Ярко-оранжевый RR | 5 | — | 3 | 2 | 15 | 5 | 2 | |
| Ярко-оранжевый 3R | 5 | — | 3 | 2 | 15 | 5 | 3 | |
| Ярко-красный GG | 5 | — | 3 | 2 | 15 | 10 | 2 | |
| Ярко-красный GD | 15 | 10 | — | 6 | 30 | 30 | 8 | |
| Красный B | 5 | — | 3 | 2 | 30 | 15 | 2 | |
| Ярко-красный BB | 5 | — | 2 | 2 | 20 | 10 | 2 | |
| Ярко-красный FB | 5 | — | 3 | 2 | 20 | 15 | 2 | |
| Ярко-красный FBB | 15 | 5 | — | 5 | 30 | 10 | 5 | |
| Ярко-красный F4B | 5 | — | 6 | 4 | 30 | 15 | 4 | |
| Ярко-красный 5B | 20 | 10 | 6 | 4 | 30 | 30 | 6 | |
| Ярко-красный GBD | 20 | 10 | — | 6 | 30 | 30 | 8 | |
| Красный 3B | 10 | 5 | 5 | 4 | 30 | 20 | 5 | |
| Рубиновый R | 20 | 10 | 4 | 3 | 30 | 30 | 4 | |
| Бордо B | 15 | 5 | 3 | 2 | 30 | 20 | 2 | |
| Красно-фиолетовый R | 20 | 10 | 6 | 4 | 30 | 30 | 4 | |
| Ярко-фиолетовый 5R | 5 | — | 2 | 2 | 15 | 5 | 2 | |
| Ярко-фиолетовый 4P | 20 | 10 | 6 | 4 | 30 | 20 | 4 | |
| Синий 3R | 5 | — | 2 | 2 | 20 | 5 | 2 | |
| Ярко-синий R | 15 | 5 | 4 | 3 | 30 | 15 | 3 | |
| Ярко-синий R spezial | 15 | 5 | 4 | 3 | 30 | 15 | 3 | |
| Ярко-синий RN | 15 | 5 | 4 | 3 | 30 | 15 | 3 | |
| Ярко-синий B | 5 | — | 2 | 2 | 20 | 5 | 2 | |
| Турецкий голубой B | 30 | 30 | 16 | 12 | 30 | 30 | 12 | |
| Турецкий голубой G | 30 | 30 | 16 | 12 | 30 | 30 | 12 | |
| Ярко-зеленый 6B | 30 | 10 | 16 | 12 | 30 | 30 | 12 | |
| Ярко-зеленый GGL | 30 | 20 | — | 8 | 30 | 30 | 8 | |
| Коричневый 3G | 5 | — | 3 | 2 | 20 | 10 | 2 | |
| Коричневый GR | 30 | 30 | 6 | 4 | 30 | 30 | 6 | |
| Коричневый G | 30 | 30 | 12 | 10 | 30 | 30 | 12 | |
| Черный RL | 5 | — | 2 | 2 | 20 | 5 | 2 | |
| Черный B | 20 | 5 | 2 | 2 | 30 | 30 | 2 | |

Время, необходимое для эффективной фиксации М-проционовых красителей в полунепрерывном плюсовочно-накатном (роликовом) способе

| Волокно | Концентрация красителя, г/л | Время, ч, при температуре фиксации | | | | |
|-----------|-----------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 40° С | 50° С | 60° С | 70° С | 95° С |
| Вискозное | 20 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0,25 |
| | 5 | 4 | 4 | 2 | 1 | 0,25 |
| Хлопок | 20 | 6 | 3 | 2 | 1 | 0,25 |
| | 50 | 6 | 4 | 3 | 2 | 0,25 |

температуры на скорость и степень фиксации дихлортриазинновых красителей дают представление кривые на рис. 67.

На хлопчатобумажных тканях степень фиксации значительно ниже, чем на вискозных штапельных.

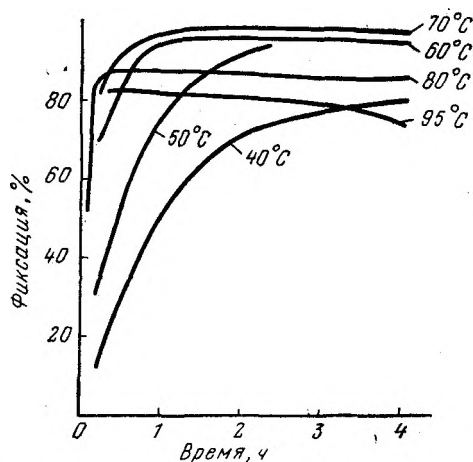


Рис. 67. Влияние температуры на скорость и степень фиксации проционного желтого R на вискозном волокне в плюсовочно-роликовом способе; 20 г/л красителя; 10 г/л NaHCO_3

В табл. 66 указана зависимость от температуры времени, необходимого для эффективной фиксации на хлопке и вискозном волокне дихлортриазинновых красителей, усредненное для всей группы М-проционовых красителей [191].

Как можно видеть, время, необходимое для достижения эффективной фиксации красителей на хлопковом волокне, значительно, чем для вискозного волокна и для обоих волокон несколько удлиняется с повышением концентрации красителя в плюсовочном растворе.

Из табл. 66 следует, что температура 50—70° С позволяет достигать эффективную фиксацию за 1—4 ч, что приемлемо с точки зрения организации работ по такому режиму в красильных цехах. Для вискозных волокон можно рекомендовать температуры тепловой обработки 60—70° С, а для хлопка — 50—60° С.

Менее реакционноспособные монохлортриазинновые красители удобны для плюсовочно-роликового способа крашения, чем ди-

хлортриазиновые. Однако при использовании более сильных щелочей (Na_2CO_3), более высокой температуры ($75-95^\circ\text{C}$) и более продолжительного времени фиксации (~ 3 ч) можно и красителями этого класса достигать эффективной фиксации в плюсовочно-роликовом способе. Поскольку в этом случае температура фиксации повышается ($75-95^\circ\text{C}$), что приводит к снижению субстантивности этих красителей, в плюсовочный раствор следует вводить электролит для повышения субстантивности красителя и ингибирования миграции красителей во время тепловой обработки.

НЕПРЕРЫВНЫЕ МЕТОДЫ КРАШЕНИЯ

Все непрерывные методы крашения тканей из целлюлозных волокон активными красителями можно разделить на одно- и двухванные. В однованных методах ткань пропитывают щелочным раствором красителя, после чего следует кратковременная тепловая обработка, обеспечивающая быструю и достаточно полную фиксацию красителя. В двухванных методах крашения ткань пропитывают нейтральным раствором красителя, высушивают, пропитывают щелочным раствором электролита высокой концентрации, а затем следует тепловая обработка с целью быстрой и максимально высокой фиксации красителя.

Как видим, в двухванных методах технологическая схема более сложна, чем в однованных, однако первые являются более универсальными с точки зрения применимости к активным красителям различных типов получения окрасок широкой гаммы и глубины цветов и для тканей различной плотности и переплетения. Поскольку в двухванных способах краситель и щелочь не совмещены в одном плюсовочном растворе, гидролиз красителя в красильном растворе исключается, отпадает необходимость применения дозаторов-смесителей, появляется возможность использовать щелочные агенты более сильные, чем в однованных методах, и тем самым ускорять фиксацию красителей на стадии тепловой обработки.

К активным красителям, применяемым в непрерывных плюсовочных методах крашения, предъявляют общее требование к их реакционной способности, которая должна обеспечивать достаточно полную фиксацию красителя волокном за сравнительно короткое время тепловой обработки. Тепловая обработка в непрерывных методах фиксации осуществляется в среде насыщенного или перегретого пара, горячего воздуха, ИК-обогревом, контактом с нагретыми металлическими поверхностями, в жидкой горячей среде и в среде расплавленного металла. Все эти методы тепловой обработки обеспечивают достаточно высокую скорость фиксации красителей и требуют продолжительности обработки от 3 мин до 15 с, что позволяет использовать для такой обработки аппараты сравнительно небольших габаритов. Изменяя pH среды и вводя в плюсовочные растворы вспомогательные препараты,

можно использовать активные красители всех известных типов в непрерывных способах крашения.

Однованные способы крашения пригодны для красителей с широким диапазоном изменения реакционной способности, но необходимо в зависимости от нее выбрать тип щелочного агента и продолжительность тепловой обработки. Если красители имеют высокую реакционную способность (дихлортриазиновые), то во избежание гидролиза красителя в качестве щелочного агента используют слабую щелочь — бикарбонат натрия. Во время тепловой обработки бикарбонат переходит в карбонат натрия, щелочность которого достаточна для осуществления быстрой и полной реакции красителя с волокном. При использовании менее реакционно-способных красителей (моноклортриазиновые, β -оксипропилсульфоновые и др.) в плюсовочный раствор вводят более щелочные препараты (карбонат натрия, тринатрийфосфат и др.).

Тепловую обработку с целью фиксации красителей можно совмещать с сушкой ткани. В этом случае технология процесса крашения чрезвычайно упрощается и включает в себя следующие операции: плюсование, сушка (фиксация), промывка. Для такой схемы особенно пригодны красители с высокой реакционной способностью, например дихлортриазиновые. В методах фиксации красителей в процессе сушки чрезвычайно важным является соотношение скоростей разогрева ткани, скорости ее обезвоживания и скорости фиксации. Фиксация красителей является результирующей двух основных стадий массопереноса (диффузии) и химической реакции. Скорость каждой из этих стадий находится в сложной функциональной зависимости от температуры среды (в данном случае температуры ткани). С повышением температуры среды скорость химической реакции красителя с активными центрами волокна возрастает быстрее, чем скорость диффузии красителя внутри волокна. Кроме того, с повышением температуры происходит обезвоживание ткани, т. е. испаряется растворитель, в среде которого происходит диффузия, и фиксация резко замедляется. Поскольку дихлортриазиновые красители имеют высокую реакционную способность, они успевают достаточно полно прореагировать с волокном до момента полного обезвоживания ткани.

Скорость разогрева ткани в среде горячего сухого воздуха зависит от скорости его циркуляции, т. е. от аэродинамических условий внутри сушилки, поэтому скорость фиксации красителей также будет зависеть, как это показано на рис. 68, от скорости циркуляции воздуха в сушилке. Из приведенных кривых следует, что с повышением скорости разогрева ткани возрастает скорость фиксации, но снижается степень фиксации. Это означает, что значительная часть красителя не успевает продиффундировать в глубь волокна до момента полного обезвоживания ткани. В табл. 67 показано влияние концентрации дихлортриазинового красителя в плюсовочной ванне на степень их фиксации в плюсо-

вочно-сушильном способе крашения [198]. Данные этой таблицы подтверждают важность стадии диффузии красителя в волокне в условиях сушки. С повышением исходной концентрации красителя в плюсовочном растворе и соответственно на волокне все большая его часть не успевает продиффундировать в волокно и выпадает в осадок на поверхности волокна по мере высыхания ткани, а это приводит к снижению степени фиксации красителя.

Одним из эффективных путей повышения степени фиксации красителей в среде горячего сухого воздуха является введение в плюсовочный раствор добавок, не улетучивающихся при сушке

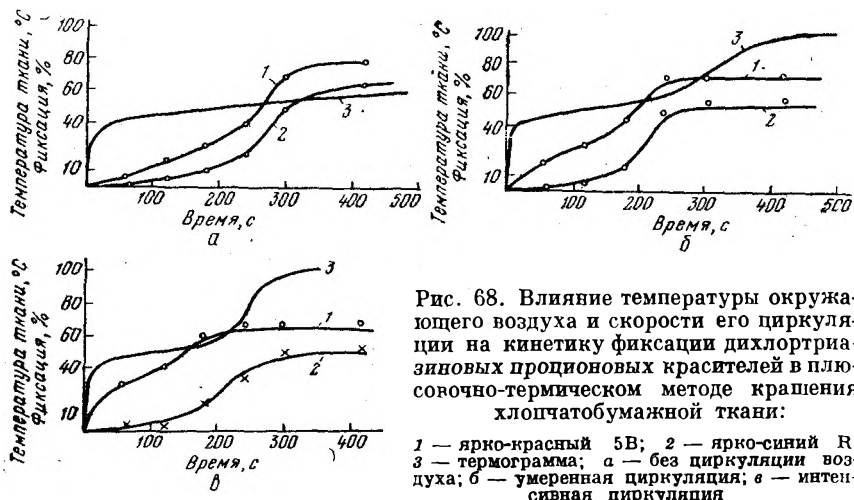


Рис. 68. Влияние температуры окружающего воздуха и скорости его циркуляции на кинетику фиксации дихлортриазиновых проционов красителей в плюсовочно-термическом методе крашения хлопчатобумажной ткани:

1 — ярко-красный 5В; 2 — ярко-синий R; 3 — термограмма; а — без циркуляции воздуха; б — умеренная циркуляция; в — интенсивная циркуляция

и создающих среду для диффузии красителей. Таким препаратом является мочеви́на, широко используемая в процессах крашения и печатания, когда фиксация происходит за счет тепловой обработки сухой ткани. Мочевина, расплавляясь при температуре $\sim 132^\circ \text{C}$, создает среду для диффузии красителя. Данные табл. 69 показывают, что введение мочевины в плюсовочный раствор повышает степень фиксации почти всех дихлортриазиновых красителей в плюсовочно-сушильном методе и позволяет получать высокую степень фиксации при крашении как в светлые, так и в темные цвета.

Для фиксации менее реакционноспособных красителей, например монохлортриазиновых и β -оксиэтилсульфоновых, требуется плюсование раствором, содержащим более сильные щелочи (Na_2CO_3), мочеви́ну, и дополнять сушку кратковременной термической обработкой при температуре $110\text{--}125^\circ \text{C}$ в течение 3—5 мин. В этом случае фиксация, как это показано в табл. 68, имеет достаточно высокие значения и мало колеблется в зависимости от концентрации красителей в плюсовочном растворе [198].

Таблица 67

**Влияние концентрации дихлортриазиновых красителей
в плюсовочном растворе на степень их фиксации
в плюсовочно-сушильном способе крашения**
($T = 110^{\circ}\text{C}$; NaHCO_3)

| Пропорционный краситель | Выкраска, % от массы волокна | | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| | 0,5 | | 1,0 | | 2,0 | | 3,0 | |
| | б | м | б | м | б | м | б | м |
| Ярко-желтый 6G | 54 | 77 | 53 | 76 | 47 | 76 | 36 | 72 |
| Желтый GR | 84 | 74 | 84 | 76 | 82 | 79 | 80 | 80 |
| Желтый R | 80 | 98 | 76 | 98 | 71 | 98 | 64 | 98 |
| Ярко-оранжевый G | 69 | 72 | 62 | 72 | 52 | 72 | 41 | 70 |
| Ярко-оранжевый 2R | 75 | 60 | 75 | 62 | 73 | 66 | 72 | 66 |
| Алый G | 76 | 77 | 76 | 79 | 76 | 79 | 76 | 79 |
| Красный G | 77 | 66 | 72 | 66 | 62 | 68 | 52 | 70 |
| Ярко-красный 2B | 72 | 78 | 70 | 78 | 69 | 78 | 68 | 78 |
| Ярко-красный 5B | 82 | 77 | 79 | 77 | 70 | 77 | 63 | 77 |
| Ярко-красный 8B | 85 | 89 | 79 | 85 | 78 | 85 | 68 | 83 |
| Рубиновый B | 66 | 66 | 59 | 59 | 53 | 54 | 49 | 52 |
| Синий 3R | 70 | 71 | 69 | 71 | 65 | 71 | 62 | 62 |
| Ярко-синий R | 62 | 84 | 58 | 83 | 50 | 82 | 44 | 78 |
| Синий 3G | 66 | 70 | 66 | 70 | 65 | 70 | 64 | 68 |

Примечание. б — без мочевины; м — добавка мочевины 200 г/л

Таблица 68

**Влияние концентрации монохлортриазиновых красителей
в плюсовочном растворе на степень его фиксации
в плюсовочно-сушильно-термическом способе (Na_2CO_3 + мочевина)**

| Пропорционный краситель | Выкраска, % от массы волокна | | | |
|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 4,0 |
| Ярко-желтый H5G | 74 | 75 | 78 | 80 |
| Ярко-желтый H3 | 75 | 77 | 79 | 83 |
| Желтый HA | 82 | 84 | 84 | 84 |
| Ярко-оранжевый HGR | 67 | 67 | 67 | 67 |
| Оранжево-коричневый | 69 | 66 | 65 | 64 |
| Алый HR | 81 | 85 | 87 | 89 |
| Ярко-красный H3B | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Ярко-красный H7B | 69 | 70 | 71 | 72 |
| Рубиновый HB | 72 | 77 | 78 | 84 |
| Ярко-пурпурный H3R | 85 | 83 | 79 | 71 |
| Ярко-синий HGR | 74 | 76 | 77 | 77 |
| Синий HBS | 74 | 76 | 78 | 80 |
| Ярко-синий H7G | 34 | 38 | 43 | 55 |
| Черный HG | 84 | 84 | 85 | 87 |

Плюсовочно-сушильный способ крашения
(концентрация красителя 25 г/л, Na_2CO_3 — 10 г/л)

| Краситель | Концентрация мочевины, г/л | Температура фиксации, °С | Максимальная степень фиксации, % | Время максимальной фиксации, с | Время половинной фиксации, с | k'_D , с ⁻¹ |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Остазин ярко-желтый Н5G | 0 | 150 | 38 | 170 | — | — |
| | | 175 | 48 | 120 | — | — |
| | | 200 | 61 | 130 | — | — |
| | 100 | 150 | 87 | 150 | 96 | 0,0072 |
| | | 175 | 87 | 90 | 71 | 0,0099 |
| | | 200 | 84 | 76 | 57 | 0,0121 |
| Проционовый НВ синий | 0 | 150 | 17 | 240 | — | — |
| | | 175 | 33 | 180 | — | — |
| | | 200 | 43 | 100 | — | — |
| | 100 | 150 | 69 | 160 | 119 | 0,0058 |
| | | 175 | 68 | 90 | 72 | 0,0096 |
| | | 200 | 69 | 80 | 62 | 0,0112 |
| Процион ярко-красный Н3В | 0 | 150 | 44 | 170 | — | — |
| | | 175 | 54 | 140 | — | — |
| | | 200 | 57 | 120 | — | — |
| | 100 | 150 | 78 | 145 | 102 | 0,0068 |
| | | 175 | 78 | 90 | 65 | 0,0107 |
| | | 200 | 78 | 75 | 53 | 0,0131 |

По данным [33, 77] можно реализовать плюсовочно-сушильный метод фиксации монохлортриазиновых красителей, если производить сушку при повышенной температуре (150—200° С). В табл. 69 приведены основные характеристики фиксации трех монохлортриазиновых красителей в плюсовочно-сушильном методе.

Фиксация красителей в отсутствие мочевины в плюсовочно-сушильно-термофиксационном методе подтверждает ранее высказанную точку зрения о том, что на стадии плюсования происходит частичная диффузия красителя внутри волокна, и эта фракция в условиях тепловой обработки начинает реагировать с активными центрами волокна без дополнительной диффузии.

На рис. 69 показаны кинетические кривые фиксации остазинового ярко-желтого Н5G в плюсовочно-сушильном методе

крашения хлопчатобумажной ткани: на этом же графике приведены кинетические кривые разогрева ткани (термограммы) в условиях сушки горячим воздухом [77]. Как можно видеть, в отличие от более реакционноспособных дихлортриазиновых красителей фиксация монохлортриазиновых красителей начинается не сразу, а после определенного времени, соответствующего достижению тканью температуры, необходимой для протекания реакции между красителем и активными центрами волокна. С повышением температуры окружающей среды время, необходимое для того, чтобы началась фиксация, сокращается, так как при этом возрастает

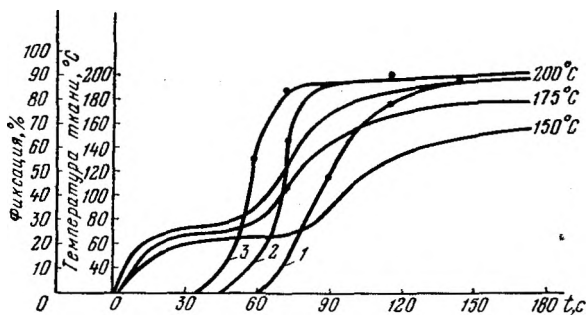


Рис. 69. Влияние температуры окружающей среды на кинетику фиксации монохлортриазинового остаточного ярко-желтого Н5Г в плюсовочно-сушильном способе крашения:

1 — фиксация при $T = 150^{\circ}\text{C}$; 2 — при 175°C ; 3 — при 200°C

скорость разогрева ткани, о чем свидетельствуют термограммы.

Согласно [199] β -оксигилсульфоновые красители типа ремазолевых тоже могут быть зафиксированы в условиях сушки. Из всех ремазолевых красителей, выпускаемых фирмой «Хехст», только ремазолевый красный R не пригоден для этой цели, остальные ремазолевые красители дают хорошие результаты. Плюсовочный раствор содержит в качестве щелочного агента кальцинированную соду в концентрации от 5 до 30 г/л и мочевины — от 30 до 100 г/л в зависимости от концентрации красителя. Время, необходимое для оптимальной фиксации красителей, зависит от температуры сушки и соответствует: при 100°C — 5–8 мин; при 110°C — 3–5 мин; при 120°C — $3\frac{1}{2}$ –4 мин; при 130°C — 2– $3\frac{1}{2}$ мин; при 140°C — 1– $2\frac{1}{2}$ мин.

Другой модификацией плюсовочно-сушильного метода является инъекция [198] пара в сушилку, что резко повышает степень фиксации красителей за счет увеличения продолжительности высыхания ткани.

Предлагается [198] фиксировать дихлортриазиновые красители во время контактной сушки на барабанных сушилках. Время кон-

такта ткани с поверхностью барабанов, нагретой до 103—105° С, должно составлять ~60—70 с в зависимости от плотности ткани. В табл. 70 приведены данные по фиксации дихлортриазиновых красителей на барабанной сушилке.

Т а б л и ц а 70

Влияние концентрации красителя в плюсовочном растворе на фиксацию в плюсовочно-сушильном методе крашения с сушкой на барабанах

| Пропорционный краситель | Фиксация, %, при выкраске, % | | | |
|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
| Ярко-желтый 6G | 68 | 68 | 67 | 66 |
| Желтый GR | 80 | 78 | 78 | 78 |
| Желтый R | 80 | 80 | 78 | 71 |
| Ярко-оранжевый G | 71 | 71 | 71 | 70 |
| Ярко-оранжевый 2R | 76 | 76 | 77 | 77 |
| Алый G | 79 | 75 | 64 | 55 |
| Красный G | 69 | 66 | 62 | 58 |
| Ярко-красный 2B | 64 | 64 | 64 | 64 |
| Ярко-красный 5B | 74 | 74 | 74 | 74 |
| Ярко-красный 8B | 76 | 74 | 72 | 70 |
| Рубиновый R | 57 | 55 | 54 | — |
| Синий 3R | 79 | 70 | 65 | 50 |
| Ярко-синий R | 62 | 62 | 60 | 52 |
| Синий 3G | 66 | 66 | 66 | 66 |

Фиксация красителей контактным способом в барабанной сушилке дает более высокие показатели, чем фиксация в среде горячего воздуха, особенно при высокой концентрации красителя в плюсовочном растворе. Недостатком контактного способа фиксации является более сильная миграция красителя, чем в среде горячего сухого воздуха.

Наиболее распространенным в настоящее время способом фиксации активных красителей в непрерывных методах крашения тканей из целлюлозных волокон является термический метод фиксации. При этом методе ткань, пропитанную щелочным раствором красителя, высушивают в условиях, практически исключающих фиксацию, а затем подвергают тепловой обработке в отсутствие влаги с нагревом ткани до температуры 160—200° С. Ткань подвергается тепловой обработке в сухом состоянии, и для диффузии красителя с поверхности волокна вглубь его необходимо присутствие на волокне вещества, способного в условиях термической обработки играть роль среды для диффузии. В качестве такого вещества, создающего среду для диффузии, используют мочевины. Однако роль мочевины в термических и других методах фиксации активных красителей и красителей других классов не ограничивается созданием среды для диффузии.

Тепловую обработку тканей в термическом методе фиксации можно осуществлять конвективным или радиационным способом, т. е. нагревом в среде сухого циркулирующего горячего воздуха (теплоноситель) или действием ИК-излучения непосредственно на ткань. В настоящее время все большее распространение приобретает комбинирование конвективного и радиационного разогрева ткани.

В зависимости от реакционной способности активных красителей и температуры фиксации (160—200° С) продолжительность термической обработки колеблется от 30 до 3 мин. Как следует из данных, представленных в табл. 71, термический метод обеспечивает высокую степень фиксации монохлортриазиновых красителей [200].

Б. Н. Мельников с соавторами [200, 270, 271, 282] провели интересную работу по выявлению роли мочевины в термических методах. Для этой цели было проведено сравнительное изучение влияния ряда органических амидов (ДМФ, ацетамид, мочевины) на фиксацию активных красителей в среде горячего воздуха.

Таблица 71

Степень фиксации монохлортриазиновых красителей при различных температурах термообработки

| Краситель | Общее содержание красителя на во- локе, г/кг | Концентрация NaHCO_3 , г/л | Концентрация моче- вины, г/л | Температура термо- обработки, °С | Продолжитель- ность, мин | Фиксация краси- теля, г/кг | Степень фиксации, % |
|--------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Остазин ярко-оранжевый H2R | 21,5 | 20 | 100 | 130 | 6 | 19,2 | 89,1 |
| | 21,5 | 20 | 100 | 150 | 4 | 19,8 | 92,0 |
| | 21,5 | 20 | 100 | 170 | 2 | 29,1 | 94,0 |
| Ксирон красный 3ВН | 29,5 | — | — | 130 | 5 | 17,5 | 84,7 |
| | 29,5 | 20 | 100 | 150 | 3 | 18,6 | 92,7 |
| | — | — | — | 170 | 2 | 18,9 | 94,6 |
| Остазин золотисто-желтый HR | 25,1 | — | — | 130 | 5 | 22,4 | 89,7 |
| | 25,1 | 15 | 100 | 150 | 3 | 23,2 | 92,3 |
| | — | — | — | 170 | 2 | 21,6 | 86,0 |
| Процион красный Н7В | — | — | — | 130 | 5 | 15,10 | 74,3 |
| | 20,3 | 15 | 100 | 150 | 3 | 14,50 | 71,4 |
| | — | — | — | 170 | 2 | 15,70 | 77,2 |
| Процион ярко-желтый Н6G | — | — | — | 130 | 5 | 18,7 | 89,4 |
| | 20,9 | 15 | 100 | 150 | 3 | 18,8 | 89,8 |
| | — | — | — | 170 | 1,5 | 19,5 | 93,1 |
| Процион ярко-красный Н3В | — | — | — | 130 | 5 | 17,1 | 88,9 |
| | 19,2 | 15 | 100 | 150 | 4 | 18,3 | 95,4 |
| | — | — | — | 170 | 2 | 18,4 | 95,6 |
| Цибакрон бирюзовый GC4GP | — | — | — | 130 | 6 | 18,1 | 83,3 |
| | 21,7 | 15 | 100 | 150 | 3 | 18,30 | 84,2 |
| | — | — | — | 170 | 1,5 | 19,0 | 87,5 |

Было показано, что только амиды, способные образовывать расплав, оказывают активирующее действие при термических способах фиксации красителей.

Для выявления влияния различных амидов на ковалентную фиксацию было проведено исследование кинетики фиксации в плюсовочно-термическом методе крашения. По эффективности действия этих препаратов они располагаются в ряд: ацетамид — мочеви́на — ДМФ. Поскольку на стадии пропитки влияние этих амидов на растворимость красителей одинаково, причина их различного действия будет зависеть от того, насколько быстро каждый из них создает слой расплавленного вещества, выполняющий функции среды. Взятые для исследования амиды представляли по своему физическому состоянию жидкости (ДМФ) и твердые вещества (мочевина, ацетамид), различающиеся по температуре плавления. ДМФ при высокой температуре будет испаряться из ткани и не сможет создать расплав с красителем. Поэтому введение ДМФ в красильную ванну способствует незначительному росту степени фиксации красителя.

При температуре 130°C ацетамид в силу более низкой температуры плавления ($81\text{--}83^{\circ}\text{C}$) является более эффективным средством доставки молекул красителя к активным центрам волокна, чем мочеви́на (температура плавления 132°C). Поэтому в присутствии ацетамида при этой температуре фиксируется больше красителя.

Рассчитав константы скорости реакции красителя с целлюлозой и величины энергий активации, авторы [200, 282] делают вывод: если вводимое вещество не способно создавать среду, то оно не изменяет кинетических параметров процесса фиксации. Мочевина оказывает положительное действие и на стадии пропитки, однако эта функция мочевины в общем положительном эффекте ее действия не является основной, поскольку равноценно мочеvine на растворимость красителя влияет ДМФ, но его общее активизирующее действие на фиксацию красителей выражено заметно слабее.

Использование термического метода для β -оксиэтилсульфоновых красителей возможно, но ограничено чувствительностью этих красителей к высоким температурам термообработки в присутствии мочевины. В связи с этим температуру фиксации этих красителей не рекомендуют превышать свыше 140°C . Такая сравнительно невысокая температура требует более продолжительного времени фиксации, которое в зависимости от применяемого щелочного агента (Na_2CO_3 или NaHCO_3) и температуры колеблется от 7 мин до 40 с.

Для обеспечения высокой степени фиксации красителей типа ремазолевых содержание щелочного агента (Na_2CO_3 или NaHCO_3) и мочевины в плюсовочном растворе должно строго соответствовать концентрации красителя. Так, с изменением концентрации красителя с 1 до 75 г/л, концентрация мочевины изменяется с 10 до

100 г/л, а щелочных агентов Na_2CO_3 — с 5 до 35 г/л, NaHCO_3 — с 10 до 48 г/л.

Одной из причин недостаточно полной фиксации активных красителей в среде сухого горячего воздуха является очень быстрое высыхание ткани и замедление диффузии красителя в волокно. Как уже указывалось выше, одним из решений этой проблемы является инъекция пара в сушильную камеру. Несмотря на положительный эффект, достигаемый в этом случае, практического применения этот метод не нашел из-за необходимости сложной модернизации существующего сушильного оборудования.

Другим интересным решением является введение в плюсовочный раствор гигроскопических веществ, способных поддерживать влажность ткани на достаточном уровне (4—5%) во время операции термофиксации. В качестве таких гигроскопических веществ предлагается использовать нитрат и сульфат натрия [20]. Введение в плюсовочный раствор этих препаратов в концентрации 100 г/л позволяет поддерживать влажность ткани на уровне 4—5% в среде сухого горячего воздуха (150° С) в течение 5 мин и значительно повышает степень фиксации монохлортриазиновых красителей (табл. 72).

Т а б л и ц а 72

Влияние добавок гигроскопических веществ в плюсовочный раствор на степень фиксации (%) монохлортриазиновых красителей в плюсовочно-сушильно-термическом методе (сушка при $T=80^\circ\text{C}$ —5 мин; термофиксация при $T=150^\circ\text{C}$ —5 мин)

| Пропионовый краситель | Без гигро- скопического вещества | 100 г/л | |
|-----------------------|--|-----------------|--------------------------|
| | | NaNO_3 | Na_2SO_4 |
| Золотисто-желтый НR | 70 | 96 | 82 |
| Ярко-оранжевый Н2R | 55 | 83 | 68 |
| Ярко-пурпурный Н3R | 71 | 83 | 80 |
| Ярко-красный Н7B | 35 | 52 | 40 |
| Ярко-желтый Н4G | 49 | 58 | 59 |
| Красно-коричневый Н4R | 43 | 45 | 73 |
| Морской синий Н3R | 60 | 64 | 65 |
| Ярко-красный Н8B | 32 | 37 | 40 |
| Рубиновый НВN | 74 | 72 | 70 |

Наиболее распространенным однованным способом непрерывного крашения тканей активными красителями является плюсовочно-запарной с промежуточной сушкой и без нее. В качестве теплоносителя используют насыщенный пар, который конденсируется на ткани и создает тем самым среду для диффузии и для гидролиза красителя, что, с одной стороны, ускоряет основную реакцию красителя с волокном, а с другой, способствует побочной реакции гидролиза.

Фиксация запариванием без промежуточной сушки является наиболее простой в аппаратурном оформлении технологической схемой и возможна для красителей различного типа. Однако из-за невысоких концентраций красителей (не выше 25 г/л) нельзя получить в этих условиях окраски темных тонов. Значительное разбавление красильного раствора происходит в результате конденсации влаги в паровой среде на поверхности входящего холодного материала. При этом увеличивается на 20—30% модуль ванны, резко снижается субстантивность красителя и падает степень фиксации. Для данного метода более пригодны красители с высокой реакционной способностью, например дихлортриазиновые, и сравнительно высоким сродством к волокну, которые фиксируются в насыщенном паре при температуре 100° С в течение 10—15 с. Монохлортриазиновые красители не рекомендуют использовать в запарных способах без промежуточной сушки. Красители типа ремазоловых дают хорошие результаты при использовании в качестве щелочного агента смеси в равной пропорции NaCO_3 и NaHCO_3 (концентрация смеси колеблется от 5 до 15 г/л в зависимости от концентрации красителя — 1—25 г/л) и мочевины 50 г/л. Время запаривания для этих красителей 60—100 с в запарных устройствах обычного типа (103—105° С) и 20 с — в запарниках с повышенной (120—125° С) температурой («Monforts — Reactor» и «Bogendampfer»).

Фиксация в паровой среде с промежуточной сушкой позволяет получать окраски светлых, средних и темных цветов активными красителями различных типов. В процессе сушки в зависимости от ее условий (температура и продолжительность) может происходить частичная и в ряде случаев значительная фиксация красителя. Окончательная фиксация будет происходить в паровой среде, куда ткань входит сухая и очень быстро принимает температуру окружающей среды, в связи с чем для фиксации красителей требуется очень короткое время, например для дихлортриазинового красителя 5 с.

В табл. 73 показано влияние концентрации дихлортриазинового красителя на их фиксацию в плюсовочно-сушильно-запарном способе [198].

Как можно видеть, достоинством этого метода является высокая степень фиксации дихлортриазинового красителя в широком интервале концентраций красителя. Менее реакционноспособные монохлортриазинового и β -оксиэтилсульфоновые красители требуют значительно большей продолжительности фиксации (3—10 и 7—10 мин соответственно).

Двухваннные непрерывные плюсовочные способы крашения. Эти методы крашения позволяют использовать достаточно сильные щелочные агенты, обеспечивающие высокую скорость фиксации красителей, без применения специальных дозаторов-смесителей.

В двухваннных способах крашения фиксация красителя осуществляется путем тепловой (паровая среда, горячий воздух)

**Фиксация дихлортриазиновых красителей
в плюсовочно-сушильно-запарном способе**

| Процентный краситель | Выкраска, % от массы волокна | | | | |
|----------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 |
| Ярко-желтый CG | 72 | 72 | 72 | 74 | 75 |
| Желтый GR | 79 | 76 | 74 | 73 | 72 |
| Желтый R | 84 | 82 | 79 | 76 | 78 |
| Ярко-оранжевый G | 72 | 72 | 72 | 78 | 79 |
| Ярко-оранжевый 2R | 66 | 68 | 71 | 71 | 73 |
| Алый G | 70 | 70 | 70 | 64 | 54 |
| Красный G | 68 | 65 | 65 | 57 | 55 |
| Ярко-красный 2B | 66 | 65 | 64 | 62 | 61 |
| Ярко-красный 5B | 75 | 75 | 72 | 71 | 71 |
| Ярко-красный 8B | 81 | 81 | 76 | 72 | 68 |
| Рубиновый B | 60 | 58 | 54 | 52 | 46 |
| Синий 3R | 62 | 60 | 59 | 58 | 55 |
| Ярко-синий R | 75 | 65 | 65 | 64 | 63 |
| Синий 3G | 61 | 60 | 59 | 55 | 50 |

обработки ткани после второго плюсования щелочным раствором электролита.

Двухванные методы могут осуществляться с промежуточной сушкой между плюсованием и без нее. В последнем случае можно, как и в случае однованного плюсовочно-запарного способа, без промежуточной сушки получать окраски только светлых оттенков.

В случае использования промежуточной сушки можно получать окраски всех оттенков, от светлых до интенсивных, различными типами активных красителей. В зависимости от реакционной способности красителей требуется различное время запаривания и различные щелочные агенты (табл. 74) [15].

В табл. 75 приведены данные по фиксации моно- и дихлортриазиновых красителей в двухванном способе с промежуточной сушкой при 2%-ной выкраске на хлопчатобумажной ткани [198].

Т а б л и ц а 74

Условия фиксации активных красителей

| Тип красителя | Щелочной агент и концентрация | Продолжительность запаривания при температуре 103—105° С, с |
|--------------------------|--|---|
| Дихлортриазиновые | NaOH 100%-ный — 5 г/л | 15—60 |
| Монохлортриазиновые | NaOH 100%-ный — 5 г/л | 60—75 |
| β-оксипропионсульфоновые | NaOH 32,5%-ный — 20 см ³ /л | 20—30 |

Фиксация ди- и монохлортриазиновых красителей в двухванном плюсовочно-запарном способе с промежуточной сушкой

| Ди-хлортриазиновые проционовые красители | | Монохлортриазиновые проционовые красители | |
|--|-------------|---|-------------|
| Наименование | Фиксация, % | Наименование | Фиксация, % |
| Ярко-желтый 6G | 56 | Ярко-желтый H5G | 59 |
| Желтый 6R | 71 | Ярко-желтый H3G | 63 |
| Желтый R | 78 | Желтый HA | 76 |
| Ярко-оранжевый G | 59 | Ярко-оранжевый H6R | 56 |
| Ярко-оранжевый 2R | 73 | Оранжево-коричневый HG | 48 |
| Алый G | 66 | Алый HR | 51 |
| Красный G | 60 | Ярко-красный H3B | 65 |
| Ярко-красный 2B | 61 | Ярко-красный H7B | 62 |
| Ярко-красный 5B | 62 | Рубиновый HB | 62 |
| Ярко-красный 8B | 71 | Ярко-пурпурный H3R | 57 |
| Рубиновый B | 66 | Ярко-синий HGR | 55 |
| Синий 3R | 61 | Синий HB | 59 |
| Ярко-синий P | 48 | Ярко-синий H7G | 70 |
| Синий 3G | 58 | Черный HG | 69 |

Если промежуточную сушку между двумя плюсованиями не применяют, то степень отжима на первой плюсовке не должна быть выше 70%, а концентрация реагентов во второй плюсовке должна быть увеличена на 20%.

В двухванных методах крашения второй плюсовочный раствор представляет собой насыщенный электролитом раствор щелочи. Роль электролита сводится к подавлению (препятствию) десорбции красителя в щелочной плюсовочный раствор и повышению избирательной сорбции гидроксильных ионов волокном, что обеспечивает высокую степень фиксации красителя и затормаживание гидролиза (см. с. 93,94).

Сравнивая различные методы фиксации активных красителей в периодических, полунепрерывных и непрерывных способах крашения, можно увидеть, что путем изменения условий фиксации и рецептуры можно получать с помощью активных красителей различного типа достаточно близкие результаты по фиксации. При выборе того или иного способа крашения и метода фиксации технолог должен учитывать следующее:

- 1) сорбционные и диффузионные свойства имеющихся в распоряжении красителей;
- 2) характер окрашиваемой ткани (физическая природа волокна, характер переплетения, плотность);
- 3) интенсивность цвета окраски ткани;
- 4) имеющееся в распоряжении паркоокрасильное оборудование;
- 5) имеющиеся в распоряжении химикаты;

- 6) объем партий ткани каждого цвета;
- 7) соображения экономического характера, связанные с возможными затратами красителя, химических материалов, производительностью труда и оборудования, теплотратами и т. д.

ПЕЧАТАНИЕ ТКАНЕЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

В печатании тканей из целлюлозных волокон активные красители в зависимости от состава печатной краски и характера последующих операций используют по двум технологическим схемам: одностадийной и двухстадийной.

При одностадийной печати все компоненты, необходимые для фиксации активных красителей, содержатся в печатной краске. При двухстадийной печати печатная краска не содержит щелочного реагента, и для фиксации красителя на волокне необходима дополнительная обработка напечатанной ткани щелочным реагентом.

Аппаратурное и технологическое оформление одно- и двухстадийной печати имеют много общего и в то же время в ряде случаев существенно отличаются друг от друга.

Схематично на рис. 70 показана последовательность операций и возможные методы фиксации активных красителей в одно- и двухстадийной печати.

Общей операцией для всех методов одно- и двухстадийной печати является сушка ткани после печатания.

Согласно представленным схемам все методы фиксации можно разделить на три вида: путем «сухого» прогрева ткани, в паровой среде, в жидкой среде.

«Сухая» фиксация характерна для одностадийной печати и осуществляется путем нагрева ткани в среде горячего воздуха и путем радиационного нагрева ткани ИК-лучами.

В двухстадийной печати могут быть использованы оба эти метода нагрева ткани, однако их нельзя назвать сухими, поскольку ткань попадает в тепловую камеру после плюсования в мокроотжатом состоянии (80% остаточной влажности) и достаточно долгое время находится во влажном состоянии, что существенно влияет на процесс диффузии красителя и его реакцию с волокном.

Нечто подобное имеет место и в одностадийной печати при способе фиксации, когда операции сушки и фиксации красителя совмещены в одну.

Фиксация в паровой среде в одно- и двухстадийной печати осуществляется в насыщенном или перегретом паре, который является не только теплоносителем, обеспечивающим быстрый прогрев ткани до температуры окружающей среды (пара), но и способствует набуханию волокна и лучшему растворению красителя за счет конденсации влаги на поверхности ткани. Следует отметить, что перегретый пар по своим теплотехническим свой-

ствам в меньшей степени, чем насыщенный пар, способствует набуханию волокна и растворению красителя, поскольку в его среде происходит обезвоживание ткани.

Фиксация в жидкой среде целесообразна и применяется только в двухстадийной печати и осуществляется по холодному плюсовочно-накатному и горячему щелочному («шоковому») способам. Первый заключается в накатывании напечатанной ткани после

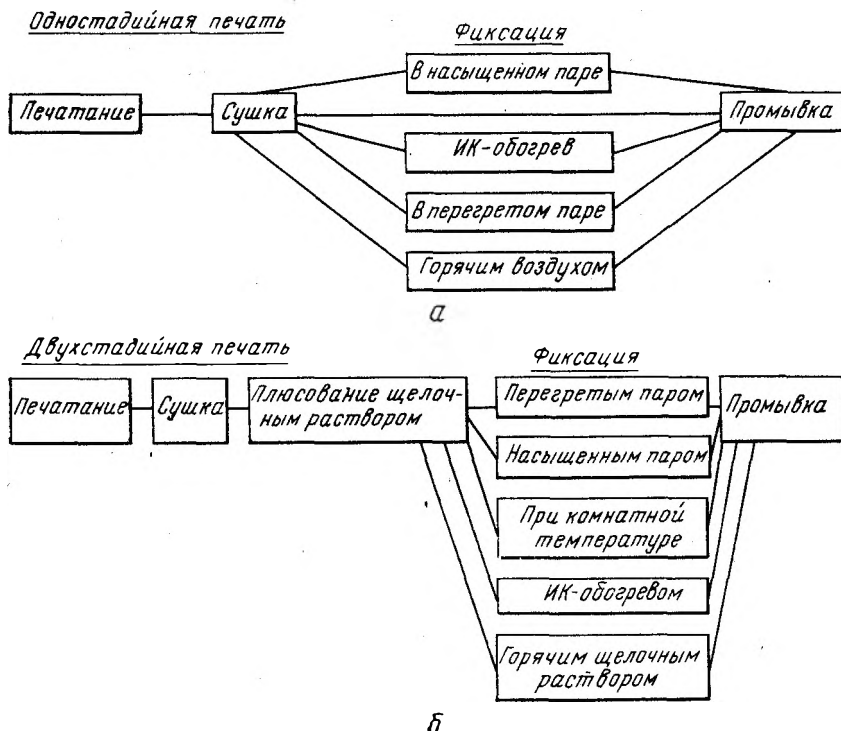


Рис. 70. Схема последовательности операций в одно- (а) и двухстадийной (б) печати

плюсования щелочным раствором электролита в ролик и выдерживаний в таком виде в течение нескольких часов. Щелочной «шоковый» способ заключается в обработке напечатанной ткани в ванне специальной конструкции горячим щелочным раствором электролита.

Из всех многочисленных методов фиксации наибольшей продолжительностью отличается плюсовочно-накатный способ. Все остальные методы характеризуются тепловой обработкой напечатанной ткани, которая обеспечивает завершение операции фиксации в зависимости от температуры обработки за время от нескольких минут до 10 с.

Специфической особенностью механизма фиксации активных красителей при печати по сравнению с фиксацией в крашении является наличие на напечатанной ткани на стадии собственно фиксации пленки печатной краски со всеми входящими туда ингридентами. Состояние этой пленки в момент фиксации зависит от химической природы загустителя, как основного по весу ингридента печатной краски, состава печатной краски, условий сушки и последующих обработок и прежде всего условий фиксации.

На стадии печатания краска переходит на ткань из гравюры печатного вала или через сито шаблона, распределяется в ее структуре, заполняя пустоты между пряжей и элементарными волокнами, покрывая поверхность пряжи и волокон сплошным слоем или чаще всего слоем с большим числом разрывов, как это видно на электронной микрофотографии (рис. 20 и 21).

После сушки напечатанной ткани печатная краска высыхает, удерживаясь в структуре ткани за счет адгезионных сил сцепления, образуя на элементарных волокнах несплошное покрытие неравномерной толщины. Схематично элементарное волокно, извлеченное из напечатанной ткани, после различных операций имеет вид, показанный на рис. 21. В процессе сушки, которая обычно осуществляется при температуре 80—120° С, в зависимости от диффузионных свойств красителей может в некоторой степени происходить диффузия красителя из пленки печатной краски в элементарное волокно, поскольку на конечной стадии сушки, пока печатная краска полностью не высохла, имеется среда (водная) для растворения и диффузии красителя.

На стадии собственно фиксации независимо от метода ее осуществления происходит дальнейшая диффузия красителя из пленки печатной краски в элементарное волокно. Процесс этот, если его не ограничивать во времени, закончится равновесным распределением красителя между пленкой печатной краски и волокном. Следовательно, даже при продолжительной фиксации определенная часть красителя будет оставаться в пленке печатной краски, которую можно рассматривать как своеобразную среду (фазу), из которой происходит переход красителя в фазу волокна. Поскольку фиксация путем тепловой обработки протекает за короткое время, равновесие между фазой волокна и пленкой печатной краски установиться не может, и полнота использования красителя будет определяться кинетическими свойствами этой системы, к которым прежде всего следует отнести диффузионные свойства красителей и их реакционную способность, а также проницаемость для красителей волокна и пленки печатной краски. Проницаемость этой пленки зависит от физической и химической природы полимера загустителя, природы веществ, входящих в печатную краску и условий сушки.

Поскольку красителю для диффузии в элементарное волокно необходимо пройти первоначально диффузионный путь, соизмери-

мый с толщиной пленки печатной краски, при близкой плотности физической структуры пленки и волокна (термические методы фиксации) данная стадия может вносить свой вклад в общую скорость протекания процесса фиксации.

С этой точки зрения процесс печатания будет отличаться от процесса крашения, в котором, как правило, диффузия красителя из внешней жидкой среды к поверхности волокна не является лимитирующей [36—43].

В связи со сказанным выше о роли проницаемости пленки печатной краски становится понятным благоприятное действие на фиксацию красителей паровой среды, способствующей набуханию не только волокна, но и пленки печатной краски. Напротив, «сухая» фиксация в среде горячего воздуха или путем радиационного нагрева способна обеспечить необходимую для реакции красителя с волокном температуру, но не создает условий для диффузии красителя в волокно. Поэтому в этих методах фиксации для создания среды для диффузии красителей в состав печатной краски вводят мочевины. Выбор загустителя, его количество и физическая структура являются в свете сказанного выше одним из важнейших факторов, определяющих эффективность печатания активными красителями.

Загуститель после высыхания напечатанной ткани должен образовывать пленки достаточно рыхлой структуры. Химическая структура этого загустителя должна исключать реакцию красителя с волокном и, более того, способствовать переходу его в волокно. Наиболее полно этим требованиям отвечают загустители на основе альгинатов. Наличие ионизированной в щелочной среде карбоксильной группы в каждом элементарном звене альгината способствует отталкиванию одноименно заряженных ионов красителя в фазу волокна. Наличие такого электрического барьера исключает химическое взаимодействие красителя с гидроксильными группами при втором и третьем углеродных атомах альгината, поскольку ионизированная карбоксильная группа является своеобразным электрическим «сторожем» всего элементарного звена, не позволяющим близко подойти одноименно заряженному иону красителя к элементарному звену макромолекулы альгината и прореагировать со вторичными гидроксильными группами.

Ранее уже отмечалось, что красители, предназначенные для периодических методов крашения, должны обладать высоким сродством к волокну, а красители, предназначенные для плюсовочных методов крашения и печатания, должны отличаться малым сродством к волокну [15, 33], поскольку переход красителя на волокно не связан с истощением ванны, а обеспечивается механическим путем (степень отжима, глубина гравюры, степень прижима печатного вала к грузовику или ракли к сетчатому шаблону).

Как следует из литературы [15, 203], требования к красителям, используемым в плюсовочном крашении и печатании,

формулируются как единые. Однако следует иметь в виду, что печатание имеет свои специфические особенности и с точки зрения выбора красителей.

Прежде всего каждый метод фиксации красителя на напечатанной ткани предъявляет свои требования к красителям.

Красители, используемые в одностадийной печати, вероятно, должны обладать низким или почти нулевым сродством к волокну, что значительно упрощает технологию последующей промывки тканей после фиксации. В то же время низкое сродство не будет снижать эффективности фиксации, поскольку содержание красителя на волокне будет определяться количеством печатной краски, нанесенной на ткань. Такими красителями являются красители типа супра-проционовых, неплоскостное строение хромофорной части которых обуславливает очень низкое их сродство к целлюлозному волокну [15].

При двухстадийной печати очень низкое сродство красителя к волокну может вызвать трудности, связанные со значительной десорбцией красителя в плюсовочный раствор.

Требования к диффузионным свойствам активных красителей в одно- и двухстадийной печати различны. Во втором случае условия для диффузии красителя в волокно из набухшей пленки загустителя более благоприятные за счет большей влажности ткани на стадии фиксации. Следовательно, в одностадийной печати необходимо использовать красители с большей скоростью диффузии, чем в двухстадийной. Методы фиксации красителя при использовании паровой и жидкой среды обеспечивают лучшие условия для диффузии красителя и, следовательно, не выдвигают жестких требований к высоким диффузионным свойствам красителей в отличие от методов фиксации в среде горячего сухого воздуха и радиационного нагрева.

Различные требования предъявляются к реакционной способности красителей в зависимости от метода тепловой обработки при фиксации. Чем выше температура ткани при фиксации, тем меньшей реакционной способностью должны обладать активные красители. Однако для быстрой фиксации красителей даже в высокотемпературных методах фиксации требуются красители со сравнительно высокой реакционной способностью.

Сформулированные выше критерии выбора красителей для печатания носят общий характер, и в каждом конкретном методе фиксации требуют уточнения в зависимости от многочисленных технологических параметров.

Теплотехнические особенности фиксации активных красителей

Для одно- и двухстадийной печати применяют методы фиксации, основанные на различных способах нагрева ткани: паровая среда (насыщенный и перегретый пар), горячий воздух и радиационное облучение.

Каждый из этих способов имеет теплотехнические особенности, которые определяют динамику разогрева ткани и ее увлажнение или высыхание.

Поскольку скорость фиксации красителей в значительной степени определяется температурой и влажностью ткани, необходимо рассмотреть специфику каждого из вышеупомянутых способов тепловой обработки напечатанной ткани.

Независимо от того, в какой среде происходит фиксация красителей, процесс нагрева ткани протекает во времени. Этот факт в значительной степени будет определять скорость фиксации красителя волокном.

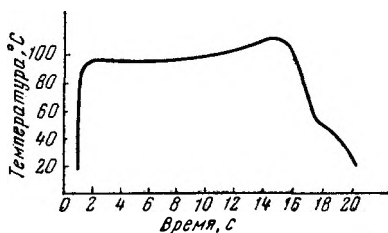


Рис. 71. Изменение температуры ткани при прохождении через зрельник с насыщенным паром

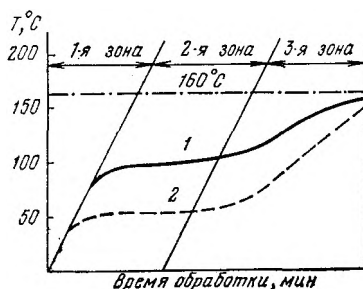


Рис. 72. Кинетика разогрева ткани в перегретом паре (1) и сухом горячем воздухе (2); температура теплоносителя 160° С

Кинетика разогрева ткани будет определяться как условиями тепловой обработки (метод разогрева, вид теплоносителя, его температурно-влажностная характеристика), так и свойствами высушиваемого материала. Если разогрев ткани происходит со скоростью, соизмеримой со скоростью фиксации красителя, то последняя протекает в неизотермических условиях, что существенно осложняет ее расчет и делает зависящей от скорости теплообменного процесса [216].

В связи с этим необходимо располагать информацией о кинетике разогрева ткани, которая изменяется в зависимости от условий тепловой обработки.

Наиболее быстро, почти мгновенно, происходит разогрев ткани при запаривании в среде насыщенного пара [232]. Так, на рис. 71 показано изменение температуры ткани при прохождении ее через зрельник с насыщенным паром.

Обычно температура ткани в процессе запаривания в насыщенном паре не изменяется, однако возможен незначительный ее подъем в конце обработки при прохождении материала вблизи нагретых перекрытий машины.

По сравнению с насыщенным паром изменение температуры влажной ткани при ее сушке и фиксации красителей имеет иной

характер в среде горячего воздуха и перегретого пара (рис. 72) [213, 218].

Как видно из рис. 72, при нагревании влажного материала кривую изменения температуры ткани можно подразделить на три зоны. В первой зоне происходит прогрев ткани; температура ткани в зависимости от подвода тепла изменяется с большей или меньшей скоростью, подъем температуры определяется удельной теплоемкостью воды. Испарение в этой зоне незначительно, и температура ткани в конце первой зоны соответствует температуре влажного термометра. Температура ткани во время второй фазы тепловой обработки остается постоянной ($95-100^{\circ}\text{C}$ при нагреве перегретым паром и $50-60^{\circ}\text{C}$ — при использовании горячего воздуха), пока вода из внутренней части волокна диффундирует к поверхности ткани и испаряется.

Однако постепенно с поверхности материала воды испаряется больше, чем диффундирует из внутренних слоев ткани; испарение воды требует значительного количества тепла, и скорость нагревания материала снижается.

Температура ткани начинает подниматься лишь после испарения воды, находящейся в структуре волокна (третья фаза сушки), когда влажность ткани составляет 20—25% от массы материала.

К концу третьей фазы тепловой обработки эта вода испаряется, скорость сушки снижается и температура ткани практически достигает температуры окружающей среды, после чего нагрев ткани будет зависеть от удельной теплоемкости волокна. Теплоемкость волокна выше, чем воды, поэтому кривая нагрева ткани идет в этой зоне более круто [204].

Время, необходимое для полного высушивания ткани, зависит от разных факторов: вида текстильного материала, его структуры, типа теплоносителя, его количества, подаваемого в единицу времени в сушильную камеру, скорости движения ткани, влажности и температуры вносимой ткани. Для тонкой ткани зона прогрева ткани отсутствует.

Разогрев влажной ткани в зависимости от состава печатной краски, природы волокна, способа нагревания ткани был рассмотрен в работе [202] и выяснено, что основными факторами, влияющими на скорость нагревания ткани, являются температура теплоносителя (при конвективном обогреве) и мощность излучателя (при радиационном обогреве), а также начальная влажность ткани.

Скорость разогрева ткани имеет важное практическое значение, так как определяет время, необходимое для завершения процесса фиксации и, следовательно, производительность сушильной машины. Одним из самых перспективных оказалось использование инфракрасного излучения в сушке различных материалов [204, 205]. Инфракрасное облучение может быть применено как при фиксации красителей, так и при сушке тканей после печатания или нагревания тканей непосредственно перед печатной машиной.

При взаимодействии инфракрасного излучения с веществом энергия электромагнитных волн поглощается и изменяется энергетическое состояние частиц вещества в сторону увеличения преимущественно энергии их теплового движения. При сушке термозлучением в тканях образуются значительно большие градиенты температур по сравнению с конвективной сушкой, что меняет и механизм перемещения влаги и тепла внутри ткани. В условиях конвективной сушки градиент температуры имеет направление, противоположное градиенту влагосодержания, вследствие чего внутренние потоки влаги тормозят друг друга. При сушке тканей термозлучением в результате проникания в ткань лучистой энергии температура в центре ткани становится выше температуры ее поверхности. В этом случае градиент температуры будет направлен от центра ткани, а не от поверхности, как при конвективной сушке, и потоки влаги под действием градиентов влагосодержания и температуры будут направлены в одну сторону, что значительно интенсифицирует процесс сушки.

Градиент температуры в начальный период сушки имеет отрицательное значение, температура на периферии в этот период выше, чем в центре материала, и термодиффузионный поток влаги под действием разности температур действует навстречу диффузионному потоку. В конце первого периода при радиационной (и во втором периоде при комбинированной радиационно-конвективной) сушке тканей градиент температуры становится положительным, т. е. температура в центре становится выше, чем на поверхности ткани, что объясняется проникающей способностью энергии термозлучения, и термодиффузионный поток влаги совпадает по направлению с диффузионным, за счет чего процесс сушки значительно интенсифицируется.

При радиационно-конвективной сушке тканей, как и в случае радиационной сушки, основная часть влаги удаляется в первый период, и интенсивность процесса в этом периоде определяется внешним тепло- и массообменом [204, 205].

Влияние условий тепловой обработки на волокно

Рассматривая процесс фиксации активных красителей при высокотемпературных обработках, необходимо остановиться на влиянии температуры обработки на состояние целлюлозного волокнистого материала. При нагревании природной или регенерированной целлюлозы в вакууме при температуре 250° С не наблюдается изменения рентгенограммы целлюлозы, эти изменения происходят лишь после прогрева целлюлозы до температуры 300° С за счет ее интенсивного пиролиза [102]. Однако реальные условия фиксации красителей в среде горячего сухого воздуха, когда в волокне присутствуют щелочь и мочевина, повышенная влажность волокна могут вызвать существенные изменения его и при

более низких температурах обработки. Следует учитывать, что большое влияние на деструкцию волокна оказывает время термообработки и способ обогрева.

Изменения, происходящие в целлюлозном волокне под влиянием высоких температур, приводят к разрушению макро- и микрофибрилл в результате теплового движения макромолекул целлюлозы, разрыву межмолекулярных связей (физические изменения). Химические изменения приводят к гидролизу и окислению глюкозидных связей и функциональных групп волокна [102]. Разрушения целлюлозных волокон под действием высоких температур приводят к снижению степени полимеризации и, следовательно, к разрывной прочности волокон, изменению их гигроскопичности, изменяется количество альдегидных и карбоксильных групп.

Как уже отмечалось, одним из важнейших факторов, влияющих на степень деструкции целлюлозы, является время термообработки. Так, термообработка целлюлозных тканей при температурах 180—200° С в течение 30 с не изменяет степень полимеризации целлюлозы, значительное изменение степени полимеризации хлопка наблюдалось только через 20 мин при температуре 180° С, через 5—10 мин при температуре 200° С и через 1,5—5 мин при температуре 220° С. Для вискозных волокон степень полимеризации не изменяется в течение 30 мин при нагреве до 180° С, снижается через 15 мин при температуре 200° и через 5 мин при температуре 220° С [206]. Технологический режим фиксации активных красителей при использовании высоких температур должен быть построен так, чтобы высокотемпературная обработка не вызывала разрушения волокна.

Наряду с температурой и временем обработки большое влияние на деструкцию волокна оказывает способ обогрева ткани. Так, при контактном нагреве разрушение волокна сильнее, чем при конвективном [207]. Объясняется это различием в скорости нагрева ткани в обоих методах.

При изучении влияния высокой температуры на физико-механические свойства ткани, нагреваемой радиационным способом в камере с ИК-обогревом, установлено [208], что при температурах около 200° С вязкость медно-аммиачных растворов и белизна ткани снижаются через 20—25 с. Однако при времени термофиксации красителей 8—10 с снижения этих показателей не происходит. В работе [209] исследовано термическое разрушение вискозного волокна в среде горячего воздуха путем количественного определения функциональных групп волокна. Показано, что при температурах 100—120° С, т. е. в условиях сушки тканей после печатания, увеличение числа альдегидных и уменьшение числа карбоксильных групп целлюлозы незначительно.

Таким образом, при продолжительном термическом воздействии на вискозное волокно температур до 120° С не происходит значительного изменения в количестве функциональных групп волокна,

но наблюдается разрыхление физической структуры за счет разрыва межмолекулярных водородных связей [209].

При нагревании целлюлозных волокон в паровой среде деструкция волокна протекает интенсивнее, чем при нагревании в среде горячего воздуха, поскольку пар способствует гидролитическому разрушению целлюлозы [209]. Большое влияние на термическое разрушение оказывает начальная влажность волокна [209]. Особенно велико значение этого фактора в условиях высокотемпературной сушки, когда термообработке подвергается влажная

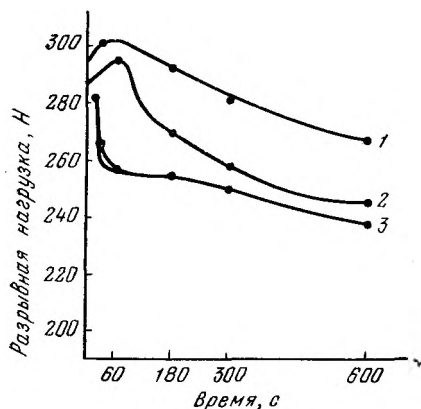


Рис. 73. Влияние начальной влажности хлопчатобумажной ткани (1—5%; 2—12%; 3—90%) на кинетику ее деструкции при температуре обогрева 190°С

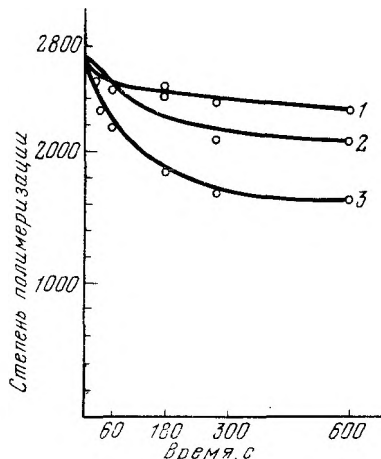


Рис. 74. Кинетика деполимеризации хлопковой целлюлозы при температуре 190°С; начальная влажность ткани 5%:

1 — с предварительной пропиткой мочевиной; 2 — необработанная ткань; 3 — пропитана раствором Na_2CO_3

ткань. На рис. 73 приведены данные по влиянию начальной влажности при конвективном способе обогрева (температура 190°С) на механическую прочность волокна. Как видно, с увеличением начальной влажности разрывная нагрузка падает, причем с наибольшей скоростью на начальной стадии обогрева. Присутствие на волокне в процессе термообработки таких компонентов, как щелочь и мочевина, может оказать дополнительное воздействие на термодеструкцию волокна. На рис. 74 показано влияние мочевины и Na_2CO_3 на изменение степени полимеризации хлопкового волокна в среде горячего (190°С) сухого воздуха.

Как следует из кривых на рис. 75, мочевина затормаживает разрушение волокна, что объясняется связыванием ею активных молекул воды, участвующих в гидролизе гликозидных связей. При изучении влияния термообработок на изменение физической структуры целлюлозы было выяснено [209], что величина сорбции

иода хлопком практически не изменяется при кратковременном нагреве до 200° С и лишь при температуре 220° С незначительно увеличивается. У вязкого волокна эти изменения наблюдаются при более низких температурах.

Для хлопкового волокна с начальной влажностью 5; 12 и 90% при конвективном нагреве при температуре 190° С наблюдается резкое изменение числа альдегидных и карбоксильных групп на начальной стадии процесса [209]. При увеличении влажности волокна процесс на начальном участке несколько замедляется, возможно, вследствие более медленного разогрева волокна, а потом идет с более высокой скоростью, что подчеркивает еще раз большое влияние влажности в процессе термодеструкции целлюлозы.

В табл. 76 приведены сравнительные данные по деструкции целлюлозы в условиях термической обработки материала в среде перегретого пара и горячего воздуха [277].

Т а б л и ц а 76

Деструкция целлюлозных волокон в условиях тепловой обработки

| Условия обработки | Концентрация Na ₂ CO ₃ , г/л | Степень полимеризации целлюлозы при нагревании | | Прочность на разрыв при нагревании | | Разрывное удлинение, %, при нагревании | |
|-----------------------------|--|--|------------------|------------------------------------|------------------|--|------------------|
| | | перегретым паром | горячим воздухом | перегретым паром | горячим воздухом | перегретым паром | горячим воздухом |
| Сушка на воздухе при 20° С | 5 | — | 1343 | — | 82,95 | — | 9,5 |
| Нагревание при температуре: | | | | | | | |
| 130° С — 2 мин | 5 | 1390 | 1395 | 76,50 | 77,00 | 13,00 | 10,8 |
| 220° С — 1 мин | 5 | 1170 | 1027 | 77,70 | 74,30 | 12,0 | 11,8 |
| 220° С — 1 мин | 30 | 1083 | 876 | 75,2 | 68,7 | 12,70 | 11,6 |
| 170° С — 3 мин | 5 | 1341 | 1305 | 76,50 | 73,20 | 12,10 | 12,10 |

Одностадийная печать

Особенности сушки тканей после печатания *. Сушка ткани предшествует запариванию в среде насыщенного или перегретого пара или термофиксации горячим воздухом и оказывает значительное влияние на конечный результат процесса печатания.

На стадии сушки напечатанных тканей, как и в случае непрерывных способов крашения, фиксируется определенная часть нанесенного на ткань активного красителя. В табл. 77 показано влияние сушки на процент фиксации активных красителей в среде насыщенного пара.

Как видно из табл. 77, в процессе сушки уже начинается предфиксация красителя, достигающая для некоторых красителей весьма существенной величины.

* В данном разделе рассматривается сушка тканей применительно к одностадийной технологии печатания, когда одновременно с сушкой происходит частичная фиксация красителя.

Фиксация красителей в среде насыщенного пара

| Активный краситель | Ткань | Фиксация красителей, % | |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------|
| | | после сушки | после зреления |
| Цибакрон ярко-зеленый R5G | Сатин арт. 646 | 34,1 | 62,9 |
| Цибакрон ярко-зеленый R5G | Штапельное полотно арт. 72057 | 19,6 | 58,1 |
| Остазин ярко-желтый H5G | Штапельное полотно арт. 72088 | 26,8 | 83,9 |
| Продцион синий H5G | Бязь арт. 106 | 20,8 | 78,7 |
| Остазин оранжевый H2R | Штапельное полотно арт. 72110 | 15,0 | 64,0 |
| Продцион голубой (супра) | Штапельное полотно арт. 72003 | 10,2 | 94,4 |

Изучено [210] влияние времени и температуры сушки на конечный результат фиксации при печатании хлопчатобумажных тканей с применением активных моноклортриазиновых хелактивных *D* красителей. Показано существенное влияние на фиксацию красителей температуры, продолжительности сушки и влажности ткани [210]. Максимальное количество красителя в процессе сушки фиксируется при температурах 110—130° С. Результаты оценки образцов, подвергшихся сушке и запариванию, указывают, что условия сушки влияют на количество красителя, фиксированного на волокне в процессе последующего запаривания. Для образцов, которые сушили в условиях, не вызывающих фиксации красителя, а затем запаривали, фиксация после запаривания остается приблизительно постоянной независимо от температуры сушки. При увеличении времени сушки наблюдается отчетливая зависимость между временем сушки и количеством красителя, фиксированного на волокне при запаривании. Интенсивная сушка особенно благоприятно влияет на фиксацию при запаривании в случае низких концентраций красителя в печатной краске [210, 211].

При изучении влияния влажности на фиксацию красителя во время сушки [210, 211] было показано, что фиксация не происходит до тех пор, пока влажность напечатанных мест не снизится до некоторого предельного значения, что связано, по мнению авторов, с относительно низкой температурой напечатанных мест до момента испарения свободной воды. После повышения температуры ткани происходит быстрое увеличение количества фиксированного красителя при незначительном снижении влажности.

В процессе сушки ткань некоторое время содержит воду, которая растворяет краситель и является средой для его диффузии вглубь волокна. При испарении воды во время сушки

концентрация красителя в волокне возрастает до насыщения, после чего он уже не может диффундировать в волокно. Повышение температуры ткани способствует увеличению растворимости и, следовательно, времени диффузии красителя в волокно. Скорость диффузии красителя также возрастает с повышением температуры. С другой стороны, значительное повышение температуры в процессе сушки ускоряет ее и тем самым уменьшает время диффузии красителя в волокно.

Подобная сложная зависимость фиксации красителя от условий сушки затрудняет оптимизацию сушки с точки зрения обеспечения высокой степени фиксации красителя на стадии сушки и при последующем запаривании.

Как и в случае непрерывных плюсовочных методов крашения, полная фиксация красителей в одностадийной печати может быть завершена на стадии сушки тканей после печатания без последующего запаривания [33, 202, 214, 216, 217]. В этом случае операции сушка ткани и фиксация красителя совмещаются, и процесс печатания существенно упрощается. При этом необходимо учитывать, что в зависимости от свойств активных красителей (реакционная и диффузионная способность) температура тепловой обработки после печатания и состав печатной краски должны изменяться, чтобы обеспечить достаточно полную и быструю фиксацию красителя.

Совмещение операций сушки ткани и фиксации красителя может быть достигнуто за счет введения в печатную краску катализаторов, проявляющих свое действие на стадии сушки; проведения сушки при повышенной температуре и использования высокореакционноспособных красителей.

Рекомендуется при использовании базозолевых и примазинных красителей (для фотофильмпечати) применять катализатор — препарат Р-100 («Баер»), который позволяет исключить запаривание или термообработку из процесса печатания хлопчатобумажных тканей [212]. При этом ткань плюсуют перед печатью слабым щелочным раствором (25—30 г/л) препарата, и фиксируют активный краситель в процессе сушки ткани после набивки при температуре 80—140° С. Времени пребывания ткани в сушильной камере (около 3 мин) достаточно, если сушка идет при температуре 110—120° С. Повышение температуры и удлинение времени сушки (140—145° С — 7 мин) не влияет на степень фиксации красителей, а некоторые из активных красителей фиксируются при температуре 120—125° С в течение 40 с. В фотофильмпечати при применении монохлортриазиновых (цибакроновых) красителей процесс сушки и фиксации может быть совмещен при введении в печатную краску катализаторов. В этом случае красители фиксируются в процессе сушки при температуре 140° С [212].

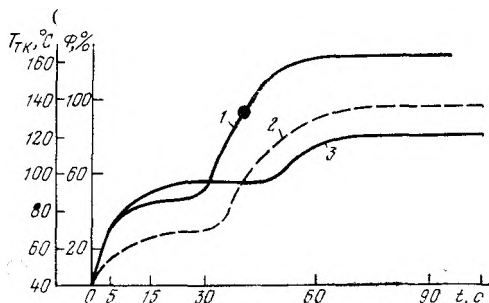
В работах [38, 208, 210—218] указывается на возможность фиксации в условиях сушки красителей цибакроновых — пронт, хелактиновых D, Н-проционовых. Некоторые красители фикси-

руются при температуре сушки (120°C), другие — при более высокой температуре сушильной среды (высокотемпературная сушка), но и в том, и в другом случае влажная ткань непосредственно после печатной машины попадает в среду горячего воздуха, где одновременно происходят и сушка ткани, и фиксация красителя на волокне.

При совмещении операций сушки ткани и фиксации красителей будут происходить одновременно изменения температуры, влажности ткани и фиксации красителя, причем скорость и полнота фиксации будут в основном зависеть от скорости разогрева ткани и потери ею влажности.

Можно считать, что при обработке ткани в жидкой и паровой средах и в среде горячего воздуха с предварительной сушкой ткани фиксация красителя волокном протекает при постоянной

Рис. 75. Кинетика разогрева ткани (1) в среде горячего воздуха (170°C) и скорости фиксации (2, 3) красителя на напечатанной хлопчатобумажной ткани при $C_{\text{моп}} = 150 \text{ г/кг}$:
1 — $C_{\text{кр}} = 10 \text{ г/кг}$ ткани; 3 — $C_{\text{кр}} = 50 \text{ г/кг}$ ткани



температуре (изотермический процесс) и влажности, так как скорость фиксации значительно ниже, чем скорость разогрева ткани и изменения ее влажности. При совмещении сушки ткани и фиксации красителя в одной тепловой обработке ткань поступает на тепловую обработку во влажном состоянии (50% влажности на напечатанных местах и 70—100% — в крашении), поэтому все три вышеуказанных процесса будут протекать с соизмеримыми скоростями, т. е. фиксация будет происходить в неизотермических условиях. В связи с этим для нахождения оптимальных условий проведения этой операции необходима информация о сравнительных скоростях фиксации активных красителей во время сушки и разогрева ткани.

На рис. 75 представлен график [33], в котором совмещены термодиаграмма нагрева ткани в среде горячего воздуха и кинетические кривые фиксации для монохлортриазиновых красителей. В начале процесса, когда температура ткани низка, степень фиксации красителя мала. Когда вода из ткани испаряется и напечатанная ткань разогревается до температуры 120°C , средой для диффузии красителя вглубь волокна становится расплав мочевины. Экспериментально определенные значения точки плавления мочевины в используемых печатных красках нанесены на кривую термодиаграмму ткани [274]. Можно видеть, что после плавления мочевины

степень фиксации продолжает возрастать, пока не достигнет постоянного уровня. Это происходит почти одновременно с нагреванием ткани до постоянной температуры.

Аналогичные результаты были получены [202] при использовании ИК-облучения, когда разогрев ткани происходит значительно быстрее и соизмеримо со скоростью фиксации красителя. Для дихлортриазинового красителя, не требующих для фиксации высокой температуры, фиксация протекает значительно быстрее, особенно на начальной стадии.

Эффективность применения ИК-лучей для фиксации цибакроновых красителей в процессе сушки изучена в работе [249]. Сравнивали фиксацию ИК-лучами, запариванием и термообработкой для хлопчатобумажной и вискозной штапельной тканей. Установлено, что при фиксации ИК-лучами наилучшие результаты, как правило, получаются при использовании в качестве щелочных агентов смеси поташа с едким натром. В этой работе показана качественная зависимость между диффузионными свойствами красителей и их фиксацией в различных условиях. Цибакроновый ярко-красный 2 GP — быстродиффундирующий краситель, и степень его фиксации во всех трех случаях одинакова. Медленно диффундирующий краситель цибакроновый фиолетовый 2R хуже фиксируется при запаривании и особенно при термообработке на вискозном волокне.

В целом метод фиксации ИК-лучами дает лучшие результаты при печатании цибакроновыми красителями по хлопчатобумажной ткани, чем термообработка и запаривание. Процесс осуществляется при совмещении операции сушки и фиксации за 30, 40—60 с [249].

Исследования ИвНИТИ по термической обработке ткани, напечатанной активными красителями, в термокамере с инфракрасными излучателями, показали, что термокамеры с ИК-облучателями могут быть использованы при создании малогабаритных комбинированных радиационно-контактных аппаратов для термофиксации красителей [208].

Другим вариантом совмещения сушки и фиксации красителя является сушка напечатанной ткани на сушильной барабанной машине, состоящей из двух колонок сушильного барабана. На возможность фиксации галоидтриазиновых красителей во время сушки на барабанных сушильных установках указывается в работе [220]. На рис. 76 показана кинетика фиксации двух галоидтриазиновых красителей в условиях сушки на барабанах. Как можно видеть, метод фиксации в условиях сушки на барабанах обеспечивает высокую степень фиксации, сравнимую с фиксацией в паровой среде только высокореакционноспособного дихлортриазинового красителя и неприемлем для менее реакционноспособных монохлортриазиновых красителей.

Монохлортриазиновые красители могут быть зафиксированы при последующей после барабанной сушилки обработке в термо-

камере, снабженной ИК-излучателями. В этом случае высушенная ткань входит в термокамеру с температурой около 100°C , не успевая охлаждаться на воздухе. Фиксация красителя в термокамере при нагревании ткани от 100 до 200°C длится 3—4 с при скорости ткани 70 м/мин. По данным [208], степень фиксации активных красителей в радиационной термокамере значительно выше, чем после сушки в сушилке тканепечатного агрегата с последующей фиксацией в термозрельнике при температуре 140°C в течение 5 мин.

Термофиксация принадлежит к одному из основных методов фиксации активных красителей, преимущества которого по сравнению с запариванием в среде насыщенного пара заключаются в высокой скорости и степени фиксации красителей и в доступности оборудования. Для ряда красителей этот способ дает выигрыш во времени по сравнению с запариванием в насыщенном паре в 40—60 раз [200].

Еще одним преимуществом термофиксационного способа по сравнению с фиксацией в среде насыщенного пара является снижение степени гидролиза красителя в процессе обработки, что объясняется отсутствием среды для гидролиза красителя после высушивания волокна. При запарном способе гидролиз протекает в течение всего времени фиксации.

Механизм фиксации активных красителей в среде горячего сухого воздуха имеет много общего с механизмом фиксации в паровой среде, однако имеются и особенности, связанные с тем, что диффузия красителя в волокно из пленки загустителя происходит не в водной среде, образующейся при воздействии на ткань пара, а в расплаве мочевины. Поэтому мочевина при термофиксации является одним из важнейших компонентов печатной краски, количество которой в печатной краске должно быть значительно увеличено по сравнению с запариванием.

Применимость термического метода фиксации во многом зависит от свойств красителей и прежде всего от реакционной способности, которая в значительной степени определяет скорость фиксации красителей.

В табл. 78 для сравнения показано время, необходимое для максимальной фиксации ди- и моноклортриазиновых красителей в среде горячего сухого воздуха. Красители имеют одинаковую хромофорную часть и отличаются реакционной способностью.

В литературе имеются ограниченные данные по обоснованию выбора типа красителей для фиксации в среде горячего сухого воздуха на напечатанных тканях. Указывается на возможность применения проционовых, дибакроновых, левафиксовых, ремазолевых красителей. Однако следует подчеркнуть, что при использовании ремазолевых красителей на хлопчатобумажной ткани не всегда удается получить требуемую интенсивность окраски, а на вискозных штапельных тканях предпочтение следует отдавать запариванию [220]. Ограничено применение термофиксации при

Влияние реакционной способности красителя на скорость фиксации в среде сухого горячего воздуха

| Красители проционовые | Скорость фиксации при температуре воздуха, °С | | | | | | | |
|-----------------------|---|----|------------|----|------------|----|------------|----|
| | 90 | | 120 | | 140 | | 150 | |
| | время, мин | % | время, мин | % | время, мин | % | время, мин | % |
| Ярко-красный НЗВS | 60 | 78 | 10 | 81 | 5 | 80 | 3 | 85 |
| Ярко-красный 2BS | 30 | 76 | 5 | 78 | 5 | 72 | 5 | 76 |

печатании тканей из вискозного волокна цибаacroновыми красителями [202]. При термофиксации в печатную краску дополнительно вводят большое количество мочевины, способствующей набуханию, однако иногда и это не гарантирует получения хороших результатов.

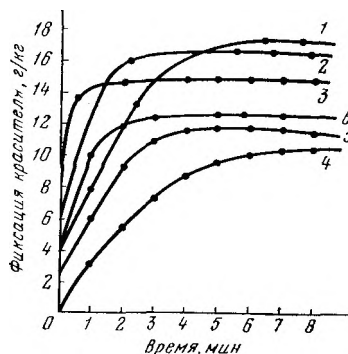


Рис. 76. Кинетика фиксации остазинового ярко-красного НЗВ при печатании тканей из целлюлозных волокон в термическом методе:

1, 2, 3 — хлопчатобумажная ткань; 4, 5, 6 — вискозная штапельная ткань при температуре соответственно 130, 150, 170° С

В случае монохлортриазиновых красителей в качестве щелочных агентов рекомендуется использовать карбонат или бикарбонат натрия. Предпочтение следует отдать бикарбонату натрия, который во время термофиксации переходит в карбонат, за счет чего постепенно нарастает рН, замедляется гидролиз активного красителя на стадии фиксации. Возможно применение в качестве щелочного агента смеси K_2CO_3 и небольшого количества $NaOH$ [219].

Фиксацию монохлортриазиновых проционовых и цибаacroновых красителей рекомендуется проводить, используя в качестве щелочного агента $NaHCO_3$ в течение 5 мин при температуре 140—150° С.

Данные, приведенные в работе [221], свидетельствуют о том, что по мере повышения температуры со 130 до 170° С значительно увеличивается скорость достижения величин максимальной степени фиксации. На рис. 76 приведены кинетические кривые фиксации остазина ярко-красного НЗВ при печатании тканей из целлюлозных волокон при температурах воздуха в термофиксационной камере соответственно 130, 150, 170° С; начальные участки кинетических кривых поднимаются тем круче, чем выше температура в термофиксационной камере.

С повышением температуры от 130 до 170° С время термообработки сокращается с 4—6 мин до 4—6 с. Полученные кинетические кривые послужили основанием для расчета скоростей реакции взаимодействия целлюлозы с активным красителем. Из полученных результатов следует, что скорость реакции зависит от температуры термообработки и природы целлюлозного волокна. С повышением температуры от 130 до 170° С скорость фиксации активных красителей целлюлозным волокном увеличивается в 4,1—4,3 раза [221].

Степень фиксации активных красителей с невысокой реакционной способностью может быть повышена путем введения в печатную краску катализаторов третичных аминов. В работе [213] используется для этой цели катализатор третичный амин диазобисциклооктан.

Фирма Sandoz рекомендует использовать в методах печати термической фиксацией дримареновые красители марки R и FCP, содержащие фторхлорпиримидиновый активный центр и обладающие сравнительно высокой реакционной способностью. Оптимальное условие фиксации этих красителей: при температуре 140—150° С — 2 мин; при температуре 170—180° С — 1 мин. Эти же красители по данным [212] пригодны для фиксации в условиях сушки (140° С — 2 мин).

Систематические исследования возможности фиксации активных монохлортриазиновых красителей в среде сухого горячего воздуха проведены в работах [214—217]. Определялось влияние технологических параметров процесса (время, температура) и состава печатной краски (концентрация красителя, мочевины, природа щелочного агента) на степень фиксации красителей волокном с целью оптимизации процесса фиксации [33]. Оптимизация процесса фиксации проводилась методом рототабельного планирования второго порядка. В результате статистического анализа полученных результатов был сделан вывод о том, что в термическом способе фиксации монохлортриазиновых красителей наибольшее влияние на степень ковалентной фиксации оказывает концентрация красителя и мочевины в печатной краске, менее важную роль играет температура фиксации (при 150—180° С) и еще менее значима продолжительность термообработки (65—135 с). Уже за 65 с при температуре 150—180° С и содержании мочевины 225 г/кг удалось на использованных красителях получить степень фиксации 90%.

Изучалось влияние щелочных агентов (карбонат, бикарбонат натрия) на фиксацию красителей в среде горячего воздуха. Показано, что использование в термофиксационном методе NaHCO_3 вместо Na_2CO_3 резко снижает степень фиксации красителя [33]. Подобный факт объясняется тем, что в условиях термического метода, когда вода в системе отсутствует, переход бикарбоната в карбонат затруднен, и щелочность, необходимая для фиксации красителя, не создается.

Влияние концентрации мочевины и условий термической обработки на фиксацию проционового ярко-красного НЗВ красителя (50 г/кг)

| Концентрация мочевины, г/кг | Время термофиксаций, с | Температура фиксации, °С | Степень фиксации, % |
|-----------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|
| 225 | 135 | 180 | 94,9 |
| 225 | 135 | 150 | 89,3 |
| 225 | 65 | 180 | 95,1 |
| 225 | 65 | 150 | 87,3 |
| 75 | 135 | 180 | 58,0 |
| 75 | 135 | 150 | 55,1 |
| 75 | 65 | 180 | 65,6 |
| 75 | 65 | 150 | 57,5 |

Большую роль в термическом способе фиксации играет концентрация мочевины в печатной краске. Особенно велика роль мочевины при высокой концентрации красителя в печатной краске.

При концентрации красителя 50 г/кг уменьшение количества мочевины в печатной краске с 225 до 75 г/кг приводит к значительному снижению степени фиксации (табл. 79).

В термофиксационном методе мочевина оказывает влияние не только на конечный результат, но и на кинетику фиксации красителя. Расплавляясь, мочевина создает среду для диффузии красителя в волокно.

Без добавления мочевины диффузия красителей в термическом методе затруднена, и степень фиксации красителя без введения мочевины значительно ниже, чем при добавлении (рис. 77).

Влияние мочевины в термическом методе существенно отличается от ее влияния при запаривании (рис. 78). Значительное увеличение концентрации мочевины в печатной краске при термофиксации нецелесообразно [269].

Фиксация в среде насыщенного пара *. В настоящее время на отечественных отделочных фабриках наиболее широко применяют фиксацию активных красителей в среде насыщенного пара на восстановительных зрельниках. Время фиксации в зависимости от свойств красителей колеблется от 9 до 15 мин. По этому способу можно фиксировать очень широкий ассортимент активных красителей, при этом степень фиксации колеблется в пределах 60—80%. Большая доля красителя в условиях запаривания гидролизует, поскольку условия для гидролиза благоприятные (высокая влажность и температура).

* Фиксация активных красителей в среде насыщенного пара является традиционным методом, достаточно подробно освещенным в литературе, поэтому в данной монографии этот метод излагается схематично, без подробностей.

Основными факторами, определяющими результаты фиксации красителей в среде насыщенного пара, являются свойства красителей (реакционная, диффузионная, сорбционная способность), концентрация и природа щелочного агента, продолжительность фиксации, концентрации мочевины.

Обычно в качестве щелочного агента для большинства типов активных красителей в случае фиксации в среде насыщенного пара используют бикарбонат натрия. На рис. 79 показано влияние концентрации бикарбоната натрия в печатной краске на фиксацию дихлортриазинового и моноклортриазинового красителя

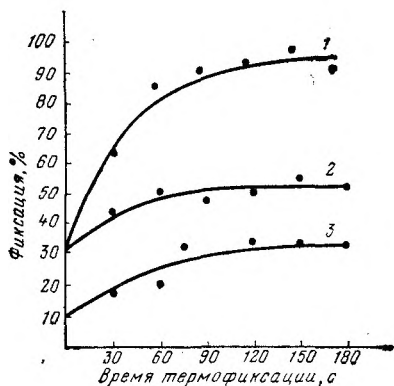


Рис. 77. Влияние мочевины на фиксацию красителя проционового ярко-красного НЗВ (130 г/кг) в среде сухого горячего воздуха (180° С):

1 — 150 г/кг мочевины; 2 — 300 г/кг; 3 — 0 г/кг

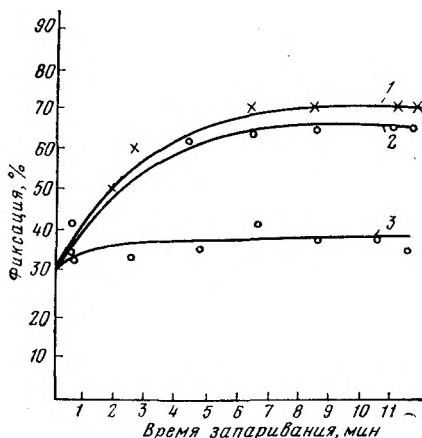


Рис. 78. Влияние мочевины на фиксацию красителя проционового ярко-красного НЗВ (50 г/кг) в среде насыщенного пара:

1 — 0 г/кг мочевины; 2 — 150 г/кг; 3 — 150 г/кг

в зависимости от концентрации красителя в печатной краске [220]. Как можно видеть, в зависимости от реакционной способности красителя влияние концентрации бикарбоната натрия проявляется по-разному. В случае дихлортриазинового красителя обнаруживается четко выраженный максимум, который сдвигается в сторону более высоких концентраций бикарбоната с повышением концентрации красителя в печатной краске. Такая зависимость обусловлена более высокой степенью гидролиза высокореакционноспособного красителя при высоких концентрациях щелочного агента. Подобная экстремальная зависимость для менее реакционноспособного моноклортриазинового красителя проявляется только при низких его концентрациях в печатной краске.

Для достижения оптимальной фиксации моноклортриазинового красителя требуется более высокая концентрация щелочи, чем для дихлортриазинового красителя.

Для выяснения механизма действия щелочных агентов при печати активными дихлортриазиновыми красителями Т. Давсон [220] произвел расчет расхода щелочи на нейтрализацию соляной кислоты, выделяющейся при реакции красителя с волокном и с водой в условиях фиксации в паровой среде, и графически выразил зависимость этой величины от концентрации красителя в печатной краске.

Для достижения оптимальной фиксации красителя необходим некоторый избыток щелочного агента сверх необходимого для нейтрализации выделяющейся соляной кислоты. Избыток щелочи

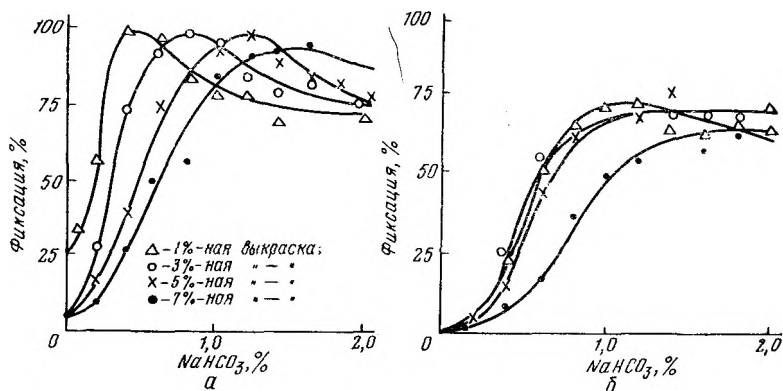


Рис. 79. Влияние концентрации NaHCO_3 в печатной краске на фиксацию проциановых красителей дихлортриазинового желтого R (а) и монохлортриазинового ярко-красного НЗВ (б) в паровом способе фиксации

необходим для ионизации гидроксильных групп целлюлозы и перевода их в более реакционноспособную нуклеофильную форму.

В случае дихлортриазиновых красителей зависимость степени фиксации красителей от щелочности среды проходит через максимум (рис. 79).

Активные красители отличаются хорошей растворимостью в воде (50—150 г/л), однако для повышения их растворимости в печатной краске на стадии ее приготовления и на стадии фиксации в паровой среде в состав печатной краски вводят мочевины, концентрация которой для галоидтриазиновых красителей колеблется от 100 до 150 г/л, для β -оксипропилсульфоновых — от 50 до 100 г/л.

Фиксация в среде перегретого пара. Фиксации активных красителей в среде перегретого пара в последнее время уделяется большое внимание [202]. Этот способ рекомендован для тканей из хлопкового, вискозного и смеси из хлопкового и полиэфирного волокон. При использовании перегретого пара достигается значительное сокращение длительности процесса за счет увеличения

теплопроводности среды и скорости диффузии красителя, повышение производительности труда и оборудования, снижение стоимости обработки (в частности, расхода пара). Преимуществом этого способа перед фиксацией в среде насыщенного пара является увеличение скорости фиксации и интенсивности окрасок, а перед фиксацией в среде горячего воздуха — более высокая степень фиксации и ровнота получаемых окрасок (особенно на вязком волокне). По мнению индийских ученых [201], более высокая степень фиксации активных красителей (на 10—15%) в среде перегретого пара по сравнению с фиксацией в среде горячего воздуха при одинаковой температуре обусловлена более высоким влагосодержанием ткани в первом случае (рис. 80). Недостатком фиксации в перегретом паре является сложность оборудования. Как видно из данных, представленных в табл. 80, скорость фиксации для цибахронового ярко-красного ВД в паровой среде при температуре 150° С не ниже, чем для горячего воздуха при температуре 170° С и выше, чем при запаривании насыщенным паром при температуре 100° С [213].

Ткань в атмосфере перегретого пара очень быстро, в течение первых секунд, нагревается до 100° С, при этом конденсируя на своей поверхности пар и увлажняясь. После испарения конденсационной влаги температура ткани повышается до температуры перегретого пара (150—180° С). Присутствующая в нанесенной на ткань печатной краске мочевина вместе с влагой, конденсирующейся на первой стадии запаривания, образует эвтектическую смесь, температура плавления которой ниже, чем самой мочевины, и краситель вместе с образующейся расплавленной смесью диффундирует вглубь волокна.

При проведении фиксации активного красителя в среде перегретого пара с температурой 150° С достаточно высокая степень фиксации достигается уже за одну минуту запаривания, и увеличение продолжительности запаривания нецелесообразно [218].

Способ высокотемпературного запаривания находит свое применение для фиксации монохлортриазиновых красителей. Условия фиксации этих красителей в перегретом паре рекомендуются

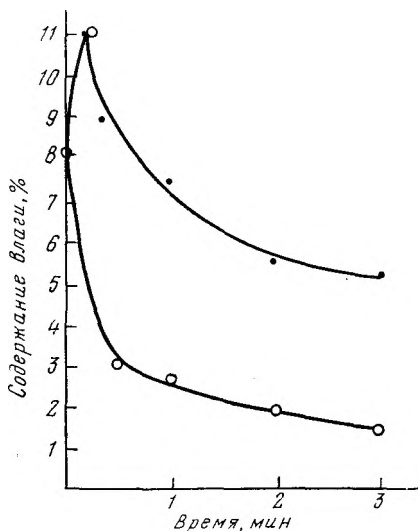


Рис. 80. Влияние природы теплоносителя (150° С) на кинетику изменения влажности ткани:

— перегретый пар; о — сухой горячий воздух

Влияние условий запаривания на фиксацию красителя на напечатанной ткани

| Среда | | Фиксация цибакронового ярко-красного ВД, % | | | |
|--------|-----------------|--|-------|-------|-------|
| Вид | Температура, °С | 15 с | 60 с | 180 с | 300 с |
| Пар | 100 | 12,09 | 24,58 | 43,00 | 54,72 |
| » | 130 | 13,66 | 47,18 | 68,30 | 70,07 |
| » | 150 | 14,36 | 58,90 | 66,39 | 68,47 |
| Воздух | 130 | 10,04 | 24,92 | 48,93 | 47,04 |
| » | 150 | 13,59 | 47,97 | 59,65 | 62,00 |

следующие [213]: на хлопковом волокне — 150° С, 30—45 с; на вискозном — 150° С, 45—60 с.

В работе [222] указывается на возможность фиксации в среде перегретого пара ремазолевых красителей с введением в печатную краску бикарбоната и фиксацией в течение 40—60 с. Отмечается, что ремазолевые красители фиксируются на хлопковом волокне при температуре пара 150° С за 1 мин, на штапельном волокне при таком времени фиксации оптимальные результаты не достигаются [222]. Так как для ремазолевых красителей перегрев пара до 150° С и выше дает лишь небольшое преимущество по сравнению с запариванием в насыщенном паре (уменьшение времени обработки с 2 до 1 мин), вряд ли целесообразно рекомендовать этот способ для фиксации ремазолевых красителей.

Как следует из обзора литературы по одностадийной печати активными красителями тканей из целлюлозных волокон, существует большое число методов фиксации красителей на ткани после печатания, главными из которых являются: запаривание насыщенным и перегретым паром, обработка горячим воздухом или термоизлучением. Каждый из этих методов требует своего аппаратного оформления, предъявляет требования к красителям и способен обеспечить достаточно высокую фиксацию красителей. В связи с этим фирмы-производители в своих проспектах обычно указывают, какие активные красители целесообразно использовать в тех или иных методах фиксации. Очень важным для практики было бы объективное систематизированное сравнение поведения широкого ассортимента активных красителей различных групп в различных условиях фиксации. К сожалению, в литературе нет подобных данных.

Двухстадийная печать

Двухстадийная печать является вторым важным направлением в технологии печатания тканей активными красителями и заключается в нанесении нейтральной печатной краски на ткань и по-

следующем ее плюсовании после сушки щелочным раствором электролита. После плюсования щелочным раствором электролита следует операция собственно фиксации, которая может осуществляться разнообразными способами (см. рис. 71, б), основным из которых является скоростное запаривание при температуре 130—140° С.

Представление о том, что одностадийная технология печати менее сложна и трудоемка, чем двухстадийная, неверно. При двухстадийном способе печати фиксация осуществляется в одной технологической цепочке с процессом промывки, и технологический процесс состоит из двух стадий: печать — сушка, фиксация — промывка. При традиционном одностадийном способе из трех: печать — сушка, фиксация, промывка.

Благодаря простоте, хорошему качеству печати и ряду преимуществ перед одностадийным способом двухстадийный способ печати нашел широкое применение за рубежом и начинает внедряться на отечественных фабриках.

При двухстадийных способах печати ввиду отсутствия щелочного реагента в печатной краске устойчивость ее при хранении неограниченна. Так же неограниченно долго может храниться напечатанная ткань перед зрением. Применение скоростных зрельников дает возможность агрегировать их с проходными промывными аппаратами, повысить производительность оборудования и сократить расход пара на 30—50% [224—227]. В двухстадийной печати в зрельник ткань попадает во влажном состоянии, поэтому степень фиксации, особенно на вязкозных штапельных тканях, как правило, повышается [224—227].

Ниже рассмотрены специфические требования, предъявляемые к загустителям, красителям, плюсовочным растворам и оборудованию двухстадийным способом печати.

Требования, предъявляемые к загустителям. Загустители, применяемые в двухстадийном способе печати, должны коагулировать под действием реагентов, содержащихся в плюсовочной ванне. Однако такая коагуляция возможна только в том случае, когда печатная краска, нанесенная на ткань, при высыхании образует эластичную капиллярную пленку, способную впитывать плюсовочный раствор. Таким образом, загуститель должен одновременно обладать способностью коагулировать и образовывать пленку, хорошей смачиваемостью, что значительно затрудняет и ограничивает выбор загустителей, пригодных для двухстадийного способа печати.

Обычно в качестве веществ, вызывающих частичную коагуляцию загустителя в набухшей пленке печатной краски при прохождении ткани через плюсовочный раствор, используют щелочь, буру и соли тяжелых металлов. Образовавшийся при этом коагулят не должен разрушаться в процессе отжима и под воздействием температуры. Это предупреждает образование належек, налипание печатной краски на валы плюсовки и растекание контуров

рисунка при тепловой обработке ткани в зрельнике. Коагулянт должен быть достаточно рыхлым, чтобы не затруднять проникание плюсовочного раствора и диффузию красителя из слоя печатной краски к поверхности волокна [230]. Коагулянты не должны быть очень плотными, поскольку это может вызвать определенные трудности, связанные с удалением пленки загустителя в процессе промывки [87].

Выбор загустителей и их комбинация для двухстадийного способа печати зависят также от вида ткани и рисунка. При печати тонких тканей и для получения четких контуров рисунка следует применять сильно коагулирующие загустки, а для печати тканей — слабо коагулирующие [228—230].

Следует отметить, однако, что загустки с высокой степенью коагуляции затрудняют проникание плюсовочного раствора в слой печатной краски, что может привести к низкой степени фиксации. Загустки с низкой степенью коагуляции не обеспечивают сохранения резких контуров напечатанного рисунка в процессе плюсования, отжима и тепловой обработки. К некоагулирующим или слабо коагулирующим загусткам относят крахмал, трагант, КМЦ, а к коагулирующим — альгинат, натрин, эфиры целлюлозы (целлозан FF и целлозан-5), тилозу и сольвитозу различных марок [230].

Выбор загустителей для двухстадийного способа печати активными красителями осложняется по сравнению с печатью кубовыми красителями еще и тем, что используемые загустители не должны химически взаимодействовать с красителем, т. е. не должны содержать группы, способные к нуклеофильным реакциям.

Таким образом, для двухстадийного способа печати следует использовать альгинат натрия, карбоксиметилловые эфиры и другие ионогенные производные целлюлозы и крахмала, продукт щелочного омыления сополимера акрилонитрила (метакрилата и итаконовой кислоты); эмульсионные и полумульсионные загустки [228—230]. В случае загустителей-полиэлектролитов, пригодных для двухстадийного способа печати, коагуляция обычно достигается в результате образования труднорастворимых солей с катионами тяжелых металлов. Считают, что при этом происходит образование поперечных солевых мостиков между соседними макромолекулами загустителя [228]. Ярко выраженной способностью коагулировать в подобных условиях обладают производные альгиновых кислот. Недостатком альгинатов является сильное пропечатывание тканей и неустойчивость к действию отжима, что снижает степень фиксации красителя. Возникающие трудности можно частично устранить применением смеси низко- и высоковязких альгинатов [225]. В этом случае готовят 2,5—3%-ные загустки, коагулирующие в присутствии щелочей и солей алюминия (сульфата, нитрата алюминия).

Добавка к альгинатной загустке тилозы Н-300, Н-4000 (гидроэтилцеллюлоза) не только значительно улучшает эластичность

получаемой пленки, но и повышает степень фиксации красителя. Но использование загустителей в таком сочетании ухудшает гриф ткани, и при работе на печатных машинах образуется пена, что связано с особенностью химической природы тилозы марки Н [224].

В качестве загустителя может применяться также загустка из тилозы МХ-300 (метилцеллюлоза), коагулирующая не только под действием соли и щелочи, но и под действием тепла при температурах выше 70° С, что значительно упрощает состав плюсовочного раствора. Однако в этом случае возникают трудности, связанные с промывкой напечатанных тканей. Так, тилоза МХ-300 легко растворяется в холодной воде и не растворяется в горячей, что осложняет процесс промывки [224].

Для этого способа печати находят применение полуэмульсионные и эмульсионные загустки типа «масло в воде», приготовленные со специально подобранными эмульгаторами и небольшим содержанием альгинатной загустки [224]. Эмульсионные загустки позволяют получать рисунки с четкими контурами и значительно более интенсивного цвета, чем при использовании одной альгинатной загустки. Эти загустки легко удаляются с ткани при промывке.

Из всего сказанного видно, что вопрос выбора загустителей для двухстадийного способа печати является очень сложным и, несмотря на большое количество проводимых исследований и рекомендаций, до конца не решенным.

Наибольшее применение, несмотря на ряд недостатков, находит альгинат различных марок [224—230]. Применение альгината натрия обусловлено еще и тем, что при работе с перегретым паром (двухстадийный запарной способ) использование других загустителей приводит к получению жесткого грифа ткани, вызванного вероятно сшивкой макромолекул загустителя продуктами распада мочевины [231].

Рекомендуемое [239] количество мочевины для двухстадийного способа печати в 2—3 раза ниже, чем в одностадийных способах. Использовать большие количества мочевины нет необходимости, так как в дальнейшем ткань подвергается тепловой обработке в зрельнике во влажном состоянии, что обеспечивает быстрое протекание процессов диффузии красителя из слоя печатной краски к поверхности волокна, затем вглубь его и фиксацию.

На практике в состав печатной краски вводят 30—50 г/кг мочевины только для обеспечения полного растворения красителя, а в случае плохо диффундирующих красителей (фталоцианиновых) — для облегчения их диффузии на стадии сушки. Для повышения скорости диффузии красителей с низкими коэффициентами диффузии при двухстадийном способе печати можно вводить в печатную краску до 100 г/кг мочевины, что замедлит сушку и увеличит время диффузии красителя.

Выбор красителей для двухстадийной печати. Основным критерием эффективности применения активных красителей является

степень фиксации, которая теоретически может достигать 100% (с учетом гидролизованной формы красителя в исходном продукте). Однако практически она колеблется в зависимости от различных факторов от 60 до 90%. Это свидетельствует о том, что эффективность использования этих красителей остается еще на низком уровне [215].

Для повышения эффективности использования красителей необходимо знать, как изменяются основные свойства красителей и волокон в специфических условиях конкретного метода фиксации.

Специфической особенностью фиксации активных красителей в двухстадийной печати являются высокие щелочность плюсовочного раствора ($\text{pH} \approx 12 \div 14$) и температура запаривания ($130\text{—}140^\circ\text{C}$). При таких жестких условиях обработки можно ожидать усиленного гидролиза красителя как на стадии плюсования, так и на стадии фиксации. В связи с этим двухстадийная печать предъявляет особое требование к красителям и прежде всего к их реакционной способности.

Отдельные работы посвящены изучению свойств активных красителей в условиях, соответствующих специфике двухстадийной печати. В работе Б. Гловера [203] рассмотрена возможность применения активных красителей широкого ряда в различных условиях фиксации и делается вывод о том, что в двухстадийной печати целесообразно использовать активные красители с высокой и средней реакционной способностью. Так, применение красителей, красящих на холоду, т. е. дихлортриазиновых (с высокой реакционной способностью) для двухстадийного способа печати, по мнению ряда авторов, трудностей не представляет, так как они могут быть зафиксированы в двухстадийной печати за 15 с запаривания даже при плюсовании раствором соды или бикарбоната. Монохлортриазиновые красители в этих условиях не фиксируются. Для их фиксации следует повышать pH плюсовочной ванны и тем самым ускорять процесс фиксации [203].

Первая попытка подойти к выбору активных красителей для всех способов печати, в том числе и двухстадийной, с точки зрения физико-химических свойств красителей была предпринята в работе [203]. Пригодность красителей для способов печати определялась по критерию, который представлял собой произведение константы скорости гидролиза красителя (характеристика реакционной способности), сродства и коэффициента диффузии.

Так, красители, рекомендуемые для двухстадийного способа печати, имеют величину произведения субстантивности на коэффициент диффузии $3,8 \cdot 10^{-6}$, а для одностадийного $0,8 \cdot 10^{-6}$. Красители, характеризующиеся значением между этими граничными величинами, не пригодны для фиксации в паровой среде при двухстадийной печати.

На рис. 81 приведена логарифмическая графическая зависимость между реакционной способностью красителя и произведением субстантивности на коэффициент диффузии.

На основании данных графика автор работы [203] предлагает следующую классификацию красителей: 1) красители, лежащие в зоне А и В, и требующие для запаривания при температуре 100°C 1—10 мин, пригодны для двухстадийной печати с фиксацией в паровой среде и в щелочном растворе; 2) красители, лежащие в зоне С, время запаривания более 2 мин, пригодны для двухстадийной печати с фиксацией только в паровой среде; 3) красители из области D, время запаривания более 5 мин, не пригодны для двухстадийного способа.

К сожалению, автор [203] не уточняет, является ли предложенная классификация универсальной для всех типов активных красителей или относится только к моноклортриазиновым.

В работах Т. П. Яковлевой и Г. Е. Кричевского [89, 140, 233, 234] проведено систематическое исследование возможности применения в двухстадийной печати широкого ряда ди- и моноклортриазиновых и β -оксиэтилсульфоновых красителей, отличающихся своей реакционной способностью и сорбционно-диффузионными свойствами, изучена роль стадии плюсования и собственно фиксации на гидролиз и ковалентное связывание красителя.

Выявлена чрезвычайно сложная зависимость между основными свойствами красителей и эффективностью их фиксации в двухстадийной печати [89].

Для исследования были выбраны восемь красителей.

Выбор активных красителей производили, исходя из следующих соображений:

- 1) красители IV—VIII рекомендуют для печатания;
- 2) красители II—VIII существенно отличаются по реакционной способности и являются по строению хромофорной части представителями двух основных групп активных красителей (азо- и антрахиноновые);
- 3) красители I и IV; II, V и VIII; III и VI подобраны таким образом, чтобы при близком строении хромофора иметь различные активные центры;

4) красители II и III; V и VI при одинаковом строении активного центра имеют небольшие различия в хромофорных системах. Такой подход при выборе красителей позволяет исследовать влияние реакционной способности и сорбционно-

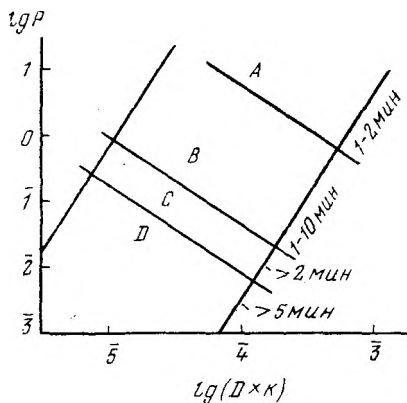


Рис. 81. Функциональная зависимость между реакционной способностью p и произведением субстантивности на коэффициент диффузии $\lg(D \times \kappa)$

диффузионных свойств красителей на их поведение в двухстадийной печати.

С целью выбора оптимального состава плюсовочного раствора были изучены [89] семь рекомендуемых в литературе составов и показано, что наилучшую фиксацию обеспечивает раствор, содержащий ($\text{pH} = 14$; $d = 1,28 \text{ г/см}^3$; $\text{NaCl} - 175 \text{ г/л}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 196 \text{ г/л}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - 65 \text{ г/л}$, NaOH (32%-ный) — 65 мл/л. Для сравнения изучали буферный раствор Рингера с добавкой NaOH до $\text{pH} = 14$.

В табл. 81 приведены кинетические характеристики гидролиза красителей *I—VIII* в плюсовочном и буферном растворе. Из данных табл. 81 следует, что скорость гидролиза всех красителей при всех температурах в плюсовочном растворе значительно (в 2—20 раз) выше, чем в буферном растворе. Такое поведение красителей обусловлено значительно большей концентрацией электролитов в плюсовочном растворе, чем в буферном, и хорошо согласуется с данными [50] по агрегации красителей в присутствии электролита. Следовательно, высокая суммарная ионная сила плюсовочного раствора резко затормаживает гидролиз красителя, что является предпосылкой для получения высокой степени фиксации красителя в двухстадийной печати.

На эффективность использования активных красителей в двухстадийной печати оказывает существенное влияние степень десорбции красителей в плюсовочный раствор. Было изучено [89] влияние состава плюсовочного раствора и его температуры на десорбцию красителей *I—VIII* с напечатанных тканей. Результаты для красителя *III* представлены в табл. 82. Результаты табл. 82 интерпретированы с точки зрения термодинамических свойств концентрированных растворов электролитов, и показано, что при концентрации электролитов, соответствующей отсутствию в растворе «свободной», не связанной в гидратную форму воды, десорбция красителя прекращается. В связи с этим становится понятной роль природы ионов, входящих в состав плюсовочных растворов, которая проявляется через их влияние на структуру воды. Термодинамический расчет энтропии плюсовочных растворов показал, что наименьшая десорбция красителя соответствует наибольшей энтропии. Показано, что на десорбцию красителей в плюсовочный раствор оказывает влияние природа электролитов, их концентрация, склонность красителей к агрегации в присутствии электролитов, температура и длительность пребывания ткани в плюсовочном растворе.

Была изучена [89] сравнительная скорость гидролиза красителей и их реакция с волокном непосредственно на ткани в условиях плюсования и при последующем запаривании. В табл. 83 приведены данные по гидролизу и фиксации красителей *I—VIII* на стадии плюсования раствором, содержащим, г/л: $\text{NaCl} - 150$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 150$; $\text{K}_2\text{CO}_3 - 50$; NaOH (32,5%-ный) — 30 мл/л, время плюсования 8 с. Как видно, температура плюсовочного раствора

**Константы скорости гидролиза псевдопервого порядка (k_r , мин⁻¹)
красителей I—VIII в буферном и плюсовочном растворах**

| Температура, °C | Время $t_{1/2}$ половинного гидролиза, мин | | Константа скорости гидролиза, k_r , мин ⁻¹ | | Ускорение реакции при повышении температуры на 10° C | |
|-----------------|--|---------------------|---|---------------------|--|---------------------|
| | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор |

Краситель I (проционовый ярко-красный МХ-2В)

| | | | | | | | |
|-----|--------|-------|---------|--------|------|------|-------|
| 20 | 0,900 | 2,700 | 0,770 | 0,257 | — | — | 3,00 |
| 30 | 0,430 | 1,550 | 1,611 | 0,447 | 2,09 | 1,74 | 3,60 |
| 40 | 0,129 | 0,430 | 5,395 | 1,161 | 3,35 | 2,60 | 4,66 |
| 50 | 0,054 | 0,297 | 12,820 | 2,328 | 2,37 | 2,01 | 5,00 |
| 60 | 0,025 | 0,160 | 28,180 | 4,315 | 2,20 | 1,85 | 6,52 |
| 70 | 0,012 | 0,094 | 56,230 | 7,413 | 2,00 | 1,72 | 7,58 |
| 80 | 0,0057 | 0,051 | 121,600 | 13,550 | 2,17 | 1,83 | 8,98 |
| 90 | 0,0031 | 0,032 | 224,900 | 21,930 | 1,85 | 1,62 | 10,25 |
| 100 | 0,0016 | 0,019 | 436,500 | 36,730 | 2,03 | 1,75 | 11,90 |
| 110 | 0,0009 | 0,012 | 794,300 | 59,570 | 1,82 | 1,62 | 18,20 |

Краситель II (проционовый синий МХ-3)

| | | | | | | | |
|-----|--------|---------|---------|---------|------|------|-------|
| 20 | 42,000 | 200,000 | 0,0165 | 0,00346 | — | — | 4,77 |
| 30 | 17,000 | 100,000 | 0,0408 | 0,00692 | 2,48 | 2,00 | 5,92 |
| 40 | 5,000 | 42,700 | 0,1380 | 0,02163 | 3,38 | 3,12 | 6,36 |
| 50 | 1,820 | 12,850 | 0,3802 | 0,05395 | 2,77 | 2,50 | 7,07 |
| 60 | 0,775 | 5,820 | 0,8913 | 0,1189 | 2,31 | 3,50 | 7,56 |
| 70 | 0,362 | 2,910 | 1,9140 | 0,2377 | 2,15 | 2,00 | 8,08 |
| 80 | 0,150 | 1,340 | 4,603 | 0,5152 | 2,40 | 2,17 | 8,98 |
| 90 | 0,078 | 0,743 | 8,9130 | 0,9333 | 1,94 | 1,81 | 9,54 |
| 100 | 0,037 | 0,376 | 18,8400 | 1,8410 | 2,12 | 2,02 | 10,00 |
| 110 | 0,019 | 0,212 | 36,3100 | 3,2730 | 1,93 | 1,78 | 11,10 |

Краситель III (активный ярко-голубой КХ)

| | | | | | | | |
|-----|--------|---------|--------|---------|------|------|------|
| 20 | 45,000 | 267,000 | 0,0154 | 0,00259 | — | — | 5,95 |
| 30 | 26,400 | 137,000 | 0,0262 | 0,00507 | 1,71 | 1,95 | 4,96 |
| 40 | 10,000 | 43,000 | 0,0693 | 0,01610 | 2,63 | 2,01 | 4,30 |
| 50 | 5,500 | 18,300 | 0,1260 | 0,0378 | 1,82 | 2,37 | 3,31 |
| 60 | 2,840 | 7,900 | 0,243 | 0,0804 | 1,93 | 2,12 | 3,03 |
| 70 | 1,660 | 4,430 | 0,416 | 0,1567 | 1,72 | 3,08 | 2,68 |
| 80 | 0,915 | 2,070 | 0,757 | 0,3250 | 1,82 | 2,08 | 2,33 |
| 90 | 0,574 | 1,150 | 1,208 | 0,5998 | 1,60 | 1,85 | 2,01 |
| 100 | 0,333 | 0,594 | 2,080 | 1,1690 | 1,73 | 1,93 | 1,78 |
| 110 | 0,210 | 0,332 | 3,289 | 2,089 | 1,58 | 1,78 | 1,57 |

Краситель IV (проционовый ярко-красный НЗВ)

| | | | | | | | |
|----|---------|---|----------|---|------|---|---|
| 20 | 355,000 | — | 0,00195 | — | — | — | — |
| 30 | 153,000 | — | 0,004519 | — | 2,32 | — | — |

| Температура, °С | Время $t_{1/2}$ половинного гидролиза, мин | | Константа скорости гидролиза, k , мин ⁻¹ | | Ускорение реакции при повышении температуры на 10° С | | |
|-----------------|--|---------------------|---|---------------------|--|---------------------|---|
| | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | |
| 40 | 35,600 | — | 0,01950 | — | 4,31 | — | — |
| 50 | 12,500 | — | 0,0555 | — | 2,85 | — | — |
| 60 | 4,600 | — | 0,1496 | — | 2,79 | — | — |
| 70 | 2,000 | — | 0,3470 | — | 2,333 | — | — |
| 80 | 0,770 | — | 0,9016 | — | 2,60 | — | — |
| 90 | 0,364 | — | 1,9050 | — | 2,11 | — | — |
| 100 | 0,162 | — | 4,266 | — | 2,24 | — | — |
| 110 | 0,078 | — | 8,913 | — | 2,09 | — | — |

Краситель V (проционовый синий НВ)

| | | | | | | | |
|-----|---------|---|----------|---|------|---|---|
| 20 | 416,000 | — | 0,001663 | — | — | — | — |
| 30 | 209,000 | — | 0,003311 | — | 1,99 | — | — |
| 40 | 62,000 | — | 0,01122 | — | 3,38 | — | — |
| 50 | 26,100 | — | 0,02649 | — | 2,36 | — | — |
| 60 | 12,000 | — | 0,05768 | — | 2,18 | — | — |
| 70 | 6,000 | — | 0,1150 | — | 1,99 | — | — |
| 80 | 2,760 | — | 0,2512 | — | 2,18 | — | — |
| 90 | 1,500 | — | 0,4620 | — | 1,85 | — | — |
| 100 | 0,776 | — | 0,891 | — | 1,93 | — | — |
| 110 | 0,422 | — | 1,641 | — | 1,84 | — | — |

Краситель VI (активный ярко-голубой КТ)

| | | | | | | | |
|----|---------|--------|--------|--------|------|---|-----|
| 20 | 404,000 | — | 0,0017 | — | — | — | — |
| 30 | — | — | — | — | — | — | — |
| 40 | — | — | — | — | — | — | — |
| 50 | — | — | — | — | — | — | — |
| 60 | — | — | — | — | — | — | — |
| 70 | 7,000 | 14,000 | 0,0900 | 0,0495 | 2,00 | — | 1,8 |
| 80 | — | — | — | — | — | — | — |
| 90 | 5,000 | — | 0,185 | — | — | — | — |

Краситель VII (ремазолевый красный В)

| | | | | | | | |
|-----|--------|---|--------|---|------|---|---|
| 20 | 24,600 | — | 0,0281 | — | — | — | — |
| 30 | — | — | — | — | — | — | — |
| 40 | 3,090 | — | 0,224 | — | — | — | — |
| 50 | 1,260 | — | 0,550 | — | 2,29 | — | — |
| 60 | 0,546 | — | 1,265 | — | 2,30 | — | — |
| 70 | 0,269 | — | 2,754 | — | 2,18 | — | — |
| 80 | 0,104 | — | 6,761 | — | 2,36 | — | — |
| 90 | 0,059 | — | 11,751 | — | 1,74 | — | — |
| 100 | 0,029 | — | 24,100 | — | 2,05 | — | — |
| 110 | 0,015 | — | 45,700 | — | 1,90 | — | — |

Краситель VIII (активный ярко-голубой 2КТ)

| | | | | | | | |
|----|---------|---|--------|---|------|---|---|
| 20 | 406,000 | — | 0,0016 | — | — | — | — |
| 30 | 210,000 | — | 0,0033 | — | 1,94 | — | — |

| Температура, °С | Время $t_{1/2}$ половинного гидролиза, мин | | Константа скорости гидролиза, k_r , мин ⁻¹ | | Ускорение реакции при повышении температуры на 10° С | | |
|-----------------|--|---------------------|---|---------------------|--|---------------------|------|
| | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | Буферный раствор | Плюсовочный раствор | |
| 40 | 68,000 | — | 0,0102 | — | 3,09 | — | — |
| 50 | 30,000 | — | 0,0231 | — | 2,26 | — | — |
| 60 | 15,000 | — | 0,0462 | — | 2,00 | — | — |
| 70 | 7,400 | 15,300 | 0,0933 | 0,0452 | 2,02 | — | 2,06 |
| 80 | 3,460 | — | 0,1995 | — | 2,14 | — | — |
| 90 | 1,950 | — | 0,3548 | — | 1,78 | — | — |
| 100 | 1,020 | — | 0,6792 | — | 1,91 | — | — |
| 110 | 0,645 | — | 1,0740 | — | 1,58 | — | — |

Т а б л и ц а 82

Влияние состава, температуры и pH плюсовочного раствора на десорбцию красителя III

| Состав и концентрация компонентов плюсовочной ванны, г/л | | | | pH раствора | Плотность, г/см ³ | Десорбция красителя, % от нанесенного при температуре 20° С и времени погружения | | Десорбция красителя, % от нанесенного при температуре 95° С и времени погружения 30 с |
|--|-----------------------|-------|----------------------------|-------------|------------------------------|--|------|---|
| Поваренная соль | Сода кальцинированная | Поташ | Едкий натр 32,5%-ный, мл/л | | | 30 с | 60 с | |
| 0 | 150 | 50 | 50 | 13,65 | 1,18 | 9,7 | 12 | 34,1 |
| 50 | 150 | 50 | 50 | 13,67 | 1,21 | 5,0 | 8,2 | 23,4 |
| 100 | 150 | 50 | 50 | 13,96 | 1,22 | 2,2 | 3,2 | 14,7 |
| 150 | 150 | 50 | 50 | 13,98 | 1,26 | 0 | 0 | 9,3 |
| 150 | 0 | 50 | 50 | 13,72 | 1,15 | 10,2 | 11,9 | 43,3 |
| 150 | 50 | 50 | 50 | 13,74 | 1,18 | 6,1 | 8,0 | 27,0 |
| 150 | 100 | 50 | 50 | 13,97 | 1,21 | 2,6 | 2,9 | 17,6 |
| 150 | 150 | 0 | 50 | 13,71 | 1,22 | 4,7 | 5,6 | 20,7 |
| 150 | 150 | 25 | 50 | 13,82 | 1,23 | 3,0 | 4,1 | 15,2 |
| 175 | 196 | 65 | 65 | 14,00 | 1,28 | 0 | 0 | 7,4 |

не оказывает влияния на гидролиз красителя и сильно влияет на фиксацию большинства красителей. Такое поведение, вероятно, обусловлено прониканием большей части красителя на стадии печатание — сушка — плюсование в структуру элементарных волокон, в связи с чем гидролиз красителя практически не идет или идет только за счет небольшой части красителя, находящегося в печатной краске на поверхности ткани. Это предположение

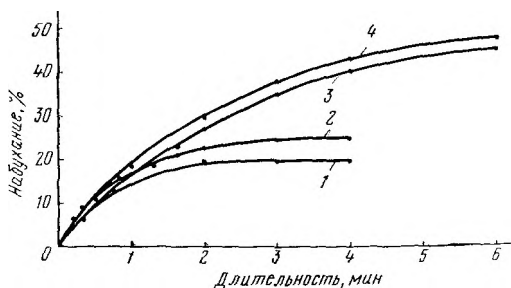
Гидролиз и фиксация активных красителей в процессе плюсования ткани (гравюра 0,25 мм)

| Краситель | Ткань | Температура плюсования, °С | Количество красителя, % | | | Коэффициент отражения ткани, % |
|-----------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|
| | | | Ковалентно-фиксированный | Гидролизованная форма | Активная форма | |
| I | Миткаль | 20 | 58,1 | 41,9 (15,2) | 0 | 13,5 |
| | | 40 | 57,7 | 42,3 (15,6) | 0 | 13,5 |
| | | 90 | 54,3 | 45,7 (19,0) | 0 | 14,0 |
| | Вискозное штапельное полотно | 20 | — | — | — | — |
| | | 40 | — | — | — | — |
| | | 90 | 56,6 | 43,4 (16,7) | 0 | 11,0 |
| II | Миткаль | 20 | 18,9 | 31,1 (9,1) | 50 | 36,2 |
| | | 40 | 30,0 | 32,0 (11,0) | 37,0 | 27,0 |
| | | 90 | 44,9 | 36,3 (14,3) | 18,8 | 21,0 |
| | Вискозное штапельное полотно | 20 | 24,0 | 32,6 (10,6) | 43,4 | 27,0 |
| | | 40 | 48,0 | 34,1 (12,1) | 17,9 | 23,0 |
| | | 90 | 52,0 | 35,2 (13,2) | 12,8 | 21,0 |
| III | Миткаль | 20 | 6,83 | 23,0 (2,0) | 70,17 | — |
| | | 40 | 13,9 | 25,3 (4,3) | 60,8 | — |
| | | 90 | 41,5 | 26,0 (5,0) | 32,5 | 19,0 |
| IV | Миткаль | 20 | 3,3 | 19,0 (9,0) | 77,7 | 49,0 |
| | | 40 | 12,0 | 19,5 (9,5) | 68,5 | 23,5 |
| | | 90 | 54,8 | 19,3 (9,3) | 25,9 | 9,0 |
| | Вискозное штапельное полотно | 20 | 8,1 | 15,0 (5,0) | 76,9 | 48,0 |
| | | 40 | 21,0 | 15,1 (5,1) | 63,9 | 18,0 |
| | | 90 | 66,5 | 15,2 (5,2) | 18,3 | 5,0 |
| | Миткаль | 20 | 0 | — | — | 82,0 |
| | | 40 | 2,0 | — | — | 73,0 |
| | | 90 | 14,4 | — | — | 27,0 |
| | Вискозное штапельное полотно | 20 | 0 | — | — | 90,5 |
| | | 40 | 3,0 | — | — | 80,0 |
| | | 90 | 19,1 | — | — | 26,0 |
| VI | Миткаль | 20 | 0 | 21,5 (16,5) | 78,5 | — |
| | | 40 | 3,0 | 22,0 (17,0) | 75,0 | — |
| | | 90 | 12,0 | 22,0 (17,0) | 66,0 | 30,0 |

| Краситель | Ткань | Температура плюс содания, °С | Количество красителя, % | | | Коэффициент отра- жения ткани, % |
|-----------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| | | | Ковалентно- фиксиро- ванный | Гидроли- зованная форма | Активный форма | |
| VI | Вязкое штапельное полотно | 20 | 0 | 20,0 (15,0) | 78,0 | — |
| | | 40 | 3,0 | 20,2 (15,2) | 77,0 | — |
| | | 90 | 15,0 | 20,8 (15,8) | 62,0 | 49,5 |
| VII | Миткаль | 20 | 70,0 | 18,0 (8,0) | 12 | 9,5 |
| | | 40 | 76,5 | 19,0 (9,0) | 4,5 | 7,5 |
| | | 90 | 78,5 | 21,0 (11,0) | 0,5 | 6,5 |
| | Вязкое штапельное полотно | 20 | — | — | — | 10 |
| | | 40 | — | — | — | 6,0 |
| | | 90 | — | — | — | 6,0 |
| | Миткаль | 20 | 6,8 | 18,5 (13,5) | 74,7 | 31,5 |
| | | 40 | 17,1 | 19,5 (14,5) | 63,4 | 23,0 |
| | | 90 | 58,7 | 19,1 (14,1) | 22,2 | 9,5 |
| VIII | Вязкое штапельное полотно | 20 | — | — | — | 21,5 |
| | | 40 | — | — | — | 16,0 |
| | | 90 | — | — | — | 8,0 |

Рис. 82. Кинетика набухания вязкой и штапельной ткани:

1 — вода; 2 — NaOH 2%-ный;
3 — NaOH — 0,55M + Na₂CO₃ —
1,885M; 4 — NaCl — 150 г/л;
Na₂CO₃ — 150 г/л; K₂CO₃ —
50 г/л; NaOH (32%-ный) —
50 мл/л



подтверждается [89] характером поперечных срезов волокон, извлеченных из напечатанных тканей на различных стадиях их обработки, а также кинетикой набухания тканей в плюсовочных растворах. На рис. 82 показана кинетика набухания вязкой штапельной ткани в щелочных растворах [89]. Результаты получены на специальном приборе, созданном на кафедре ХТВМ МТИ [278]. Как можно видеть, на набухание волокон оказывает влияние не только щелочность раствора, но и концентрация в нем электролитов.

Механическое продавливание плюсовочного раствора в толщину нитей подтверждается срезами [89], из которых следует, что на стадии плюсования краситель проникает в значительной степени в структуру нитей и волокон, и при последующей тепловой обработке эта фракция красителя начинает реагировать с волокном без предшествующей диффузии.

Анализ данных табл. 83 показывает, что на стадии плюсования на гидролиз и фиксацию красителей оказывает влияние их реакционная способность и практически не влияют сорбционно-диффузионные свойства. Это обусловлено тем, что продвижение красителя вглубь волокна на этой стадии осуществляется главным образом за счет механического продавливания плюсовочного раствора.

Данные табл. 83 представляют интерес и для двухванных непрерывных методов крашения, в которых второе плюсование проводится щелочными растворами электролита.

Если принять во внимание, что в реальных условиях двухстадийной печати плюсование продолжается не 8 с (эксперимент, табл. 83), а ~ 1 с, то согласно данным табл. 83 на стадии плюсования для большинства красителей их гидролиз и фиксация волокном практически не происходят.

В табл. 84 приведены данные по кинетике фиксации красителей *III—VIII* на стадии запаривания в зависимости от температуры запаривания и щелочности плюсовочного раствора.

Как следует из данных табл. 84, степень фиксации красителя зависит от длительности запаривания и щелочности плюсовочного раствора, но мало зависит от температуры запаривания, которая оказывает влияние на кинетику фиксации.

В табл. 85 и 86 приведены данные по гидролизу и ковалентной фиксации красителей *I—VIII* в одно- и двухстадийной печати. Как можно видеть, гидролиз красителей в двухстадийном способе печати значительно ниже, а фиксация выше, чем в одностадийном способе печати. Это обусловлено более благоприятными условиями основной реакции красителя с волокном в двухстадийной печати, поскольку стадия плюсования способствует прониканию основной части красителя в элементарные волокна.

В работе [89] на основании выявленных кинетических закономерностей фиксации активных красителей в двухстадийной печати методом математического планирования эксперимента выбран оптимальный режим фиксации и рецептура проявительного раствора (табл. 87) для широкого ряда активных красителей.

Производственные испытания [234] на широком ассортименте активных красителей с использованием зрельника для двухстадийной печати ЗМП подтвердили целесообразность данного режима.

Плюсовочные растворы. Во всех двухстадийных способах печати в состав плюсовочных растворов могут входить одни и те же компоненты. Концентрация их может существенно изменяться

Кинетика фиксации активных красителей на тканях хлопчатобумажных и из вискозного штапельного волокна

| Температура запаривания, °С | Концентра- ция щелочи в плетовоч- ной ванне, мл/л | Длитель- ность запаривания, с | Фиксация красителей, % | | | | | |
|-----------------------------------|---|----------------------------------|------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | III | IV | VI | VIII | VII | |
| Хлопчатобумажная ткань | | | | | | | | |
| 115 | 25 | 15 | 30,3 | 30,7 | 21,8 | 60,4 | 67,4 | |
| | | 40 | 34,2 | 48,0 | 37,7 | 60,4 | 65,9 | |
| | | 60 | 34,2 | 54,5 | 40,6 | 57,5 | 64,0 | |
| | 50 | 15 | 36,9 | 50,7 | 43,5 | 57,6 | 70,8 | |
| | | 40 | 43,3 (6,0) | 66,0 (5,0) | 58,0 (10,0) | 60,6 (5,0) | 74,2 (14,5) | |
| | | 60 | 45,1 | 68,4 | 65,4 | 54,5 | 70,8 | |
| | 65 | 15 | 31,5 | 55,6 | 46,4 | 51,5 | 72,5 | |
| | | 40 | 33,9 | 65,8 | 58,0 | 51,5 | 70,8 | |
| | | 60 | 33,9 | 69,8 | 58,0 | 42,4 | 65,8 | |
| | 25 | 15 | 30,6 | 30,1 | 20,3 | 60,4 | 66,5 | |
| | | 40 | 35,3 | 50,0 | 39,2 | 60,4 | 64,0 | |
| | | 60 | 36,0 | 57,0 | 50,8 | 57,5 | 67,4 | |
| 130 | 50 | 15 | 36,3 | 50,6 | 43,5 | 60,6 | 74,2 | |
| | | 40 | 43,9 (6,0) | 63,3 (5,0) | 55,1 (10,0) | 60,6 (5,0) | 74,2 (14,5) | |
| | | 60 | 48,4 | 64,7 | 65,4 | 54,5 | 69,2 | |
| | 65 | 15 | 33,9 | 59,6 | 48,0 | 54,5 | 70,5 | |
| | | 40 | 37,2 | 69,8 | 58,0 | 48,5 | 67,4 | |
| | | 60 | 41,8 | 67,1 | 62,4 | 36,5 | 64,2 | |
| | 25 | 15 | 28,5 | 31,7 | 20,3 | 54,5 | 65,9 | |
| | | 40 | 31,2 | 50,6 | 50,8 | 54,5 | 64,0 | |
| | | 60 | 33,9 | 58,3 | 53,8 | 54,5 | 63,0 | |
| | 145 | 50 | 15 | 42,1 | 50,6 | 43,5 | 60,6 | 72,2 |
| | | | 40 | 44,5 (6,0) | 63,3 (5,0) | 60,8 (10,0) | 57,5 (5,0) | 74,2 (14,5) |
| | | | 60 | 48,2 | 64,7 | 66,6 | 54,5 | 65,9 |
| 25 | | 15 | 33,6 | 67,1 | 48,0 | 51,5 | 68,8 | |
| | | 40 | 40,3 | 62,1 | 56,6 | 45,4 | 65,8 | |
| | | 60 | 43,9 | 60,8 | 60,9 | 34,0 | 62,0 | |

Ткань из вискозного штапельного волокна

| | | | | | | | |
|-----|----|----|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 115 | 25 | 15 | 42,4 | 50,3 | 51,5 | 81,6 | 75,1 |
| | | 40 | 43,2 | 67,4 | 73,0 | 84,6 | 72,6 |
| | | 60 | 44,0 | 77,2 | 79,7 | 85,6 | 62,6 |
| | 50 | 15 | 51,5 | 68,5 | 68,5 | 85,9 | 67,6 |
| | | 40 | 51,7 (3,0) | 82,2 (2,0) | 78,6 (5,0) | 89,0 (0,0) | 72,6 (10,0) |
| | | 60 | 54,4 | 84,5 | 82,7 | 92,6 | 65,0 |
| | 65 | 15 | 43,0 | 78,5 | 67,4 | 89,0 | 70,0 |
| | | 40 | 49,0 | 77,2 | 74,3 | 83,8 | 65,0 |
| | | 60 | 49,5 | 75,0 | 70,2 | 85,6 | 55,0 |
| | 25 | 15 | 38,3 | 46,5 | 46,4 | 82,5 | 72,6 |
| | | 40 | 39,5 | 64,0 | 21,5 | 85,6 | 76,0 |
| | | 60 | 46,4 | 75,0 | 79,7 | 85,6 | 65,6 |
| 145 | 25 | 15 | 48,4 | 67,4 | 70,2 | 84,0 | 72,6 |

| Температура запаривания, °C | Концентрация щелочи в плюсовочной ванне, мл/л | Длительность запаривания, с | Фиксация красителей, % | | | | |
|-----------------------------|---|-----------------------------|------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| | | | III | IV | VI | VIII | VII |
| 130 | 50 | 40 | 48,4 (3,0) | 76,0 (2,0) | 82,7 (5,0) | 92,0 (0,0) | 72,6 (10,0) |
| | | 60 | 55,5 | 78,5 | 82,7 | 89,0 | 70,0 |
| | | 15 | 45,1 | 78,5 | 74,3 | 89,0 | 65,0 |
| | 65 | 40 | 47,2 | 77,2 | 71,5 | 89,0 | 62,6 |
| | | 60 | 53,2 | 76,0 | 71,5 | 82,5 | 54,0 |
| | | 15 | 42,6 | 45,0 | 43,5 | 85,6 | 64,6 |
| | 25 | 40 | 45,7 | 64,0 | 77,0 | 86,0 | 67,6 |
| | | 60 | 44,4 | 72,4 | 79,7 | 82,5 | 70,0 |
| | | 15 | 46,4 | 63,6 | 70,2 | 92,0 | 70,0 |
| | 145 | 40 | 55,0 (3,0) | 68,5 (2,0) | 76,0 (5,0) | 89,0 (0,0) | 70,0 (10,0) |
| | | 60 | 48,6 | 70,2 | 74,3 | 84,0 | 65,0 |
| | | 15 | 46,4 | 77,2 | 66,6 | 89,0 | 65,0 |
| | 65 | 40 | 51,8 | 77,2 | 70,2 | 87,0 | 62,6 |
| | | 60 | 52,0 | 76,0 | 74,3 | 83,8 | 54,0 |

Примечание. В скобках указано количество красителя, гидролизованного в процессе запаривания.

Таблица 85

Фиксация и гидролиз активных красителей в двухстадийном способе печати

| Краситель | Количество гидролизованной формы в исходном красителе, % | Фиксация, %, на х/б ткани при $t = 145^\circ\text{C}$; $\tau = 40\text{ с}$; $C_{\text{NaOH}} = 50\text{ мл/л}$ с глубиной гравюры | | Максимальная фиксация, %, на х/б ткани с глубиной гравюры 0,25 мм | Фиксация, %, на ткани из вискозного штапеля при $t = 145^\circ\text{C}$; $\tau = 40\text{ с}$; $C_{\text{NaOH}} = 50\text{ мл/л}$ с глубиной гравюры 0,25 мм | Максимальная фиксация, %, на ткани из вискозного штапеля с глубиной гравюры 0,25 мм | Количество гидролизованного в процессе обработки красителя при максимальной фиксации на ткани | |
|-----------|--|--|---------|---|--|---|---|----------------------|
| | | 0,25 мм | 0,15 мм | | | | хлопчатобумажной | вискозной штапельной |
| I | 26,7 | 37,8 | — | — | 43,5 | — | — | — |
| II | 22,0 | 50,7 | 60,5 | — | 58,5 | — | — | — |
| III | 21,0 | 44,5 | 73,0 | 59,8 | 55,0 | 65,0 | 6 | 3 |
| IV | 9,5 | 63,3 | 78,0 | 69,8 | 68,5 | 85,5 | 5 | 2 |
| V | 5,0 | 61,6 | 66,7 | — | 62,8 | — | — | — |
| VI | 5,0 | 60,8 | 76,0 | 74,2 | 76,0 | 82,7 | 10 | 5 |
| VII | 10,0 | 74,2 | — | 75,0 | 89,0 | 90,6 | 5 | 0 |
| VIII | 5,0 | 57,5 | — | 60,6 | 70,0 | 76,5 | 14,5 | 10 |

Фиксация и гидролиз активных красителей в одностадийном способе печати
($T = 102^{\circ}\text{C}$, $\tau = 12$ мин)

| Краситель | Количество гидролизованной формы в исходном красителе, % | Количество гидролизованного красителя в процессе обработки, % | | Ковалентная фиксация, %, на гравюре 0,25 мм | |
|-----------|--|---|------------------------------|---|------------------------------|
| | | Хлопок | Вискозное штапельное волокно | хлопок | вискозное штапельное волокно |
| I | 26,7 | 37,5 | 20,2 | 20,0 | 24,0 |
| II | 22,0 | 27,4 | 19,0 | 51,0 | 60,0 |
| III | 21,0 | 20,8 | 18,6 | 58,2 | 60,6 |
| IV | 9,5 | 17,5 | 11,9 | 70,0 | 78,1 |
| V | 5,0 | — | — | 66,0 | 75,0 |
| VI | 5,0 | 26,3 | 23,5 | 68,7 | 71,5 |
| VII | 10,0 | 24,6 | — | 60,4 | 72,3 |
| VIII | 5,0 | 41,0 | — | 51,0 | 54,0 |

Т а б л и ц а 87

Оптимальный режим обработки и концентрации едкого натра в плюсовочном растворе при двухстадийном методе печатания

| Условия фиксации | Ткань | |
|--------------------------------------|------------------|----------------------|
| | хлопчатобумажная | вискозная штапельная |
| Температура пара, $^{\circ}\text{C}$ | 140—145 | 120—130 |
| Длительность тепловой обработки, с | 40—50 | 50—60 |
| Концентрация 32,5%-ного NaOH, г/л | 50 | 50 |

при переходе от одного способа фиксации к другому. Особенно это касается концентрации едкого натра, от которой зависит скорость реакции красителя с волокном, а следовательно, и скорость фиксации. Таким образом, для разных методов фиксации концентрация едкого натра должна быть различной.

В работе [224] показано влияние концентрации едкого натра и продолжительности запаривания на фиксацию трех ремазолевых красителей, относящихся соответственно к азо-, фталоцианиновым и антрахиноновым группам красителей. При малой концентрации щелочи требуется продолжительное запаривание для достижения высокого процента фиксации. В то же время продолжительное запаривание при высокой концентрации щелочи приводит к уменьшению ковалентно-фиксированного красителя на волокно. Частично это объясняется гидролизом связи краситель—волокно, частично разрушением красителя по азогруппе. Таким образом, при выборе концентрации щелочи следует учитывать

продолжительность запаривания. Например, одинаковую фиксацию красителя можно получить при запаривании в течение 7,5 с после плюсования раствором 32,5%-ной щелочи в количестве 75 мл/л, или при запаривании в течение 15 с после плюсования раствором в количестве 50 мл/л, или при запаривании в течение 60 с после плюсования раствором, содержащим 12,5 мл/л едкого натрия.

Как указывалось выше, разные загустители коагулируют под действием различных веществ. В связи с этим плюсовочные растворы, применяемые в двухстадийных способах печати, во-первых, должны вызывать коагуляцию загустителя, во-вторых, обеспечивать резкие контуры напечатанного рисунка и, в-третьих, препятствовать десорбции красителя с напечатанных мест в плюсовочную ванну. Для сохранения резкости контуров печати и предотвращения десорбции в плюсовочную ванну рекомендуется вводить электролиты [224].

Как правило, в состав плюсовочного раствора входят электролит и щелочь. Выбором вида и количества щелочи можно контролировать скорость фиксации, а следовательно, и скорость обработки. На десорбцию же красителя в плюсовочную ванну электролит оказывает большее влияние, чем щелочь.

Проведенными исследованиями [224] было установлено, что при высокой концентрации ионов калия в плюсовочном растворе опасность смазывания контуров рисунка в зрельнике значительно ниже, чем в случае применения только хлористого и едкого натра. В то же время в случае применения солей калия следует учитывать их меньшую растворимость. Большую роль при этом играет растворимость не только добавленных солей, но и образующихся при смешивании. Например, при введении в плюсовочную ванну поташа и сульфата натрия образуется сульфат калия, обладающий меньшей растворимостью, чем первоначально вводимые соли.

Не менее важным фактором, влияющим на качество печати, является не только состав плюсовочного раствора, но и его плотность. Так, разбавление плюсовочного раствора с плотностью $d = 1,241$ до $d = 1,116$ приводит к потере резкости контуров и более низкой степени фиксации [89].

Для сильно пропечатанных тканей рекомендуется повышать плотность плюсовочного раствора [224–227].

В тех случаях, когда плюсовка дает недостаточно сильный отжим, следует для достижения четких контуров рисунка применять растворы с увеличенным количеством хлористого натрия или заменять 50 г/л соды 50 г/л поташа.

Двухстадийный плюсовочно-накатный способ печати позволяет закреплять активные красители на волокне без дополнительной тепловой обработки напечатанной ткани и заключается в фиксации путем длительного выдерживания оплюсованной ткани при комнатной температуре в тележке или в ролике в течение несколь-

ких часов. Фиксация красителя происходит при комнатной температуре по непрерывной схеме.

Способ состоит из трех операций: плюсования, фиксации и промывки. Способ с фиксацией в ролике наиболее предпочтителен, если промывка ткани осуществляется на том же самом ролике. Однако при таком способе удалить щелочь из внутренних слоев ролика труднее, чем при промывке врасправку на проходных машинах. Поэтому краситель для этого способа печати должен выбираться не только с учетом склонности к образованию налержек, но и обладающей высокой скоростью диффузии [225].

Если фиксация осуществляется в процессе длительной лежки (10—24 ч), могут быть использованы как растворы едкого натра, так и растворы силиката натрия ($d = 1,53$). В случае фиксации при кратковременном вылеживании (3 ч) можно применять только плюсовочные растворы с увеличенным содержанием едкого натра [224—227].

Продолжительность вылеживания определяется временем, необходимым для фиксации красителя. Так, целый ряд ремазолевых красителей полностью фиксируется уже через 10 мин вылеживания [224—227]. Может применяться раствор силиката натрия ($d = 1,53$) с массовым соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ как 1 : 2,1, при этом отпадает необходимость приготовления многокомпонентного плюсовочного раствора. Недостатком этого способа фиксации является увеличение времени вылеживания до 10 ч и увеличение гидролиза дихлортриазиновых красителей. Кроме того, при использовании силиката натрия технология промывки несколько изменяется. Так, уже в первой ванне промывку начинают теплой водой, а в горячие промывные ванны добавляют некоторое количество полифосфатов [224].

При работе по холодному плюсовочно-накатному способу получают более высокую, чем в других двухстадийных способах, степень фиксации красителя, лучшую яркость и чистоту цветового тона, а также четкость контуров рисунка; эффективная степень использования красителей в этом способе достигает 80—85% [224—227]. Это может быть объяснено снижением скорости и степени гидролиза при низкой температуре.

Для плюсовочно-накатного способа печати пригодна плюсовочная ванна обычного состава, применяемая при печати по двухстадийному способу с фиксацией красителя в условиях тепловой обработки.

Несмотря на обычно достигаемое хорошее качество печати при фиксации окраски по этому способу, возможно образование налержек. Они предопределяются природой самого красителя и составом плюсовочной ванны. Так, в плюсовочном растворе с малым содержанием электролитов часть молекул воды не связана ни с какими ионами. При плюсовании таким раствором краситель будет растворяться в этой «свободной» воде, что при дальнейшем выдерживании ткани в ролике повлечет за собой миграцию

красителя и тем самым образование належек. Таким образом, чем больше солей будет растворено в определенном объеме плюсовочного раствора (высокая ионная сила), тем большее количество молекул воды будет связано гидратно с ионами и, следовательно, меньшее количество «свободных» молекул воды может участвовать в растворении красителя. Миграция красителя в связи с этим уменьшается и тем самым предотвращает образование належек [225]. Таким образом, наблюдается зависимость между образованием належек, гидратацией и числом растворенных ионов в растворе.

Большое влияние на качество печати оказывает не только количественный состав солей, растворенных в плюсовочной ванне, но и природа отдельных ионов [225]. Так, присутствие в растворе ионов калия снижает образование належек. Вероятно, это связано с тем, что вследствие своего большого ионного радиуса ионы калия при гидратации связывают больше молекул воды, чем, например, хлористый натрий, что и затрудняет миграцию красителей. Кроме того, ионы CO_3^{2-} или SO_4^{2-} более, чем ионы Cl^- , склонны к гидратации.

Устранить образование належек можно и увеличением количества добавляемого в плюсовочную ванну сернокислого алюминия. Увеличение его количества до 70 г/л способствует тому, что даже красители, склонные к образованию належек, дают хорошие результаты при печати по этому способу. Дальнейшее увеличение количества сернокислого алюминия до 100 г/л приводит к тому, что интенсивность належек возрастает. В этом случае сернокислый алюминий выступает уже в роли вещества, связывающего значительное количество щелочи с образованием алюмината натрия, что понижает скорость фиксации красителя [225].

Не менее важную роль для устранения образования належек играет и отжим ткани после плюсования. Так, отжим после плюсования щелочным раствором для красителей, склонных к образованию належек, должен составлять 65%, а для красителей, не проявляющих склонности к образованию належек, — 70—80% [225].

Двухстадийный запарной способ печати активными красителями в настоящее время нашел широкое применение [222—227; 231—235]. На ткань наносят нейтральную печатную краску. Ткань высушивают и подвергают плюсованию щелочным раствором с последующей кратковременной тепловой обработкой мокротканой ткани. Любое оборудование, используемое для фиксации кубовых красителей по двухстадийному способу, пригодно и для фиксации активных красителей. Длительность запаривания составляет от 10 до 30 с.

Если для закрепления кубовых красителей важнейшее значение имеет отсутствие воздуха в зрельнике, то при фиксации активных красителей это требование имеет второстепенное значение. Благодаря этому для фиксации активных красителей можно применять зрельники более простых конструкций.

Как известно, при печати кубовыми красителями вылеживание оплюсованной и запаренной ткани не рекомендуется, в то время как при печати активными красителями, особенно в случае β -оксипропионсульфоновых красителей, промывка ткани может производиться спустя некоторое время без опасности образования належек. Обычно в целях повышения производительности оборудования и осуществления непрерывного технологического процесса промывают ткани непосредственно после запаривания.

Для получения хороших результатов безразлично, какие будут использоваться щелочь и электролит. Проведенные исследования [89, 140, 224—227, 233] показали, что выбором вида и количества щелочи можно регулировать скорость фиксации красителя, а типом выбранного электролита — закрашивание белого фона. Применение двухстадийного запарного способа не только значительно сокращает время фиксации, но и позволяет получать более высокую степень фиксации и тем самым экономичнее использовать краситель, особенно при печати по ткани из вискозного штапельного волокна.

В табл. 88 для сравнения приведены данные, характеризующие фиксацию Н-проционовых красителей в одностадийном и в двухстадийном запарных способах при плюсовании раствором следующего состава (г/л): метасиликат натрия — 80, сода — 150, поташ — 50, поваренная соль — 50 [238].

Таблица 88

Фиксация красителя на волокне, %

| Краситель | Хлопок | | | | Вискозное штапельное | | | |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------|------|------|--------------------------------------|----------------------|------|------|
| | Одностадий- ный способ, 10 мин | Двухстадийный способ | | | Одностадий- ный способ, 10 мин | Двухстадийный способ | | |
| | | 17 с | 40 с | 80 с | | 17 с | 40 с | 80 с |
| Проционовый алый НР | 68 | 77 | 75 | 64 | 82 | 88 | 78 | 71,5 |
| Проционовый рубиновый НВ | 71 | 69 | 73 | 74 | 67 | 70,6 | 80,5 | 76 |
| Проционовый ярко-красный НЗВ | 74 | 48 | 61 | 65 | 71 | 58 | 63 | 72,5 |
| Проционовый ярко-голубой НGR | 67 | 44 | 70 | 64,5 | 64,5 | 44,5 | 67,5 | 67 |

Краситель, приведенный первым в табл. 88, имеет в 20 раз большую реакционную способность, чем краситель, приведенный последним [13—15]. Тем не менее в обычном одностадийном способе при фиксации за 10 мин они имеют одинаковую степень фиксации. В двухстадийном способе разница их реакционной способности особенно сильно сказывается в первые минуты запаривания.

Так, при 17 с запаривания разница фиксации составляет 23%, в то время как при 40 с фиксация приблизительно одинакова [238].

Высокая степень фиксации активных красителей, которой можно достичь за сравнительно короткое время запаривания (15—40 с), вероятно, связана с тем, что при двухстадийном способе печатания диффузия и химическая реакция красителя с волокном во время тепловой обработки в зрельнике протекает значительно быстрее, чем при одностадийном. Это объясняется, в частности, тем, что оплюсованная ткань, поступая в атмосферу горячего пара, находится в условиях, близких к условиям тепловой обработки окрашенной ткани; это обеспечивает более полную фиксацию красителя и получение на ткани насыщенных расцветок для рисунков с большими площадями покрытия.

Влажность запариваемой ткани зависит от способа нанесения на нее плюсовочного раствора, степени отжима, количества влаги, образующейся при конденсации пара в зрельнике. При большой влажности можно получить рисунки с расплывчатыми контурами, а слишком большой отжим может явиться причиной снижения фиксации красителя из-за недостатка щелочи и вызвать необратимое разрушение красителя в результате пересыхания ткани при длительном запаривании в атмосфере перегретого пара.

Оптимальной обычно считают следующую влажность ткани, вводимой в зрельник: для хлопчатобумажных — 45—65%, для вискозных штапельных — 65—80% [224, 237, 239]. Обработка перегретым паром приводит к частичной конденсации воды на поверхности ткани, и ее влажность соответственно повышается, на 15% в зависимости от массы ткани и степени отжима в плюсовке. Излишняя конденсация воды на поверхности ткани особенно опасна в начальной стадии запаривания, так как это влечет за собой растекание контуров рисунка и фиксацию красителя на этих местах, так как в этот момент краситель реакционноспособен. В связи с этим большое значение имеют температура и влажность пара в зрельнике. Так, температуру пара в зрельнике следует поддерживать выше температуры кипения плюсовочного раствора (110° С), в противном случае начинается слишком интенсивная конденсация пара на ткани и плюсовочный раствор разбавляется. Считается, что именно образование конденсата является причиной получения менее четких контуров рисунка.

Не меньшее значение для получения резких контуров печати, как указывалось ранее, имеет степень отжима, зависящая от массы ткани, и время принятия тканью температуры кипения плюсовочного раствора. Для таких тканей наиболее опасен избыток (слабый отжим) щелочного раствора, который при запаривании может привести не только к ухудшению резкости контуров рисунка, но и увеличить гидролиз красителя.

Еще одним необходимым условием получения хорошего качества печати является остаточная влажность ткани на выходе из зрельника: в процессе запаривания ткань не должна полностью

высыхать. В противном случае из-за высокой температуры ткани может иметь место уменьшение интенсивности окраски, связанное с частичным гидролизом связи краситель — волокно, разрушением красителя по азогруппе, а также изменение оттенка, вызванное отщеплением ацетильных групп в красителях, содержащих ацетиламиногруппы.

Следует отметить, что восстановительное разрушение красителей в процессе запаривания в гораздо меньшей степени проявляется на тканях из вискозного штапельного волокна, чем на хлопковых [276]. Частично это объясняет возможность применения для этого волокна более жестких условий для достижения максимальной фиксации (более высокая концентрация щелочи и более длительное время запаривания).

Двухстадийный способ печати с фиксацией ИК-лучами [237, 239] позволяет избежать образования конденсата и фиксировать краситель на всех тканях, от самых легких и до самых тяжелых, с получением хорошего качества печати и высокой степени фиксации. В связи с тем что раствор быстро нагревается до точки кипения и ткань находится в паровой среде определенной толщины, этот способ фиксации рассматривают как скоростное запаривание «в пограничном слое».

Однако нагрев ИК-лучами имеет один недостаток: еще до выхода ткани из зоны облучения ткань может высохнуть или ее температура превысит точку воспламенения. В специально спроектированном скоростном зрельнике фирмы «Хехст» для фиксации красителей ИК-лучами предусмотрено специальное устройство, не допускающее полного высыхания ткани перед выходом из зоны ИК-нагрева. Для этого над плюсовкой располагают одну или несколько камер с ИК-излучателями. В каждой последующей такой камере по отношению к предыдущей скорость движения ткани увеличивается на 20 м/мин, в результате чего время облучения составляет всего 3—6 с.

Первое поле, в котором требуется повышенный расход электроэнергии для быстрого нагрева влажной ткани, оснащают большим количеством ИК-излучателей, чем последующие зоны. Кроме того, для уменьшения энергии, поступающей от ИК-излучателей на ткань, установка снабжена специальными экранами из огнестойкого металла, перекрывающими доступ ИК-лучей на ткань.

Концентрация едкого натра в плюсовочном растворе для этого способа печати так же, как и для фиксации со скоростным запариванием, должна быть довольно высокой и составлять приблизительно 100 мл/л.

Двухстадийный способ печати с фиксацией горячим щелочным раствором («шоковый» метод) [226, 239, 243]. При фиксации по этому способу ткань после печати и сушки поступает в горячую ванну, содержащую электролит и щелочь и далее на промывку.

Для фиксации по этому способу достаточно иметь обогреваемую ванну специальной конструкции, через которую ткань могла

бы проходить широким полотном. Очень важно, чтобы путем внешнего обогрева температура фиксирующей ванны поддерживалась постоянной. Такая ванна малого объема может быть установлена непосредственно перед первой коробкой промывной машины.

Большое значение для получения хорошего качества печати при «шоковом» способе фиксации имеет плотность раствора. Разбавление раствора с плотностью 1,241 до плотности 1,116 вызывает резкое снижение степени фиксации за счет десорбции красителя в плюсовочную ванну и сильное загрязнение последней. Фиксация красителя осуществляется при температуре 95° С в течение 8—10 с. Колебание температуры от 85 до 100° С существенного влияния на изменение степени фиксации не оказывает. Не имеет большого значения в этом случае и масса обрабатываемой ткани: даже при обработке тонких тканей этот способ фиксации затруднений не вызывает.

На основании обзора многочисленных видов и способов фиксации активных красителей на напечатанных тканях из целлюлозных волокон следует признать несомненную перспективность двухстадийной технологии печатания, обеспечивающей более высокую производительность оборудования, более эффективное использование красителей и более яркие и сочные окраски на тканях. Однако практическая реализация этого вида печатания потребует переоснащения печатных цехов фабрик специальным зрельным оборудованием, создания специализированного ассортимента активных красителей для этой технологии и серьезных исследований по разработке оптимальной технологии процесса двухстадийной печати.

КРАШЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ШЕРСТИ

ТИПЫ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ КРАШЕНИЯ ШЕРСТИ

Первые активные красители, содержащие активную винилсульфоновую и монохлорацетамидную группировки (ремалановые и цибалановые, 1952—1954 г.) были предназначены для крашения и печатания изделий из белковых, прежде всего шерстяных волокон. Однако до последнего времени активные красители для крашения шерсти применяют ограниченно.

Такое положение обусловлено сравнительно невысокими требованиями к прочности окрасок на белковых волокнах и возможностью получения прочных окрасок на полиамидных волокнах с помощью красителей других классов (кислотные, металлокомплексные).

Разработанная в последние годы совершенная технология отделки шерсти с целью придания ей свойства несвойлачиваемости

с помощью сочетания обработки хлорсодержащими препаратами и полиамидными смолами (отделка «Hercosett-57») решила проблему машинной стирки изделий из шерсти и поставила задачу получения на шерсти окрасок высокой устойчивости к условиям машинной стирки. Такая задача может быть решена только за счет использования активных красителей.

Однако активные красители старого типа (ремалановые и цибаляновы) для белковых волокон и активные красители, предназначенные для целлюлозных волокон, не обеспечивали достаточно прочной и ровной окраски и высокой степени фиксации на белковых и полиамидных волокнах.

Необходимо было создать новые типы активных красителей, химическое строение которых обеспечило бы получение ровных и прочных окрасок на шерсти. В основу формирования ассортимента активных красителей для шерсти положены следующие основные принципы:

1) реакционная способность активного красителя по отношению к шерсти должна проявляться в кислой, а в не щелочной и нейтральной средах; в этом случае не происходит десорбции значительной части красителя, связанного в кислой среде с шерстью солевыми связями, как это имеет место в случае использования старого типа активных красителей для шерсти и красителей для целлюлозных волокон;

2) реакция красителя с волокном должна протекать в несколько иных условиях (температура, pH среды), чем сорбция красителя, однако разница эта не должна быть существенной;

3) реакционная способность красителя должна обеспечивать фиксацию на 90—98%;

4) незафиксированный краситель должен обладать высоким сродством к волокну, что позволит исключить тщательную промывку после фиксации;

5) связь, образующаяся между красителем и волокном, должна отличаться устойчивостью в условиях машинной стирки (70°C , $\text{pH} = 4,5 \div 7,5$).

В настоящее время ассортимент красителей, предназначенных специально для фиксации на шерсти, включает следующие основные группы, отличающиеся химизмом взаимодействия с волокном (см. табл. 1):

производные винилсульфона и β -оксиэтилсульфона (ремалановые, ремалановые прочные Е — металлокомплексные), активные для шерсти;

монохлорацетамидные (цибалоновые яркие, дрималановый шерлах);

монохлортриазиновые (цибакроновые, ксириновые);

тиосульфатоэтилсульфоамида;

α -хлоракриламидные;

акриламидные, металлокомплексные (процилановые);

α -бромакриламидные (ланазолевые);

сульфатоэтилсульфонакриламидные, ланафиксовые; монохлордифторпиримидиновые (верофиксовые, реактолановые, дриалановые);

метилтауриноэтилсульфоновые (хосталановые).

В литературе нет данных по сравнительной оценке активных красителей различных групп с точки зрения их применимости для крашения и печатания изделий из шерсти. Большинство работ, выполненных сотрудниками фирм, производящих красители, касается свойств и поведения при колорировании шерсти красителями отдельных групп. Следует только выделить работы Х. Цоллингера с сотрудниками [244, 245], в которых сделана попытка оценить пригодность для крашения шерсти серии синих красителей, производных бромаминовой кислоты, отличающихся строением активного центра.

По данным [244, 245] наилучшая эффективность использования в периодическом крашении достигается с помощью красителей бромакриламидных и дифторхлорпиримидиновых. Перевод красителей типа ремазолевого из эфирной формы в винилсульфовую резко повышает эффективность его использования. Хлорирование шерсти по-разному влияет на сорбцию и фиксацию красителей. Частичное восстановление повышает степень фиксации бромакриламидного красителя.

Данные работ [244, 245] представляют ценность с точки зрения объективной оценки пригодности активных красителей различных групп для крашения шерсти, однако они выполнены для красителей одной серии (синие производные бромаминовой кислоты), и поэтому полученные в данной работе результаты не могут быть распространены на красители, имеющие хромофоры другой структуры. Чтобы сформулировать такие выводы, необходимы дополнительные исследования на широком ассортименте активных красителей с различными хромоформными системами и активными центрами применительно к процессам крашения и печатания изделий из шерсти в различных условиях фиксации.

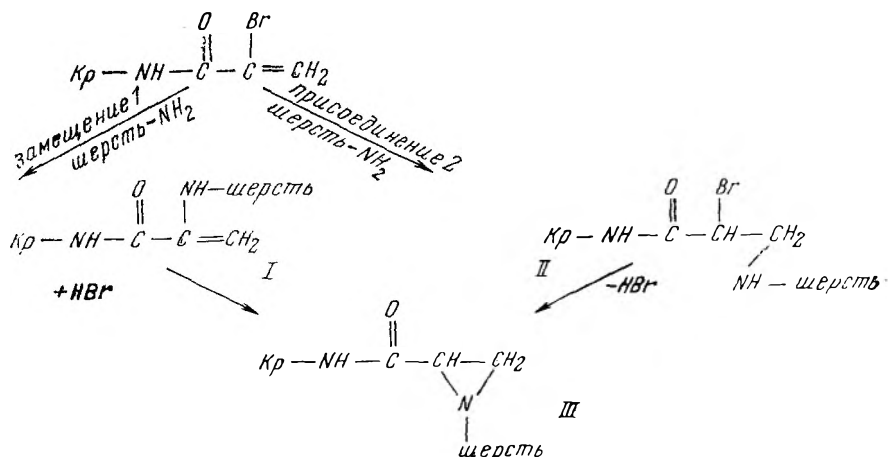
Согласно литературным данным, наиболее широкое практическое применение в крашении и печатании изделий из шерсти находят красители — производные бромакриламида, монохлордифторпиримидина и метилтауриноэтилсульфона [15, 244]. Следует остановиться подробнее на химизме их взаимодействия с шерстью.

Бромакриламидные красители [4, 164, 181, 244, 246, 250]

Активные бромакриламидные ланазолевого красители могут взаимодействовать с функциональными группами шерсти нуклеофильного характера.

Аминогруппы лизина, как ранее указывалось, являются основными активными центрами в кератине шерсти, с которыми взаимодействуют активные красители, в том числе и бромакриламидные.

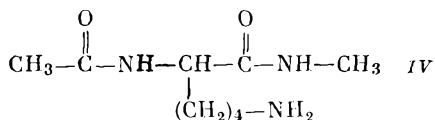
Реакция между бромакриламидным красителем и ϵ -аминогруппами лизина шерсти может быть представлена принципиально следующей схемой:



Если взаимодействие красителя с пептидом осуществляется по механизму реакции нуклеофильного замещения, то при этом отщепляется бром, и в молекуле красителя сохраняется двойная $\text{C}=\text{C}$ связь. Если же взаимодействие между красителем и шерстью протекает по механизму реакции нуклеофильного присоединения, то в реакции участвуют двойная $\text{C}=\text{C}$ связь, и бром сохраняется в молекуле красителя. В дальнейшем оба соединения могут превращаться в продукт, содержащий трехчленный азиридиновый цикл.

Детальное исследование взаимодействия бромакриламидных красителей с шерстью и ее моделями с целью выяснения химизма реакций, лежащих в основе взаимодействия красителя с волокном, проведено в работах Д. Мейзецаля [164, 249]. В красильной ванне при крашении ланазолевыми красителями обнаружен бромид-ион, количество которого соответствует степени фиксации красителя. Поэтому образование соединения II в качестве конечного продукта реакции между шерстью и активным красителем, содержащим бромакриламидную группу, исключается.

Для изучения взаимодействия ланазолевых красителей с шерстью в качестве модельного соединения был использован N- α -ацетиллизинметиламид



Было изучено [164, 249] взаимодействие указанного модельного соединения с семью ланазолевыми красителями в гомогенной водной среде.

Опыты показали [164, 249], что ланазолевые красители быстро реагируют с IV, при этом образуется продукт, который может быть хроматографическим методом отделен от исходного активного красителя и гидролизованного активного красителя. Реакция протекает строго стехиометрически, сопровождается отщеплением соответствующего количества бромид-иона и может быть представлена схемой реакции нуклеофильного замещения. Дополнительным доказательством взаимодействия ланазолевых красителей с шерстью является тот факт, что после крашения шерсти ланазолевым красителем, содержащим две реакционноспособные группы (красный G), растворимость шерсти в аммиаке (после окисления дисульфидных связей цистеина надуксусной кислотой) снижается.

В последовательных экспериментах с моделями кератина, самой шерстью и ланазолевыми красителями удалось выделить и идентифицировать методами ИК-, массоспектроскопии и ЯМР продукты реакции, содержащие азиридиновый цикл.

Оптимальные значения pH при крашении шерсти ланазолевыми красителями составляют $4,5 \div 5$, при более низких значениях получаются неровные окраски, а при более высоких — проявляются неровнота и дефекты волокна.

Было выявлено, что при температуре 80°C краситель очень быстро фиксируется на волокне и вступает с ним в химическую реакцию.

Для обеспечения ровноты крашения необходимо медленно поднимать температуру красильной ванны от 40°C до кипения (при крашении волокна — в течение 30 мин, при крашении пряжи или ткани — в течение 60 мин). Считают, что для получения пастельных тонов температуру крашения не следует поднимать выше 80°C , в то время как крашение в более глубокие оттенки лучше проводить при кипении, или, если позволяет оборудование, при $103\text{--}105^{\circ}\text{C}$. Время крашения на кипу изменяется от 30 мин для светлых тонов до 90 мин для интенсивных окрасок. При $97,2^{\circ}\text{C}$ красят в течение 45 мин для светлых тонов и 120 мин — для интенсивных оттенков.

Для повышения прочности окрасок ланазолевыми красителями рекомендуется окрашенную шерсть обработать при температуре 80°C в растворе аммиака ($\text{pH} = 8\text{--}8,5$) в течение 20 мин. При этом удаляется незафиксированный краситель.

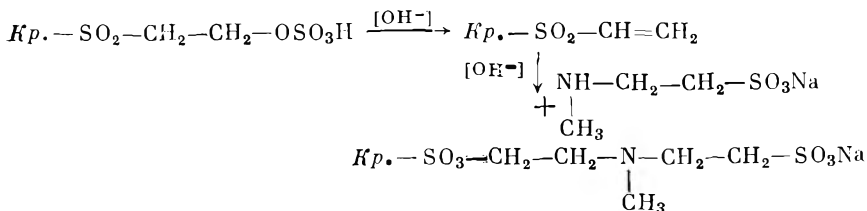
Ланазолевые красители содержат, как правило, более одной сульфогруппы, что обеспечивает их превосходную растворимость, но при этом они имеют тенденцию окрашивать более интенсивно волокна, полученные из верхушечной поврежденной части волоса. Для предотвращения этого рекомендуется использовать вспомогательное вещество Albegal B, являющееся амфолитом, т. е. проявляющим кислотные и основные свойства.

Метилтауриноэтилсульфоновые красители
[4, 100, 163, 195, 248]

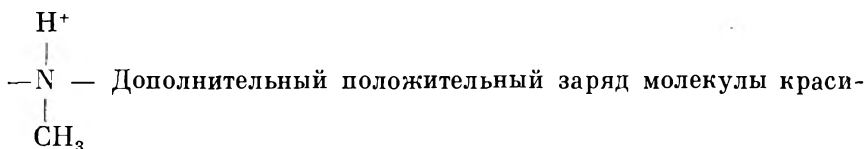
Метилтауриноэтилсульфоновые красители, выпускаемые под названием хосталановые (фирма «Хехст»), появились в результате совершенствования ассортимента активных красителей на основе активной винилсульфоновой группы. Красители с винилсульфоновой группой в явной форме и в скрытой сульфатоэтилсульфоновой форме не обеспечивают достаточно высокой степени фиксации окраски и, что еще более важно, ровной окраски на шерсти, поэтому исследователи [195] пошли по пути перевода винилсульфоновой активной группы во временно-пассивную путем ее реакции с первичными и вторичными аминами, в частности, метилтаурином.

В 1968 г. [4, 195] была предпринята первая попытка использовать для крашения шерсти активные ремазолаповые красители, содержащие реакционноспособную (сульфатоэтилсульфоновую) группу в скрытой форме. При крашении этими красителями реакционноспособная винилсульфоновая группа медленно освобождается в процессе крашения, для этого необходимо около 30 мин. На этой стадии процесса скорость сорбции красителя волокном невелика, что положительно сказывается на равномерности окраски. Однако при крашении ремазолаповыми красителями краситель сорбируется волокном преимущественно в винилсульфоновой форме и только очень незначительно в «неактивной форме». Поэтому по миграционной способности ремазолаповые красители очень незначительно отличаются от активных красителей, содержащих свободные винилсульфоновые, реакционноспособные группы. Кроме того, крашение ремазолаповыми красителями необходимо вести при значении pH, которое лежит выше изоэлектрической точки шерсти, при этом возможно повреждение шерсти. Поэтому пытались создать такой тип активных красителей, реакционная способность которых при уменьшении pH не снижается, а увеличивается. Такие красители были получены при взаимодействии винилсульфонов с первичными и вторичными аминами.

Синтез хосталановых красителей осуществляют путем взаимодействия сульфатоэтилсульфоновых красителей с метилтаурином в щелочной среде. Реакция протекает по схеме [4]



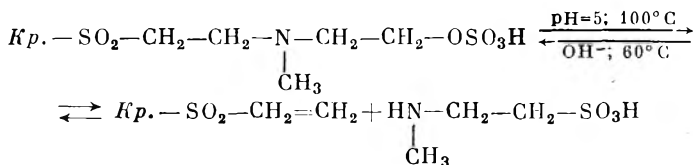
При крашении в кислой среде происходит протонирование аминогруппы красителя с образованием аммониевого соединения



теля изменяет его сорбционные свойства по отношению к шерсти. Поэтому можно ожидать увеличения реакционной способности этого типа активных красителей в кислой среде. Однако в сильно кислой среде реакционная способность красителей должна снова снижаться, так как для отщепления протона от находящегося в α -положении к SO_2 -группе атома углерода в ванне должно содержаться минимальное количество ионов OH^- .

Детальное исследование химизма превращения метилтауриноэтилсульфоновых красителей в условиях крашения шерсти проведено в работе [163].

Винилсульфоновая форма красителя образуется преимущественно при $\text{pH} = 4,5 \div 6$. Максимальное образование винилсульфоновой формы происходит при $\text{pH} = 5$. При $\text{pH} = 5$ и температуре 100°C равновесие приведенной ниже реакции сдвинуто вправо, а в щелочной среде при 60°C — влево (рис. 83).



При аналогичной обработке β -оксиэтилсульфонового ремазоланового красного R максимальное образование винилсульфоновой формы происходит при $\text{pH} = 6$.

Красители в винилсульфоновой форме, образующиеся из хосталановых красителей при температуре 100°C и $\text{pH} = 5$ или из ремазолановых красителей при температуре 100°C и $\text{pH} = 6$, реагируют с N-концевыми аминогруппами полипептидных цепей шерсти, принадлежащими семи α -аминокислотам, а также с ε -аминогруппами лизина, иминогруппами гистидина и сульфгидрильными группами цистеина. Проведенные [163] модельные опыты показали, что сульфгидрильная группа цистеина является более реакционноспособной, чем его аминогруппы.

Данные о влиянии pH на сорбцию хосталанового красного R и ремазоланового красного R (температура 100°C , 1 ч, 5%-ная выкраска) показывают, что в отличие от ремазоланового красителя на кривой, характеризующей зависимость сорбции хосталанового красителя от pH среды, имеется только один максимум при значении pH , при котором образуется реакционноспособная форма красителя. В сильно кислой среде ремазолановый краситель лучше сорбируется шерстью, чем хосталановый; это объясняется электростатическим отталкиванием положительно заряженной аммонийной

группы хосталанового красителя и положительно заряженных групп шерсти.

Следовательно, механизм крашения метилтауриноэтилсульфовыми красителями заключается в сорбции волокном красителя в «пассивной форме». Реакционноспособная группа хосталановых красителей образуется только в процессе крашения, который можно настолько замедлить, что благодаря длительной миграции красителя добиться достаточно равномерной окраски. Установлено [4], что равномерность окраски хосталановыми красителями улучшается при крашении в присутствии серной кислоты. При $\text{pH} = 2,8 \div 3,0$ только 20% красителя реагирует с шерстью

с образованием ковалентной связи, а 80% красителя связывается с функциональными группами волокна ионными связями. При увеличении pH в конце процесса крашения до 5–6 эта часть красителя также вступает в реакцию с волокном и образует с ним ковалентную связь. Таким образом, ровная окраска достигается не за счет использования вспомогательного вещества, а путем изменения pH ванны. В этом заключается, по данным работы [163], преимущество хосталановых красителей по сравнению с активными красителями других типов, которые не могут быть использованы для крашения шерсти из кислых ванн, так как они в этом случае вначале очень неравномерно сорбируются шерстью.

Для достижения оптимальной прочности окраски при крашении в темные тона хосталановыми красителями проводится заключительная обработка аммиаком. Для этого ванну охлаждают до температуры 80°C , путем добавления аммиака в течение 15 мин повышают pH до $8 \div 8,5$. При крашении хосталановыми красителями вместо аммиачной ванны для заключительной обработки окрашенной шерсти можно использовать кипящую ванну, содержащую 5% хосталановой соли К. В этой ванне окрашенную шерсть обрабатывают в течение 20 мин. При добавлении хосталановой соли К к красильной ванне ее pH повышается до 6,7 [4, 195].

В настоящее время ассортимент хосталановых красителей насчитывает 15 марок.

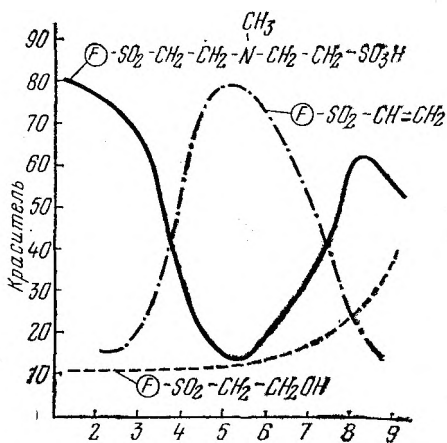


рис. 83. Влияние pH среды на переход хосталанового красителя G в винилсульфоновую и оксипропилсульфоновую форму; $T = 100^\circ \text{C}$; $t = 60$ мин

*Монохлордифторпири.мидиновые красители
[4, 100, 134, 181, 195, 244, 245, 250—253]*

Эти красители выпускаются под названием верофиксовые, реактолановые, дрималановые F.

Детальное изучение кинетики и химизма взаимодействия верофиксовых красителей с шерстью проведено в работах Д. Хильдебранда [250—253].

Для определения реакционной способности верофиксовых красителей было изучено их взаимодействие с гистидином в водном растворе при $\text{pH} = 4,5$ и температуре 80°C . Концентрация красителя составляла 2 г/л, гистидина 200 г/л. Скорость реакции красителей с сульфгидрильными группами определялась при изучении взаимодействия красителя с тиогликолевой кислотой при pH от 2 до 6.

Проведенные исследования показали [252], что реакция верофиксовых красителей с гистидином является реакцией псевдопервого порядка.

При изучении взаимодействия верофиксового оранжевого GL красителя с тиогликолевой кислотой, глицином и гистидином было установлено, что скорость взаимодействия красителя с сульфгидрильными группами тиогликолевой кислоты значительно выше, чем с амино- и иминогруппами α -аминокислот.

Результаты экспериментов [253] позволили сделать вывод, что шерсть по отношению к активным верофиксильным красителям обладает по крайней мере двумя различными уровнями реакционной способности: один уровень — для сульфгидрильных групп и другой (или два лежащих близко уровня) — для амино- и иминогрупп. Эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными для красителей других типов, изложенными выше.

Увеличение числа сульфгидрильных групп приводит к повышению количества функциональных групп шерсти, быстро реагирующих с активными красителями. При предварительных окислительных обработках шерсти или белении число сульфгидрильных групп в отдельных волокнах или по длине волокна может изменяться неодинаково, это может являться причиной получения неравномерной окраски.

Скорость сорбции верофиксовых красителей шерстью возрастает при снижении pH ванны. Обычно сорбцию проводят при pH от 3,0 до 5,5, так как при pH менее 3,0 сорбция протекает слишком быстро и образуется неравномерная окраска. При pH выше 5,5 сорбция красителей протекает очень медленно, поэтому при обычном принятом времени крашения краситель не извлекается из ванны полностью. Существенное влияние оказывает и pH красильной ванны на степень фиксации верофиксовых красителей. Уменьшение pH ниже 4,8 приводит к снижению степени фиксации верофиксовых красителей. С практической точки зрения для получения

более равномерной окраски целесообразно увеличить время, в течение которого сорбированный шерстью краситель находится на волокне в незафиксированном (ковалентной связью) состоянии. Это может быть достигнуто путем снижения pH. Крашение шерсти верофиксовыми красителями можно начинать при более низком pH, а затем, после полного извлечения красителя из ванны, поднимать pH до 4,8.

При введении в красильную ванну глауберовой соли скорость сорбции красителя снижается, однако к концу процесса, после достижения температуры кипения, количество сорбированного красителя при крашении в присутствии глауберовой соли близко к количеству красителя, сорбированного при крашении в отсутствие глауберовой соли. После непродолжительного крашения в кипящей ванне это небольшое различие исчезает.

Несколько более медленная сорбция красителя в присутствии сульфата натрия оказывает влияние на процесс фиксации, которая также протекает медленнее. Однако после обычной по продолжительности обработки в кипящей ванне достигается та же степень фиксации, что и при крашении без сульфата натрия (рис. 84). Более медленная фиксация способствует достижению равномерной окраски. Особый практический и теоретический интерес представляет

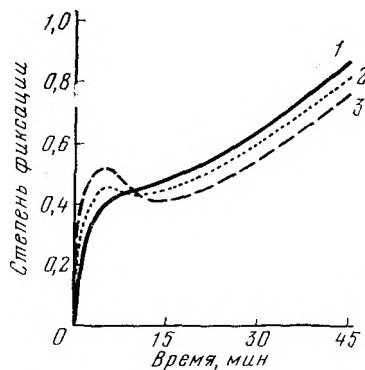


Рис. 84. Влияние добавки глауберовой соли на фиксацию шерстью красителя верофиксового красного BBL; $M = 50$; начало крашения при $T = 40^\circ \text{C}$; скорость нагрева $1,8^\circ \text{C/мин}$:

1 — без электролита; 2 — 10% электролита; 3 — 20% электролита

ход фиксации в течение первых минут после введения в ванну красителя. Эти данные приведены на рис. 85. Как видно из рис. 85, степень фиксации красителя резко возрастает в течение первых двух минут. Это явление обусловлено исключительно высокой скоростью реакции между активным красителем и сульфгидрильными группами шерсти. В присутствии глауберовой соли в этот период времени степень фиксации выше, поскольку сульфат-ион, так же как и сульфогруппа красителя, образует ионные связи с аминогруппами шерсти и не препятствует реакции между красителем и сульфгидрильными группами шерсти. После того как сульфат-ион блокирует аминогруппы шерсти, возможность взаимодействия последних с красителем (за счет образования ионных или ковалентных связей) снижается, и вследствие этого интенсифицируется взаимодействие активного красителя с сульфгидрильными группами шерсти. При увеличении количества сорбированного красителя процесс образования ионных связей между красителем и шерстью приобретает существенное значение, и степень фиксации

красителя в присутствии глауберовой соли снижается, чтобы затем в зависимости от температуры и времени вновь увеличиться.

При крашении шерсти для создания буферной системы часто используют сульфат аммония, который диссоциирует на сульфат-ион и ион аммония. Последний может превращаться в процессе крашения в аммиак, что является нежелательным, так как аммиак может вызвать аминолиз активного красителя. Хроматографическим методом было показано [253], что при взаимодействии верофиксовых красителей с сульфатом аммония, действительно, происходит аминолиз активного красителя. Необходимо, однако, отметить, что эти опыты были проведены в отсутствие шерсти, а при крашении шерсти активный краситель в первую очередь реагирует с функциональными группами волокна. Было установлено, что при крашении верофиксовыми красителями шерсти в присутствии 4% сульфата аммония (от массы шерсти) количество красителя, подвергшегося аминолизу, очень мало, поэтому степень фиксации и прочность окраски практически не ухудшаются. Аналогичные результаты были получены при крашении шерсти в присутствии ацетата аммония.

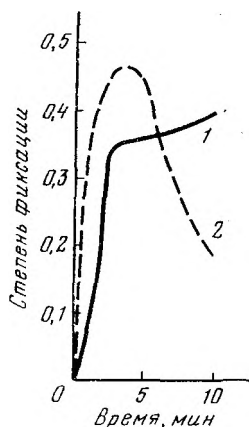


Рис. 85. Влияние добавки электролита на кинетику фиксации красителя верофиксового красного BVL шерстью на начальной стадии крашения:

1 — без электролита;
2 — 20% электролита

Многие текстильно-вспомогательные вещества, используемые при крашении шерсти, содержат радикалы алкил- или ариламинов. Соединения этого типа также могут реагировать с реакционноспособными группами верофиксовых красителей и вызывать снижение степени фиксации. Было показано [253], что степень фиксации красителя не изменяется в присутствии третичного амина (например, триэаноламина). Первичные и вторичные амины снижают степень фиксации красителя и прочность окраски, поэтому такие соединения нельзя вводить в ванну при крашении шерсти.

Верофиксовые красители не обеспечивают ровных окрасок на шерсти без применения текстильных вспомогательных веществ.

Текстильно-вспомогательное вещество Avalon RE, применяемое при крашении верофиксовыми красителями, представляет собой модифицированный амид жирной кислоты. Кислоты, щелочи и соли не оказывают на него влияния. Avalon RE обладает сродством и к шерсти, и к красителю. Скорость сорбции Avalon RE шерстью зависит от температуры. Сорбция Avalon RE шерстью (из 1%-ного раствора) при pH = 2,6 и 4,5 протекает с одинаковой скоростью. Количество Avalon RE, необходимое для получения равномерной окраски, не превышает 2% от массы окрашиваемого материала. Дальнейшее увеличение количества вводимого в кра-

сильную ванну препарата не улучшает результаты, хотя шерсть способна сорбировать значительно большее его количество. Avalon RE, сорбированный шерстью, остается на волокне и практически не вымывается из него. При этом светостойкость окраски и гриф ткани не изменяются.

Выравнивающий эффект обусловлен тем, что значительная часть вспомогательного вещества сорбируется шерстью до сорбции красителя, вследствие этого маскируется сорбционная неравномерность волокнистого материала. Avalon RE обладает сродством и к шерсти, и к красителю, поэтому, будучи сорбирован шерстью, он ускоряет сорбцию шерстью красителя, находящегося в ванне. Находящийся в ванне комплекс красителя и Avalon RE обладает большим сродством к шерсти, чем краситель. Существенное влияние на скорость сорбции и равномерность получаемой окраски оказывает время введения в красильную ванну красителя и препарата. Целесообразно вводить вспомогательное вещество в ванну после красителя, так как в этом случае достигается более медленная сорбция красителя волокном.

В присутствии Avalon RE фиксация верофиксовых красителей на шерсти вначале протекает несколько медленнее, чем в отсутствие указанного вспомогательного вещества, однако на окончательную степень фиксации красителя препарат не оказывает влияния.

Монохлортриазиновые красители

Наряду с созданием специальных групп активных красителей для шерсти были проведены работы по оптимизации режимов крашения шерсти активными красителями обычного типа, в частности галогидтриазиновыми, с целью получения ровных и прочных окрасок. Например, проблема получения ровных окрасок на шерсти активными монохлортриазиновыми цибакроновыми красителями была решена синтезом специального вспомогательного вещества неовадина AN [160, 247, 254, 255]. Неовадин AN образует комплексы с молекулами красителя, и эти комплексы в начале крашения образуют поверхностный слой на волокне, а затем, в процессе длительного кипячения, краситель диффундирует вглубь волокна и там фиксируется. Так как краситель проникает вглубь волокна равномерно через всю поверхность, то интенсивность концевой, серединной и верхушечной частей шерстяного волоса получается одинаковой, и седоватые окраски не образуются. Поверхностная ровнота окраски и глубина прокраса достигаются при использовании цибакроновых красителей совместно с препаратом неовадин AN при помощи регулирования pH ванны; затруднений при этом обычно не возникает.

В 1958 г. фирма «Циба» предложила [160, 254, 255] для крашения шерсти цибакроновыми и цибакролановыми красителями способ крашения с использованием неовадина AN. При этом способе крашение начинают при температуре 50° С в ванне, содержащей

краситель, вспомогательные вещества и кислоту (табл. 89), за 20 мин нагревают ванну до температуры 85° С, красят 30 мин при температуре 85° С, за 10 мин нагревают ванну до кипения и красят 30—60 мин в кипящей ванне. Затем обрабатывают шерсть при пониженной температуре в течение 15—30 мин, снижая рН путем добавления аммиака до 8,0, промывают теплой и холодной водой, причем в последнюю промывную ванну добавляют 1—2% муравьиной кислоты (85%).

Т а б л и ц а 89

Состав красильной ванны при использовании неовадина

| Компонент | Варианты | | | |
|---------------------------------|----------|------|-----|-----|
| | I | II | III | IV |
| Краситель | 0,1 | 1 | 2 | 5 |
| Неовадин AN или AL | 1,0 | 0,35 | 1 | 2 |
| Диспергатор СС | 0,6 | 0,35 | 0,1 | — |
| Уксусная кислота 40%-ная | 3,0 | 5,0 | 6,0 | 8,0 |
| Глауберова соль кристаллическая | 30,0 | 10,0 | — | — |
| Аммиак 25%-ный | 1,8 | 2,7 | 3,2 | 4,0 |

Использование цибакроновых красителей и неовадина не решило полностью проблему применения активных красителей для крашения шерсти, так как хотя окраски получаются яркие и ровные, но прочность их к мокрым обработкам недостаточно высокая из-за низкой степени ковалентного фиксирования красителя на волокне, особенно при крашении в темные цвета (в некоторых случаях до 40% сорбированного шерстью красителя не связано ковалентно с кератином).

Разработке и испытанию новых специальных текстильно-вспомогательных веществ при крашении с помощью активных монохлортриазиновых красителей марки ксириновые посвящено исследование [254]. Крашение (в течение 90 мин при температуре 98° С) ксириновым ярко-желтым 3G-HD в красильной ванне при $\text{pH} = 4 \div 5$ обеспечивает только 50% фиксации. Если затем с помощью специально разработанного текстильно-вспомогательного вещества ксиронфиксер W увеличить рН красильной ванны до 8,0 и красить в течение 30 мин при температуре 95° С, то количество ковалентно-связанного красителя возрастает до 80%. При $\text{pH} = 8$ десорбируется с волокна ~10% красителя, и степень ковалентной фиксации красителя резко возрастает. Указанный эффект не достигается при введении в ванну аммиака и последующем крашении при температуре 80° С. Аналогичная картина наблюдалась и при крашении другими монохлортриазиновыми красителями в присутствии специально разработанного текстильно-вспомогательного вещества. Наиболее показательные результаты были достигнуты при крашении ксириновым ярко-красным

5В-НД (до нейтрализации с волокном было ковалентно связано 25% красителя, после нейтрализации — 65%). С учетом десорбции красителя в ванну, содержащую нейтрализующее текстильно-вспомогательное вещество ксиронфиксерер W (20% красителя от извлеченного первоначально из ванны), степень ковалентной фиксации составляла 85%. При крашении ксироновым ярко-синим В-НД эти цифры составляли соответственно 55, 76 и 95%, а при 2%-ной выкраске ксироновым ярко-синим 2В-НД — 80, 90 и 97% (во время крашения при $\text{pH} = 8$ с волокна десорбируется 7% от извлеченного первоначально из ванны красителя).

Как видно из приведенных выше примеров, степень ковалентной фиксации существенно зависит от марки красителя. Для крашения по разработанному способу [254] целесообразно использовать красители с высокой реакционной и низкой сорбционной способностью. Последнее требование, бесспорное в случае активных красителей, применяющихся для крашения целлюлозных волокнистых материалов, играет существенную роль и при выборе красителей для шерсти: при высокой сорбционной способности красителя между молекулой красителя, присоединенного к шерсти ионной связью, и макромолекулой кератина образуются дополнительные достаточно прочные связи, препятствующие десорбции этого красителя при промывке. Целесообразность использования того или иного красителя зависит также от его выравнивающей способности, способности к нюансированию и особенно от способности максимально равномерно окрашивать шерсть. Указанным выше требованиям отвечают следующие марки ксироновых ярких красителей: желтый З-НД, красный В-НД и синий 2В-НД. При использовании этих трех марок красителей, которые хорошо комбинируются, можно получить на шерсти по разработанному способу крашения различные интересные оттенки с высокой прочностью окраски.

КРАШЕНИЕ ШЕРСТИ ХОЛОДНЫМ ПЛЮСОВОЧНО-НАКАТНЫМ СПОСОБОМ

В последние годы все шире начинает использоваться холодный плюсовочно-накатный способ крашения шерсти в виде ленты и ткани [181—183, 186, 262—267]. Аппаратурное и технологическое оформление этого метода крашения, как и в случае крашения тканей из целлюлозных волокон, чрезвычайно просто и заключается в плюсовании ткани или ленты из шерсти холодным раствором красителя с добавкой текстильно-вспомогательных веществ и выдерживании в течение 24—48 ч ткани, накатанной в ролик, завернутой в полиэтиленовую пленку, или ленты, уложенной в теплую.

Дополнительным преимуществом этого метода является довольно высокая степень фиксации красителя, достигающая для некоторых видов красителей 90—95%.

Однако этот метод фиксации продолжается значительное время (~48 ч), что требует выделения дополнительных площадей для роликов с тканью или тележек с шерстяной лентой.

Особую, чрезвычайно важную роль в плюсовочно-накатном холодном методе крашения шерсти играют текстильно-вспомогательные вещества и прежде всего мочевина, без которой процессы окрашивания и фиксации красителя практически не происходят.

Согласно мнению многих авторов [262—267] мочевина оказывает влияние и на шерстяное волокно, и на активные красители.

Шерстяное волокно в концентрированных растворах мочевины (300 г/л) интенсивно набухает, частично растворяется (разрыхляется) чешуйчатый слой, являющийся из-за его плотной структуры основным препятствием для диффузии красителя при низких

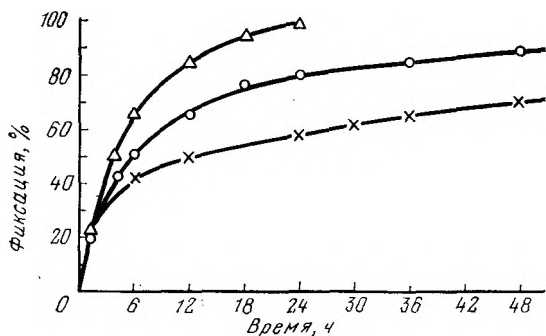


Рис. 86. Влияние концентрации мочевины на кинетику фиксации красителя проционного ярко-красного М5В шерстью в плюсовочно-накатном способе крашения:

× — без мочевины; ○ — 150 г/л мочевины; Δ — 300 г/л мочевины

температурах. Разрыхление мочевиной физической структуры чешуйчатого и коркового слоя шерсти не только увеличивает проницаемость волокна, но и повышает число активных нуклеофильных групп волокна, способных реагировать с красителем.

Одновременно мочевина диспергирует краситель, способствует его лучшему растворению, что чрезвычайно важно для крашения без нагревания и для красителей, имеющих большую склонность к агрегации. Такое действие мочевины как на волокно, так и на краситель сказывается на скорости и степени фиксации активных красителей шерстью. На рис. 86 показано влияние концентрации мочевины на кинетику фиксации дихлортриазинового проционного ярко-красного М5В [182] красителя. Как можно видеть, в отсутствие мочевины фиксация за 48 ч достигает только ~60%, а введение в плюсовочный раствор 300 г/л мочевины обеспечивает фиксацию ~100% за 24 ч.

В работах английских исследователей [181, 262, 263], выполненных по заказу Международного секретариата шерсти (IWS), была сделана попытка объективной оценки возможности использования активных красителей различных групп в холодном плюсовочно-накатном способе. На рис. 87 показана кинетика фиксации серии красных и синих красителей различного типа в плюсовочно-

накатном способе крашения шерсти. Как можно видеть, в серии красных красителей различие в поведении красителей сказывается в меньшей степени, чем в серии синих антрахиноновых красителей, реагирующих с шерстью более медленно, чем красные моноазокрасители. Согласно работам [181, 262, 263] наиболее подходящими для холодного плюсовочно-накатного метода крашения шерсти являются бромакриламидные (лоназолевые) и дихлортриазиновые красители.

Специфичность поведения дихлортриaziновых красителей в холодном плюсовочно-накатном способе крашения, по мнению [181],

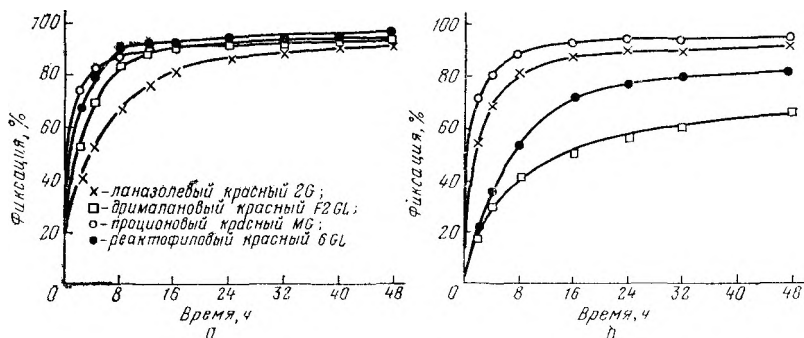


Рис. 87. Фиксация красных (а) и синих (б) активных красителей различных типов шерстью в плюсовочно-накатном способе крашения; концентрация красителя 10 г/л

заключается в участии в реакции с шерстью не только дихлортриазиновой, но и частично гидролизованной моногидроксимонохлортриазиновой формы.

Другим важным текстильно-вспомогательным веществом при крашении шерсти на холоду является бисульфит натрия, введение которого в плюсовочный раствор повышает скорость и степень фиксации активных красителей.

Бисульфит натрия используется совместно с мочевиной в традиционном методе определения растворимости шерсти для оценки степени ее повреждения. Роль бисульфита заключается в последовательном восстановительном разрушении дисульфидных химических связей между макромолекулами кератина, одновременно происходит разрыв водородных межмолекулярных связей под действием мочевины [268]. В какой-то степени, вероятно, нечто подобное происходит с волокном и в условиях холодного плюсовочно-накатного способа крашения в присутствии мочевины и бисульфита. Существенное влияние добавки бисульфита (10 г/л) натрия к концентрированному раствору мочевины (300 г/л) на набухание шерсти обнаружено в работе [265].

Переход дисульфидных связей в сульфгидрильные группы с повышенной нуклеофильностью по сравнению с амино-, имино-

и гидроксильными группами кератина резко повышает реакционную способность шерсти по отношению к активным красителям.

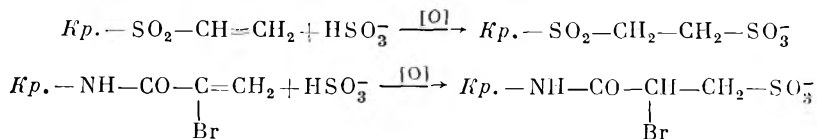
В табл. 90 показано влияние введения бисульфита натрия в плюсовочный раствор на фиксацию четырех активных красных красителей различных групп в холодном плюсовочно-накатном методе крашения.

Т а б л и ц а 90

Фиксация красителей, %

| Краситель | Концентрация красителя, г/л | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | 20 | | 50 | |
| | NaHSO ₃ 0 г/л | NaHSO ₃ 10 г/л | NaHSO ₃ 0 г/л | NaHSO ₃ 10 г/л |
| Проционовый ярко-красный 5B | 89,9 | 92,8 | 85,2 | 91,3 |
| Дрималановый красный F2GL | 79,9 | 86,6 | 62,1 | 81,4 |
| Ланазоловый красный | 88,2 | 76,4 | 83,8 | 78,4 |
| Ремазоловый ярко-красный 5B | 61,6 | 22,6 | 65,9 | 18,5 |

Как можно видеть, положительное влияние бисульфита натрия сильно проявляется в случае дихлортриазинового и дифтормонохлорпиримидинового красителей, для бромакриламидного наблюдается небольшое, а для винилсульфонового резкое снижение фиксации в присутствии бисульфита. Авторы [181] объясняют такое поведение винилсульфоновых и бромакриламидных красителей их дезактивизацией бисульфитом в присутствии кислорода по схеме



Подобные реакции не могут протекать в случае галоидгетероциклических активных красителей, что приводит к положительному влиянию бисульфита натрия на фиксацию этих красителей. По данным [181] положительное влияние бисульфита натрия в большей степени проявляется для красителей с большей молекулярной массой.

Обычно раствор для крашения по плюсовочно-накатному холодному методу содержит, кроме красителя, мочевины и бисульфита натрия, поверхностно-активное вещество слабokatионного типа, загуститель и метиловый спирт для приготовления раствора загустителя. Такая многокомпонентность плюсовочного раствора обуславливает сложность его структуры.

В работах [182, 183] делается попытка разобраться во взаимодействии компонентов красильного раствора для холодного плюсовочно-накатного способа.

Методом бумажной восходящей хроматографии было показано, что в результате взаимодействия мочевины (300 г/л) и дихлортриазиновых красителей (20 г/л) проционового красного МХ2В и бирюзового НА при температуре 25° С образуются комплексы, проявляющиеся в виде самостоятельных пятен на хроматограмме. Аналогичные результаты были получены в работе [50] для монохлортриазиновых красителей I и II (см. с. 28). Данные микроскопических исследований капель раствора [182, 183] показали, что раствор, содержащий только краситель и поверхностно-активное вещество Atehal PN-VP со слабыми катионными свойствами, имеет вид коацерватной системы: окрашенные капли комплекса красителя с препаратом перемещаются в бесцветном растворе. При введении в раствор мочевины (300 г/л) часть красителя выходит из капель коацервата, и образуется двухфазная структура внутри дисперсии. Последующая добавка загустителя к раствору вызывает диспергирование больших коацерватных капель и концентрирование красителя в каплях. При продолжительном стоянии при температуре 25° С этот раствор снова изменяется, образуется дисперсия агломератов, которые со временем выпадают в осадок. Через 2 ч в плюсовочном растворе образуется значительное количество осадка.

Изучение плюсования шерстяной ткани красильным раствором показало, что из раствора, содержащего только краситель и Atehal PN-VP, краситель выбирается очень быстро вследствие выбирания коацерватных капель. Добавка мочевины значительно снижает выбираемость красителя. Комплексная природа раствора в этом случае совершенно очевидна. Исследования [182] показали, что высококачественные окраски достигаются только в случае введения мочевины в раствор. Замена Atehal PN-VP другими неионогенными или анионоактивными смачивателями приводит к ухудшению качества окрасок и снижению фиксации красителя. Комплексная структура плюсовочного раствора в этом случае не обнаруживается. Уменьшение количества мочевины также затрудняет образование комплексов и, как следствие, ухудшает качество окрасок.

Препарат Atehal PN-VP служит для смачивания шерсти и образует комплекс с красителем и мочевиной. Загуститель (сольвитоза) способствует образованию дисперсии комплекса краситель — мочевина — Atehal PN-VP.

Большое влияние на процесс крашения оказывает концентрация мочевины [181, 182]. В зависимости от строения красителей для их дезагрегирования концентрация мочевины колеблется от 25 до 50 г/л. Концентрация мочевины должна быть увеличена с повышением концентрации красителя в растворе. Для эффективного действия мочевины как агента набухания волокон шерсти достаточна концентрация не выше 50 г/л. Комплексообразование и создание необходимой структуры плюсовочного раствора требует высоких концентраций мочевины (250—300 г/л). При

уменьшении концентрации мочевины наблюдается образование крапа даже при крашении в светлые и средние тона, где мочевина не нужна ни для дезагрегирования, ни для набухания.

С целью сокращения концентрации мочевины в плюсовочном растворе была исследована [183] возможность ее замены другими комплексообразующими агентами. В качестве таких агентов были выбраны диметилформамид и препарат Atexal FA—MYV. Было установлено [182], что диметилформамид способствует дезагрегированию красителя, но препятствует образованию комплексов с Atexal PN-VP, что ухудшает качество окрасок. Atexal PN-MYV как комплексообразующий агент ведет себя аналогично мочеvine и позволяет получать хорошие окраски при концентрации 40 г/л (вместо 300 г/л для мочевины). Но в то же время Atexal PN-MYV не обеспечивает дезагрегирования красителя и набухания волокна. Кроме того, было установлено, что применение Atexal PN-MYV вместо мочевины позволяет получать высококачественные окраски и высокую фиксацию красителя при крашении дихлортриазиновыми М-проционами, но приводит к низкой фиксации красителя при крашении менее реакционноспособными монохлортриазиновыми цибакронами и Н-проционами.

Было высказано предположение [183], что резкое снижение степени фиксации монохлортриазиновых красителей при уменьшении концентрации мочевины в плюсовочном растворе связано со свойством мочевины оказывать каталитическое действие на реакцию низкорекционноспособных активных красителей с шерстью. Однако эксперимент с монохлортриазиновым красителем проционовым ярко-красным H3BS и глицином не подтвердил этого предположения.

Причину специфического влияния мочевины на поведение монохлортриазиновых красителей в холодном плюсовочно-накатном способе крашения шерсти авторы [183] видят в отличии их химической структуры от структуры дихлортриазиновых красителей.

Согласно [183] для получения хороших результатов крашения (высокая степень фиксации, ровнота окраски) в плюсовочно-накатном способе необходимо применять растворы сложного состава, содержащие, помимо красителя, мочевины и бисульфита натрия, смесь ПАВ, повышающую стабильность плюсовочного раствора и его смачивающую способность.

Механизм взаимодействия активных красителей с шерстью в реальных условиях крашения с учетом его морфологической и физической структуры изучался в работах [256—261].

* * *

При написании данной монографии была предпринята попытка изложить физико-химические закономерности сложных явлений, лежащих в основе фиксации активных красителей, и связать их с практическими возможностями рационального применения ак-

тивных красителей, принципами управления скоростью и эффективностью использования активных красителей. Активные красители, несмотря на их молодость (20 лет с момента появления), являются одним из наиболее популярных классов красителей не только с точки зрения широты их использования в практике, но и как объект серьезных исследований со стороны химиков-синтетиков и химиков-технологов. Ни по одному классу красителей не выполнено за столь короткий срок такого количества фундаментальных исследований и практических разработок.

За это время класс активных красителей прошел два этапа развития:

появление первого поколения активных красителей, которые пытались использовать как универсальные для всех волокон и для всех методов крашения и печатания;

развитие ассортимента активных красителей и появление второго поколения активных красителей специализированного назначения применительно к свойствам волокон и условиям фиксации.

Бесспорно, в области теории и практики применения активных красителей достигнуты огромные успехи. Однако остается еще достаточно много нерешенных вопросов, из которых следует выделить основные:

1) разработка научных основ формирования ассортимента активных красителей с учетом специфических условий их фиксации и химической и физической природы колорируемого волокна;

2) разработка активных красителей третьего поколения, способных фиксироваться на всех природных и химических волокнах;

3) решение проблемы удаления незафиксированного красителя с окрашенных и напечатанных тканей;

4) разработка эффективных и доступных загустителей для печатания активными красителями;

5) разработка новых скоростных способов фиксации активных красителей с использованием современных физических методов воздействия на волокнистый материал;

6) изыскание путей активации природных и химических волокон по отношению к активным красителям;

7) повышение светостойкости окрасок, полученных с помощью активных красителей.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C — концентрация реагента (красителя)
- C_v — концентрация реагента (красителя) в волокне
- C_p — концентрация реагента (красителя) в растворе
- C^∞ — равновесная концентрация реагента
- C_v^∞ — равновесная концентрация (красителя) в волокне
- C_p^∞ — равновесная концентрация реагента (красителя) в растворе
- C_0 — начальная концентрация реагента
- C_t — текущая концентрация реагента
- $K = C_v^\infty / C_p^\infty$ — константа равновесия (субстантивность красителя)
- $C_{отн} = C_t / C^\infty$ — относительная концентрация
- κ — константа скорости химической реакции
- κ' — константа скорости реакции первого порядка
- κ'' — константа скорости реакции второго порядка
- κ_g — константа скорости гидролиза
- κ_v — константа скорости реакции с волокном
- n — порядок реакции
- D — коэффициент диффузии
- $D_{ист}$ — истинный коэффициент диффузии
- $D_{каж}$ — кажущийся коэффициент диффузии
- $V_{эф}$ — эффективный объем волокна
- M — модуль ванны
- p — пористость волокна
- b — фактор извилистости пор волокна
- $-\Delta\mu$ — сродство красителя к волокну
- $-\Delta\mu^\circ$ — стандартное сродство красителя к волокну
- R — универсальная газовая постоянная
- T — температура
- t — время
- L — эффективная глубина проникания диффундирующего реагента в субстрат
- r — радиус элементарного волокна
- S — внутренняя поверхность волокна
- Δ — вторая производная по координатам пространства
- ρ — удельная плотность волокна
- $[N]_v$ — концентрация нуклеофильных центров в волокне

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. White G. S. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1960, 76, p. 16—22.
2. Овечкис Н. С., Шаравова Н. И. Исследование цветового охвата красителей для трехцветной печати. — В сб. «Применение цветоведения в текстильной промышленности». Ч. 2, М., «Легкая индустрия», 1975. 398 с.
3. Mawson J., Ruttee I. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1962, 78, p. 162—167.
4. Eltz H. — «Textilveredl.», 1972, 7, S. 297—307.
5. Brunschweiler E. — «Melliand Textilber.», 1971, 52, S. 192—196.
6. Hensal H. — «Melliand Textilber.», 1967, 48, S. 914—920.
7. Neufang K. — «Textil-Praxis», 1966, 21, p. 675—677.
8. Griffiths J. Br. P. № 374.868.340.
9. Griffiths J., Fagbulle M., Mc. Darmaid R. — «Textilveredl.», 1972, 7, S. 867—870.
10. Griffiths J., Fagbull M., Mc. Darmaid R. Colourage, annual, 1973, 24, p. 19—22.
11. Ayangar N., Badami N., Lugade, Tilak B., Daruwalla E. Colourage, annual 1973, 24, p. 23—26.
12. Siegel E. Chimia Supplement. Synthesis and Reaction Mechanism in Colour Chemistry, 1968. 100 p.
13. Кричевский Г. Е. Активные красители. М., «Легкая индустрия», 1968. 338 с.
14. Калонтаров И. Я. Свойства и методы применения активных красителей, «Дониш», Душанбе, 1970, с. 204.
15. Beech W. Fibre Reactive Dyes. Logos Press, London, 1970. 399 p.
16. Lukos A., Ornaf W. Barwniki Reaktywn. Wydawnictwo Przemyslu Lekkiego i Spozywczego, Warsaw, 1966. 632 p.
17. The Chemistry of Syntetic Dyes. Volum VI. Reactive Dyes. Editid by Venkataraman K. Academic Press, New York, London, 1972. 463 p.
18. Rys P. Lenzingen Ber. 1972, Heft 34, folge 33, S. 23—30.
19. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967. 312 с.
20. Annen O., Routte H., Rys P., Zollinger H. — «Textilveredl.», 1972, 7, S. 528—540.
21. Dawson T., Fern A., Preston C. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1960, 76, p. 210—217.
22. Preston C., Fern A. — «Chimia», 1961, 15, p. 177—186.
23. Sumner H., Vikerstaff T. — «Melliand Textilber.», 1961, 42, S. 1161—1165.
24. Sumner H., Weston C. — «Amer. Dyest. Rep.» 1963, 52, p. 442—450.
25. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Анализ кинетических уравнений. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1970, № 1, с. 76—80.
26. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Эффективная концентрация активной формы красителей на волокне. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1970, № 2, с. 93—96.

27. Krichevskii G., Movschovich I. Bombay Technol. 1968—69, XIX, p. 6—10.
28. Krichevskii G., Movschovich I. Proceeding of a Symposium held at the Department of Chemical Technology University of Bombay, 1969, p. 43—56.
29. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Кинетика крашения активными красителями. В сб. «Труды МТИ». М., «Легкая индустрия», 1970, XII. 285 с.
30. Krichevskii G., Movschovich I. — «Text. Res. J.», 1970, 40, p. 793—802.
31. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Истинные и кажущиеся константы скорости реакции активных красителей с волокном. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1971, № 2, с. 87—91.
32. Мовшович И. М. Исследование кинетики крашения активными красителями целлюлозных волокон. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1969.
33. Кричевский Г. Е. Физико-химические основы применения активных красителей в крашении и печатании текстильных материалов. Докторская диссертация. М., МТИ, 1974.
34. Кричевский Г. Е. Исследование кинетики процесса крашения активными красителями. Труды научно-технической конференции МТИ, 1967.
35. Кричевский Г. Е., Олтаржевская Н. Д. Физико-химические основы применения активных красителей в крашении и печатании текстильных материалов. ЖВХО имени Д. И. Менделеева, 1976, XXI, с. 43—52.
36. Мельников Б. Н. Исследование в области теории интенсификации процессов крашения целлюлозных волокон. Докторская диссертация. Иваново, МХТП, 1966.
37. Мельников Б. Н., Морыганов П. В. Теория и практика интенсификации процессов крашения. М., «Легкая индустрия», 1969. 267 с.
38. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1975. 305 p. (second Edition).
39. Diffusion in Polymers. Edited by Crank J. and Park G. Academic Press, London, New York, 1968. 372 p.
40. Mc. Gregor R. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1966, 82, p. 450—459.
41. Mc. Gregor R. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1967, 83, p. 477—480.
42. Mc. Gregor R., Peters R. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1965, 81, p. 393—401.
43. Mc. Gregor R., Peters R., Varol K. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1970, 86, p. 437; 442—445.
44. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959, 513 с.
45. Vickerstaff T. — «Melliand Textilber.», 1958, 39, S. 765—771.
46. Vickerstaff T. — «Melliand Textilber.», 1958, 39, S. 905—914.
47. Vickerstaff T. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1957, 73, p. 237—247.
48. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Диффузионные свойства активных красителей. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1969, № 3, с. 88—91.
49. Балашова Т. Д. Исследование процесса промывки тканей окрашенных активными красителями. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1963.
50. Куликова М. А. Исследование зависимости между состоянием активных красителей в растворе и кинетикой фиксации активных красителей целлюлозными волокнами. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1975.
51. Ковалева Л. Ф. Исследование закономерностей десорбции активных красителей с целлюлозных волокон. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1977.
52. Capponi M., Senn R. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1966, 82, p. 8—13.
53. Capponi M., Senn R. Chimia, 1963, 19, S. 271—285.
54. Marshall W. — «Textilveredl.», 1969, 4, S. 679—690.
55. Sumner H., Taylor B. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1967, 83, p. 445—450.

56. Rys P., Zollinger H. — «Helv.», 1966, 49, S. 1406—1407.
57. Sumner H. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1960, 76, 672—678.
58. Садов Ф. И., Балашова Т. Д. Влияние вспомогательных веществ на процесс десорбции гидролизованных активных красителей с окрашенных целлюлозных тканей. — «Текстильная промышленность», 1964, № 2, с. 58—61, и № 4, с. 61—63.
59. Hildebrand D. — «Melliand Textilber.», 1968, 49, S. 67—76.
- 59a. Hildebrand D. — «Melliand Textilber.», 1968, 49, S. 936—940.
60. Capponi M., Barthold A. — «Textil-Praxis», 1962, 17, S. 155—162; 255—259.
61. Bohnert E., Weingarten R. — «Melliand Textilber.», 1959, 40, S. 1036—1042.
62. Melnikov B. N., Blinicheva I. B. Colourage, annual, 1973, 24, p. 47—49.
63. Parsons B. Colourage, annual 1973, 24, p. 1—14.
- 63a. Frohlich H. — «Z. ges. Text.», 1961, 63, S. 47—51.
64. Gerber H., Ulschöfer U. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1974, 90, p. 60—66.
65. Shore J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1969, 85, p. 14—22.
66. Csűrös Z., Rusznak J., Levai G., Zobor J. Proceedings of the 18-th Hungarian Textile Conference, Budapest, September, 1970, p. 55—75.
67. Куликова М. А., Кричевский Г. Е. Влияние концентрации красителя электролита и температуры крашения на скорость диффузии активных красителей. В сб. «Крашение и отделка тканей». ЦНИИТЭИлегпром, 1975, № 2, с. 10—14.
68. Giles C., McKay R. — «Text. Res. J.», 1963, 33, p. 528—577.
69. Padhye M. Chemistry and Technology of Reactive Dyes. Colourage annual 1969, p. 115—117.
70. Padhye M., Karnik R. Proceedings of a Symposium held of the Department of Chemical Technology University of Bombay, Feb. 1969, p. 56—65.
71. Викиерстафф Т. Физическая химия крашения. М., Гизлегпром, 1956. 574 с.
72. Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Применение методов неравновесной термодинамики для описания кинетики процессов крашения. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1968, № 2, с. 107—111; 1968, № 4, с. 116—119.
73. Milicevic B., McGregor R. — «Helv.», 1966, 49, S. 1302—1318.
74. Milicevic B., McGregor R. — «Helv.», 1966, 49, S. 1319—1330.
75. Debye P., Huckel E. — «Plys. Z.» 1923, 24, S. 185—206.
76. Beckmann W., Hildebrand D. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1965, 81, p. 11—16.
77. Богомолова Н. П. Исследование непрерывных плюсовочных способов крашения тканей из целлюлозных волокон активными красителями. Кандидатская диссертация. М., ЦНИХБИ, 1975.
78. Вахобов Б. Исследование кинетики взаимодействия активных красителей с полиамидным волокном. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1974.
79. Калонтаров И. Я. Исследование в области теории процессов крашения активными красителями и образования структурно-окрашенных синтетических волокон. Докторская диссертация. Л., ЛИТЛП, 1973.
80. Богомолова Н. П., Танвель А. Я., Кричевский Г. Е. Распределение активных красителей в целлюлозном субстрате при непрерывных способах крашения. — В сб. «Крашение и отделка». М., ЦНИИТЭИлегпром, 1974, № 6, с. 16—20.
81. Бакшеева М. С. Исследование кинетики фиксации активных красителей и их смесей при печати на целлюлозных материалах. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1975.
82. Мовшович И. М., Бакшеева М. С., Беленький Л. И. Диффузионные свойства активных красителей при крашении из ванн малого модуля. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1975, № 2, с. 91—95.

83. Capponi M. — «Amer. Dyest. Rep.», 1964, 53, p. 27—32.
84. Capponi M. — «Melliand Textilber.», 1963, 44, S. 720—725.
85. Виленская Б. М. Изучение закономерностей поглощения красителей волокнистыми материалами в стадии плюсования при непрерывном крашении. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1963.
86. Kilby W. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1960, 76, p. 479—484.
87. Аршинова Н. З. Исследование механизма процесса промывки хлопчатобумажных тканей, напечатанных активными красителями. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1973.
88. Кричевский Г. Е., Олтаржевская Н. Д., Яковлева Т. П. Способы фиксации активных красителей при печатании тканей из целлюлозных волокон. М., ЦНИИТЭИлегпром, 1975, с. 55.
89. Яковлева Т. П. Физико-химические особенности двухстадийного способа печати активными красителями по тканям из целлюлозных волокон. Кандидатская диссертация. М., ЦНИХБИ, 1976.
90. Попиков И. В. Исследование процесса крашения полиамидных волокон дисперсными активными красителями из среды органических растворителей. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1974.
91. Попиков И. В., Кричевский Г. Е. Исследование процесса диффузии дисперсных активных красителей в полиамидном субстрате в условиях крашения из органических растворителей. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1975, № 5, с. 96—99.
92. Ковалева Л. Ф., Кричевский Г. Е. Распределение активных красителей в целлюлозном субстрате при крашении. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1975, № 6, с. 88—91.
- 93a. Zollinger H. — «Textil-Rundschau», 1959, 14, S. 113—125.
93. Zollinger H. Chimia. 1961, 15, S. 186—192.
94. Hildebrand D. — «SVF-Fachorgan», 1965, 20, p. 645—655.
95. Hildebrand D., Beckmann W. — «Melliand Textilber.», 1964, 10, S. 1138—1145.
96. Кузнецов В. И. Развитие учения о катализе. М., «Наука», 1964, 270 с.
97. Баландин А. А. — «Успехи химии». 1962, № 31, с. 1265—1308.
98. Weingarten R. — «Textilveredl.», 1968, 3, S. 151—159.
99. Садов Ф. И., Кричевский Г. Е., Мовшович Н. М. Сорбционные свойства активных красителей. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1969, № 2, с. 85—89.
100. Eltz H. Colourage, annual 1973, 24, p. 63—83.
101. Vickerstaff T. Procion Dyestuffs in Textile Dyeing J. C. J. Dyest. Div. Leeds, 1962, p. 379.
102. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., «Химия», 1972, 519 с.
103. Петерс Р. Текстильная химия. Перевод с английского. М., «Легкая индустрия», М., 1973, 216 с.
104. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., «Мир», 1973, 1055 с.
105. Ковалева Л. Ф., Жуков В. И., Кричевский Г. Е. Распределение активных красителей при печатании тканей из целлюлозных волокон. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности». 1976, № 4, с. 73—77.
- 105a. Weisz P., Zollinger H. — «Melliand Textilber.», 1967, 48, S. 70—75.
106. Milicevic B. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1971, 37, p. 503—508.
107. Datye K., Pitkar S., Puroo H. — «Textilveredl.», 1971, 6, S. 593—615.
108. Сихарулидзе Т. А. Исследование реакционной способности активных винилсульфоновых красителей в условиях применения их для шерсти. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1972.
109. Ковжин Л. А. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по печати. М., МТИ, 1973, с. 49—50.
110. Beckmann W., Hildebrand D., Pesenecker H. — «Melliand Textilber.», 1962, 43, S. 1304—1310.

111. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М., «Мир», 1972, 534 с.
112. Балдуева Г. В., Корчагин М. В. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1968, № 1, с. 67—70.
113. Мосолова З. Д. Исследования крашения активными красителями с применением кремнийорганических препаратов. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1967.
114. Jngamells W., Sumner H., Williams G. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1962, 78, p. 274—280.
115. Ackermann W., Dussy P. — «Melliand Textilber.», 1961, 42, S. 1167—1172.
116. Horrobin S. — «J. Chem. Soc.», 1963, p. 4130—4137.
117. Aspland J., Jonson A. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1965, 81, p. 425—430, p. 477—485.
118. Rys P., Zollinger H. — «Textile Chemist Colorist», 1974, 6, p. 62—67.
119. Shore J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1968, 84, p. 413—420.
120. Shore J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1968, 84, p. 545—555.
- 121. Bitter B., Zollinger H. — «Angew. Chemie», 1958, 70, S. 246—247.
122. Zollinger H. — «Angew. Chemie», 1961, 73, S. 125—136.
123. Marshall W., Fowler J. — «SVF-Fachorgan», 1965, 20, S. 242—250.
124. Hildebrand D. — «Textil-Praxis», 1970, 25, S. 351—354.
125. Bohnert E. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1959, 75, p. 581—585.
126. Zollinger H. — «Angew. Chemie», 1961, 73, S. 122.
127. Bhagwanth M., Manjrekar T., Roma Rao A., Venkataraman K. Physicochemical Aspects of interaction of Dyes in solution and fibre systems. Proceedings of Symposium held at the Departement of Chemical Technology University of Bombay. 1969, Bombay, p. 22—31.
128. Heyna J. — «Angew. Chemie», 1962, 74, p. 966—969.
129. Eltz H. — «Melliand Textilber.», 1959, 40, S. 69—74.
130. Eltz H. — «Melliand Textilber.», 1965, 46, S. 286—289.
131. Bhagwanth M., Daruwalla E., Shrama V., Venkataraman K. — «Text. Res. J.» 1970, 40, p. 392—394.
132. Кричевский Г. Е., Макина С. Г. Кинетика щелочного гидролиза активных красителей, производных сернокислых эфиров β -оксиэтилсульфонов. ЖПХ, 1972, с. 2277—2281.
133. Кричевский Г. Е., Марви, Садов Ф. П. Методы расчета констант скорости образования, гидролиза и алкоголиза четвертичной аммониевой соли монохлортриазинового красителя и третичного амина. — Известия вузов, «Технология текстильной промышленности», 1971, № 3, с. 100—105.
- 133а. Кричевский Г. Е. Применение катализаторов в колорировании текстильных изделий активными красителями. — ЖВХО имени Д. И. Менделеева 1970, 15, с. 271—279.
134. Acton B. Colourage, annual 1973, 24, p. 33—38.
135. Datyner A., Rys P., Zollinger H. — «Helvetica Chimica Acta», 1966, 49, S. 755—760.
136. Rys P. — «Textilveredl.», 1967, 2, S. 95—103.
137. Кричевский Г. Е., Мовшович И. М. Состояние в растворе и реакционная способность активных красителей. — Известия вузов «Химия и химическая технология, 1971, XIV, с. 1721—1724.
138. Куликова М. А., Кричевский Г. Е., Водолазская Н. Н. Влияние различных факторов на гидролиз монохлортриазиновых красителей. — В сб. Крашение и отделка тканей. ЦНИИТЭИлегпром, 1974, № 10, с. 1—5.
139. Олтаржевская Н. Д., Кричевский Г. Е. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по теории и практике применения активных красителей. Москва, МТИ, 1976, с. 35—36.
140. Яковлева Т. П., Кричевский Г. Е. Влияние состава плюсовочной ванны на скорость гидролиза активных красителей при двухстадийном способе печатания. ЦНИИТЭИлегпром. — В сб. Крашение и отделка тканей. 1974, № 9, с. 10—13.
141. Baumgarte U. — «Melliand Textilber.», 1962, 43, S. 182—186.

142. Baumgarte U., Feichmayer F. — «Melliand Textilber.», 1963, 44, S. 716—719.
143. Германова И. А., Чекалин М. А. Синтез и разделение эфиров глюкозы и 5 (β-оксизетилсульфонил)-нафтиламина — ПВХО имени Д. И. Менделеева, 1971, 16, с. 112—113; 1972, 17, с. 358—359.
144. Кухен М. Б., Чекалин М. А. — ЖВХО имени Д. И. Менделеева, 1974, 19, с. 118—119.
145. Чекалин М. А. — О реакции активных красителей с целлюлозой. «Текстильная промышленность», 1963, с. 67—72.
146. Рудакова Е. В., Чекалин М. А., Романова М. Г. К вопросу о взаимодействии активных красителей с целлюлозой. ЖВХО имени Д. И. Менделеева, 1967, 12, с. 113.
147. Кричевский Г. Е., Садов Ф. И. К вопросу о механизме взаимодействия активных красителей с функциональными группами элементарного звена целлюлозы и других природных полисахаридов. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1961, № 3, с. 102—109.
148. Кричевский Г. Е., Кузнецова Н. Н. Взаимодействие активных моноклортриазиновых красителей с ПВС в водных щелочных растворах. — Известия вузов. «Химия и химическая технология», 1972, № 5, ч. 119—122.
149. Кричевский Г. Е., Мартынова Г. И. Кинетика гомогенной и гетерогенной реакции дихлортриазинового красителя с ПВС. — Известия вузов, «Химия и химическая технология», 1974, 17, с. 415—418.
150. Shore J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1968, 84, p. 408—412.
151. Rys P., Zollinger H. — «Helvetica Chimica Acta», 1966, 49, p. 761—771.
152. Vianskij J. — «Textil», Praha, 1959, 14, p. 430—433.
153. Hornuff G., Flath H. — «Faserforsch. u. Textiltechn.», 1961, 12, S. 559—567.
154. Baumgarte U. — «Melliand Textilber.», 1962, 43, S. 1297—1303.
155. Derbyshire A., Tristram G. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1965, 81, p. 584—591.
156. Вирник А. Д., Чекалин М. А. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1960, 19, с. 118—119, 1961, 20, с. 95—101.
157. Вирник А. Д. Исследование в области взаимодействия активных красителей с белковым волокном. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1961.
158. Lewis D., Rattee J., Stevens C. III Internat. Congr. Rech. Text. Lan., 1965, 213.
159. Corbett, Proc. Internat. Wool Textile Res. Conf. Paris (CIRTEL), 1965, 3, 321.
160. Osterloh F. — «Melliand Textilber.», 1960, 41, S. 1533—1537.
161. Osterloh F. — «Melliand Textilber.», 1963, 44, S. 57—62.
162. Osterloh F. — «Textilveredl.», 1968, 3, S. 527—533.
163. Osterloh F. — «Textil-Praxis», 1971, 26, S. 164—167.
164. Mäusezahl D. — «Textil-Praxis», 1971, 26, S. 241—245.
165. Слинько М. Г. Моделирование контактных процессов. — «Кинетика и катализ», 1962, 3, с. 481—492.
166. Astarita G. Mass transfer with chemical Reaction. Elsevier Pub. Comp., Amsterdam (London), New York, 1967, p. 188.
167. Зельдович Я. Б., Райзер М. Г. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Физматгиз, 1968, 632 с.
168. Cerber H. — «Textilveredl.», 1973, 8, p. 224—229.
169. Danckwerts P. — «Trans. Farad. Soc.», 1950, 46, p. 300—304.
170. Danckwerts P. — «Trans. Farad. Soc.», 1951, 47, p. 1014—1023.
171. Структура волокон. Под редакцией Хёрла Д. и Петерса Р. Перевод с английского. М., «Химия», 1969. 400 с.
172. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. Изд. 2-е. М., 1958.
173. Weisz P. — «Trans. Farad. Soc.», 63, 1801; 1967, 63, 1807—1814.
174. Valk G., Kehron M., Loers E. — «Textilveredl.», 1969, 4, p. 46—52.
175. Ingamells W., Lewis J. Доклад фирмы Ай-Си-Ай на международной выставке «Химия-75». М., 1975.

176. Weingarten R. — «Melliand Textilber.», 1967, 48, S. 301—308.
177. Coates E. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1969, 85, p. 355—368.
178. Липатов С. М., Липатова Г. В. Теплота растворения и агрегации низкомолекулярных веществ. — Ж. КХ, 1952, 14, с. 52.
179. Ковжин Л. А., Хархаров А. А. Кинетика гидролиза ремазолевых красителей. Известия вузов. — «Технология текстильной промышленности», 1964, № 2, с. 100—102.
180. Конькова Т. А. Исследование поведения активных красителей в бинарных смесях при крашении целлюлозных материалов. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1969.
181. Cibson J., Lewis D., Seltzer I. Appl. Polym. Symp., 1971, 18, p. 419—428.
182. Gilchrist A., Rattee J. Text. Chem. Color., 1973, 5, p. 105—108.
183. Gilchrist A., Rattee J. Text. Chem. Color., 1974, 6, p. 153—155.
184. Giles C., Rahmann S., Smith D. — «J. Chem. Soc.», 1961, p. 1209—1213.
185. Kissa E. «Text. Res. J.», 1969, 39, p. 734—741.
186. Wiederer H., Ulrich P. Textilveredl., 1968, 3, p. 337—344.
187. Ulrich P. SVF Fachorgan Textilveredl., 1961, 16, p. 241—247.
188. Jslam a. u. Leather Scieme, 1974, 21, p. 12—18.
189. Ticknor L. — «J. Phys. Chem.», 1958, 62, p. 1483—1485.
189a. Vickerstaff T. — «Textil-Rundschr.», 1958, 13, S. 267—282.
190. Vickerstaff T. Zeitschr. f. Textilind., 1958, 60, p. 463—468.
191. Marshall W. Procion Dyestuffs in Textile Dyeing. I. C. I. Dif. Leeds, 1962, p. 379.
192. Ungermann E. — «Texil-Praxis», 1972, 27, p. 492—496.
193. Ungermann E. — «Texil-Praxis», 1972, 27, p. 620—622.
194. Ungermann E. — «Texil-Praxis», 1972, 27, p. 424—427.
195. Eltz H. — «Melliand Textilber.», 1971, 52, p. 687—704.
196. Fowler J., Marshall W., Seltzer J. SVF Fachorgan Textilveredl., 1962, 17, S. 808—812.
197. Joos W. Textilveredl., 1975, 10, p. 72—74.
198. Rattee J., Seltzer J. Procion Dyestuffs in Textile Dyeing I. C. I. Ltd. Dyest. Difis., 1962, p. 380.
199. Schulze-Braucks M., — «Canad. Text. J.», 1973, № 1, p. 51—57.
200. Леонова Н. А. Изучение фиксации активных красителей целлюлозными волокнами в условиях термического способа крашения. Кандидатская диссертация. Иваново, ИХТИ, 1971.
201. Doshi B., Varghese J., Daruwalla E. Colourage, annual, 1973, 24, p. 50—55.
202. Кричевский Г. Е., Олтаржевская Н. Д., Яковлева Т. П. Способы фиксации активных красителей при печатании тканей из целлюлозных волокон. М., ЦНИИТЭИлегпром, 1975. 56 с.
203. Glover B., Hughes J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1971, 87, p. 371—379.
204. Лыков М. В. Сушка в химической промышленности. М., «Химия», 1970. 429 с.
205. Щербаков В. И. Исследование влияния физических факторов на динамику и кинетику радиационной и радиационно-конвективной сушки тканей. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1973.
206. Glass H. — «Deutsch. Textiltechn.», 1969, 19, p. 648—653.
207. Rusznak I. Teintex., 1969, 34, p. 325—336.
208. Капустин В. П., Батьков А. И. Материалы семинара «Новая техника и технология отделочного производства текстильной и трикотажной промышленности». М., «Знание», 1972, с. 35—36.
209. Rusznak I., Zimmer K. Proceedings of the 18-th Hungarian Textile Conference. Budapest, 1970, v. 2, S. 119—141.
210. Szczepaniak W., Propfer L. Przegląd Włakienniczy, 1974, S. 18—24.
211. Szczepaniak W., Gawin W., Propfer L. Przegląd Włakienniczy, 1970, S. 185—193.

212. Meyer G. — «Melliand Textilber.», 1967, 48, S. 1446—1448.
213. Badertscher W. — Textilveredl., 1970, 5, S. 721—725.
214. Олтаржевская Н. Д., Ветрова А. А., Кричевский Г. Е. Совмещение операций сушки ткани и фиксации активных красителей при печатании тканей. — «Текстильная промышленность», 1974, № 8, с. 58—60.
215. Кричевский Г. Е., Петров Е. Н. Материалы семинара «Новая техника и технология отделочного производства текстильной и трикотажной промышленности». М., «Знание», 1972, с. 37—46.
216. Кричевский Г. Е. и др. Исследование кинетики нагрева и обезвоживания тканей при сушильном и термическом способах фиксации красителей. — Известия вузов. «Технология текстильной промышленности», 1976, № 3, с. 75—79.
217. Олтаржевская Н. Д., Кричевский Г. Е. Влияние условий тепловой обработки после печатания на кинетику фиксации активных красителей. — «Известия вузов. Технология текстильной промышленности», 1976, № 5, с. 77—81.
218. Perrin P. — Textilveredl., 1971, 6, S. 790—795.
219. Schaub H. SVF. Fochorgan Textilveredl., 1961, 16, S. 586—592.
220. Dawson T. The Fundamental Chemistry of Procion Printing Processes in Procion Dyestuffs in Textile Printing. I. C. I. Ltd., Dyest. Difis., 1960, p. 17—49.
221. Леонова Н. А., Мельников Б. Н. Сопоставление термического и запарного способов фиксации активных красителей целлюлозными волокнами. — В сб.: «Химия и технология крашения, синтез красителей и полимерных материалов», вып. 1, Иваново, ИХТИ, 1973, с. 20—23.
222. Alsberg F. Textiling., 1969, 71, S. 320—325.
223. Schaub H. S. V. F. Fachorgan Textilveredl., 1961, 16, S. 586—592.
224. Fees E. — «Textil-Praxis», 1969, 23, S. 469—478.
225. Schidlo W. — «Textil-Praxis», 1970, 25, S. 159—164.
226. Fees E. — «Textil-Praxis», 1968, 23, S. 387—391.
227. Schidlo W. — «Textil-Praxis», 1970, 25, S. 224—229.
228. Сенахов А. В., Коваль В. В., Садов Ф. И. Загустки, их теория и применение. М., «Легкая индустрия», 1972. 303 с.
229. Коньков П. И. Исследование роли загустителей при двухфазной печати кубовыми красителями. Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1965.
230. Степанов А. С. Загустители и печатные краски. М., «Легкая индустрия», 1969. 174 с.
231. Sommer C., Volg G. — «Melliand Textilber.», 1972, 53, S. 440—445.
232. Kvapil H. Proceedings of the 18-th Hungarian Textile Conference, Budapest, 1970, v. 2, S. 141—160.
233. Яковлева Т. П., Жуковская Т. П., Морозова Л. Н., Фомина Г. М., Кричевский Г. Е. Влияние состава, температуры, pH и плотности плюсовочного раствора на десорбцию активных красителей при двухстадийном способе печатания. — «Крашение и отделка тканей». М., ЦНИИТЭИлегпром, 1975, № 7, с. 3—7.
234. Белова Г. В., Заикина А. И., Яковлева Т. П., Жуковская Т. П., Морозова Л. Н., Кричевский Г. Е. Двухстадийный способ печатания активными красителями. — «Текстильная промышленность», 1976, № 2, с. 72—73.
235. Alsberg F. Chemiefasern Textil Industrie, 1973, № 12, S. 1209—1210.
236. Hildebrand D. — «Textil-Praxis», 1971, 26, S. 431—433.
237. Gahlert W. — «Textil-Praxis», 1967, 23, S. 754—758.
238. Alsberg F. Deutsch. Textiltechn., 1962, 12, S. 369—373.
239. Gahlert W. — «Textil-Praxis», 1965, 20, S. 594—605.
240. Hieskel H. — «Amer. Dyest. Rep.», 1968, 57, S. 56—58.
241. Zysman G. — «L'Industrie Text.», 1966, № 942, p. 53—61.
242. Thimu H. Teinture et Apprets, 1965, № 86, p. 3—8.
243. Bakker P., Johnson A. — J. Soc. Dyers a. Colour., 1973, 89, p. 203—208.
244. Zollinger H. — Textilveredl., 1971, 6, S. 57—62.
245. Rouetee H., Wilshire J., Yamase J., Zollinger H. — «Text. Res. J.», 1971, 41, S. 518—525.

246. Evans D. — «Text. J. Austral.», 1971, 46, p. 20—27.
247. Derek R. — «Canad. Text. J.», 1968, 85, p. 31—34.
248. Röstermund K., Richter W. — «Texil-Praxis», 1970, 25, S. 755—757.
249. Mäuserahl D. — Textilveredl., 1970, 5, S. 839—845.
250. Bellhouse E. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1975, 91, p. 33—37.
251. Holt R. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1975, 91, p. 38—44.
252. Egli H. Textilveredl., 1973, 8, S. 495—501.
253. Hildebrand D., Meier G. — «Texil-Praxis», 1971, 26, S. 499—504;
557—563.
254. Zeiger W. — «Deutsch. Textiltechn.», 1975, 25, S. 41—47.
255. Ciba Review, 1963, (6), 50.
256. Asquith R., Chan D. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1971, 87, p. 181—187.
257. Sanger F. — Biochem. J. 1945, 39, S. 507—512.
258. Brewster, McEwen. Organic Chemistry. London, Prentice — Hall,
1959, p. 425.
259. Baumann H. Textilveredl., 1972, 7, S. 483—492.
260. Baumann H. Textilveredl., 1973, 8, S. 145—147.
261. Baumann H. Textilveredl., 1970, 5, S. 506—517.
262. Lewis D., Seltzer J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1968, 84, p. 501—507.
263. Gibson J., Lewis D., Seltzer J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1970, 86,
p. 298—303.
264. Angliss J., Brady P., Delminico J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1968,
84, p. 262—264.
265. Asquith R., Bouth A. — «Deutsch. Textiltechn.», 1971, 21, S. 450—455.
266. Angliss I., Delminico J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1964, 80,
p. 543—548.
267. Swanepoel O. Applied Polym. Symp. 1971, № 18, p. 473—483.
268. Brown J. — «J. Soc. Dyers a. Colour.», 1959, 75, p. 11—21.
269. Олтаржевская Н. Д. Исследование особенностей фиксации актив-
ных красителей при сушке напечатанных тканей из целлюлозных волокон.
Кандидатская диссертация. М., МТИ, 1977.
270. Леонова Н. А., Березин Б. Д., Мельников Б. Н. Сравнительное
изучение влияния мочевины и амидосодержащих оснований на кинетику
фиксации активных красителей целлюлозой при высокотемпературном кра-
шении. — Известия вузов. «Химия и химическая технология», 1972,
с. 1226—1229.
271. Леонова Н. А., Березин Б. Д., Мельников Б. Н. Влияние структур-
ных факторов на кинетику крашения целлюлозы. — ЖФХ, 1973, с. 1938—
1941.
272. Леонова Н. А., Мельников Б. Н. Изучение эффективности дей-
ствия амидов при термофиксационном способе крашения. — Известия ву-
зов. «Технология текстильной промышленности», 1974, № 2, с. 83—86.
273. Daruwalla E., D'Silva. «Text. Res. J.» 1963, 33, p. 40—47.
274. The Chemistry of Syntetic Dyes. Vol. VII Edited by Venkataraman.
Academie Press. New York — San Francisco — London. 1974, p. 275. Da-
ruwala E., Physical Chemistry of Dyeing. p. 101.
275. Ковалева Л. Ф., Кричевский Г. Е. Тезисы докладов на Всесоюзной
конференции по теории и практике применения активных красителей. М.,
МТИ, 1976.
276. Rattee I., Breuer M. The Physical Chemistry of Dye Adsorbtion.
Academie Press. London — New York, 1974, p. 323.
277. Stepanek O. — «Texil-Praxis», 1973, 29, 512—516.
278. Кричевский Г. Е. и др. Прибор для определения скорости набуха-
ния текстильных материалов. — «Текстильная промышленность», 1973,
№ 3, с. 71—72.
279. Гомбкете Я., Кричевский Г. Е., Башбеук-Меликова Т. В. Оценка
состояния активных красителей в целлюлозных субстратах методом электрон-
ной микроскопии. — Известия вузов. «Технология текстильной промышлен-
ности», 1977, № 3, с. 76—79.
280. Johari D. — «Text. Res. J.» 1970, 40, p. 575.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| ФИКСАЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ — ГЕТЕРОГЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ | |
| Основные закономерности фиксации активных красителей и составляющие ее стадии | 7 |
| Массоперенос красителя из внешней фазы к активным центрам волокна | 20 |
| Периодические методы крашения | 21 |
| Плюсовочные методы крашения | 46 |
| Печатание тканей активными красителями | 50 |
| Сорбция активных красителей волокном | 53 |
| Гидролиз активных красителей | 69 |
| Кинетические закономерности гидролиза активных красителей | 72 |
| Гидролиз в реальных условиях фиксации | 87 |
| Химическая реакция активных красителей с водорастворимыми моделями волокон | 94 |
| Моделирование гидроксилсодержащих волокон (целлюлозные ПВС) | 97 |
| Моделирование белковых и полиамидных волокон | 100 |
| Фиксация активных красителей волокном | 106 |
| Применение методов гетерогенной химической кинетики для количественной оценки скорости фиксации активных красителей | — |
| ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ | 135 |
| Крашение и печатание целлюлозных волокнистых материалов | 137 |
| Крашение целлюлозных волокнистых материалов | — |
| Периодические методы крашения | — |
| Влияние состояния активных красителей в растворе на их поведение в процессе крашения | 152 |
| Полунепрерывные плюсовочные методы крашения | 163 |
| Непрерывные методы крашения | 188 |
| Печатание тканей из целлюлозных волокон | 192 |
| Теплотехнические особенности фиксации активных красителей | — |
| Влияние условий тепловой обработки на волокно | 195 |
| Одностадийная печать | 198 |
| Двухстадийная печать | 210 |
| Крашение изделий из шерсти | 232 |
| Типы активных красителей, применяемых для крашения шерсти | — |
| Бромакриламидные красители | 234 |
| Метилтауриноэтилсульфоновые красители | 237 |
| Монохлордифторпиримидиновые красители | 240 |
| Монохлортриазининовые красители | 243 |
| Крашение шерсти холодным плюсовочно-накатным способом | 245 |
| Указатель литературы | 253 |

ГЕРМАН ЕВСЕЕВИЧ КРИЧЕВСКИЙ

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ
АКТИВНЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

Редактор В. Н. Чугреева
Художественный редактор
Л. К. Овчинникова
Переплет художника
В. В. Филипова
Техн. редактор И. А. Золотарева
Корректор А. И. Гурыева

И. Б. № 79

Сдано в набор 24/XII 1976 г.
Подписано к печати 14/VII 1977 г.
Т-01149. Формат 60 × 90^{1/16}.
Бумага типографская № 2.
П. л. 16,5. Уч.-изд. л. 18,6.
Тираж 1580 экз. Зак. № 1459
Цена 3 р. 20 к. Изд. № 2899.

Издательство «Легкая индустрия»,
103031, Москва, К-31, Кузнецкий мост, 22
Ленинградская типография № 6
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР по
делам издательств, полиграфии и книжной
торговли. 196006, Ленинград,
Московский пр., 91.

Вниманию специалистов текстильной промышленности!

Издательство «Легкая индустрия» выпустит в 1978 году для вас следующие книги:

Беленький Л. И., Швырев С. С., Омелянчук Л. А. АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТДЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА. 1978. 18 л. 5000 экз. 2 р. 50 к. В пер.

В монографии рассматриваются вопросы планомерного перехода от использования средств локальной автоматики к комплексному управлению технологическими процессами на машинах, агрегатах, поточных линиях и в цехах отделочных фабрик, реализации органической связи между формой и содержанием оптимизированных технологических процессов, конструкцией технологической аппаратуры и минимальным комплексом измерительных приборов, регуляторов и управляющих машин. Описаны примеры комплексной автоматизации, приведена ее экономическая эффективность.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников текстильных предприятий.

Андреева М. В. КРАШЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН С НАТУРАЛЬНЫМИ. 1978. 11 л. 3000 экз. В пер.

В книге освещены вопросы крашения полиэфирных, целлюлозных и белковых волокон кубозолями и другими красителями. Приведен анализ распределения красителей между волокнистыми компонентами по соотношению сорбции (в системах лавсан — хлопок, лавсан — лен, лавсан — шерсть) в зависимости от условий обработки. Большое внимание уделено изысканию оптимальных параметров и разработке режимов и рецептуры крашения смесей волокон. Даны рекомендации для внедрения периодического и непрерывно-поточного методов крашения этих тканей с обоснованием их преимуществ перед существующими способами.

Книга предназначена для инженерно-технических работников текстильной промышленности.

Эти книги можно заказать в местных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

Издательство «Легкая индустрия»