

Министерство
высшего
и среднего
специального
образования
ИД № 168

**Б. Н. Мельников
Г. И. Виноградова**

Применение красителей

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Химическая технология органических
красителей и промежуточных продуктов»*



**МОСКВА
ХИМИЯ
1986**

Рецензенты: кафедра химической технологии органических красителей и промежуточных продуктов Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (зав. кафедрой проф. Б. И. Степанов), проф., докт. хим. наук А. В. Ельцов (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

УДК 667.2(075.8)

Мельников Б. Н., Виноградова Г. И. Применение красителей. Учеб. для вузов — М.: Химия, 1986. — 240 с.

Освещены свойства растворов красителей, физико-химические стадии процессов крашения, процессы печатания. Детально рассмотрены строение и свойства волокнистых материалов, их подготовка к процессам крашения и печати. Большое внимание уделено взаимодействию красителей с окрашиваемыми материалами. Приведены исчерпывающие сведения о применении красителей, текстильных вспомогательных веществ и отделочных препаратов в текстильной, а также в кожевенной, меховой, резиновой, лакокрасочной, полиграфической промышленности, промышленности пластических масс, медицине, фотографии и в других областях.

Предназначен для студентов и преподавателей, специализирующихся в области технологии органических красителей и промежуточных продуктов. Будет полезен для инженерно-технических работников текстильной, химической и ряда других отраслей промышленности, связанных с применением красителей.

Табл. 1. Ил. 23. Библиогр. список: 22 назв.

1803000000—063
М 050(01)—86 63—86

© Издательство «Химия», 1986 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Волокнистые материалы и их подготовка к процессам крашения и печатания	7
1.1. Классификация текстильных волокон и общие вопросы их строения	7
1.2. Природные волокна	10
1.2.1. Волокна растительного происхождения	10
1.2.2. Волокна животного происхождения	14
1.3. Химические волокна	21
1.3.1. Искусственные волокна	21
1.3.2. Синтетические волокна	26
1.4. Подготовка текстильных материалов к крашению и печатанию	34
1.4.1. Подготовка тканей из растительных волокон	34
1.4.2. Подготовка тканей из белковых волокон	36
1.4.3. Подготовка тканей из гидратцеллюлозных и ацетатных волокон	37
1.4.4. Подготовка тканей из синтетических волокон	38
Глава 2. Техническая классификация, номенклатура и техническая оценка красителей	39
2.1. Техническая классификация красителей	39
2.2. Номенклатура красителей	43
2.3. Техническая оценка красителей	45
Глава 3. Общие вопросы теории и практики крашения и печатания	46
3.1. Волокнистые материалы как объект крашения	46
3.2. Растворы красителей	49
3.3. Теоретические основы процессов крашения и печатания	52
3.3.1. Процессы крашения	52
3.3.2. Процессы печатания	66
3.4. Общие принципы построения технологических процессов крашения и печатания	71
3.5. Поверхностно-активные вещества в процессах крашения и печатания	79
Глава 4. Крашение и печатание текстильных материалов	83
4.1. Применение кислотных, хромовых и кислотных металлосодержащих красителей	83
4.1.1. Кислотные красители	83
4.1.2. Хромовые красители	88
4.1.3. Кислотные металлосодержащие красители	91
4.2. Крашение прямыми красителями	94
4.3. Крашение и печатание активными красителями	100
4.3.1. Крашение целлюлозных волокнистых материалов	110
4.3.2. Крашение белковых и полиамидных волокон	113
4.3.3. Печатание тканей из целлюлозных волокон	113
4.4. Крашение и печатание катионными красителями	116
4.5. Крашение и печатание кубовыми красителями	121

4.5.1. Крашение целлюлозных волокнистых материалов	125
4.5.2. Крашение кубозолями	128
4.5.3. Крашение с помощью кубогенов	129
4.5.4. Печатание кубовыми красителями	130
4.6. Крашение сернистыми красителями	134
4.7. Крашение и печатание текстильных материалов путем снйеза пигментов на волокне	137
4.7.1. Образование на тканях нерастворимых гидроксиназокрасителей	137
4.7.2. Образование на волокне Анилинового черного	148
4.7.3. Образование на волокне ароиленимидазоловых и фталоцианиновых пигментов	152
4.8. Крашение и печатание дисперсными красителями	156
4.8.1. Крашение дисперсными красителями	160
4.8.2. Печатание дисперсными красителями	162
4.9. Крашение и печатание тканей пигментами	165
4.10. Крашение текстильных материалов, изготовленных из смеси волокон	170
Глава 5. Заключительная отделка текстильных материалов	177
5.1. Малосминаемая, противоусадочная, формоустойчивая и другие виды отделки	180
5.2. Несмываемые аппреты	182
5.3. Специальные виды отделки	184
5.3.1. Водоотталкивающая отделка	184
5.3.2. Противогнильная отделка	186
5.3.3. Огнезащитная отделка	187
Глава 6. Применение красителей в нетекстильных отраслях промышленности	188
6.1. Крашение волокон в массе	188
6.2. Крашение кожи	192
6.3. Крашение меха	200
6.4. Крашение пластических масс	205
6.5. Крашение резины	209
6.6. Применение красителей в лакокрасочной и полиграфической промышленности	210
6.7. Окрашивание пищевых продуктов	215
6.8. Крашение бумаги	217
6.9. Красители для чернил и паст шариковых ручек	218
6.10. Применение красителей в медицине, фотографии и других областях	220
Глава 7. Техника безопасности и охрана окружающей среды при применении красителей	223
Приложение. Методы объективной оценки цвета	226
Дополнительная литература	235
Предметный указатель	236

ВВЕДЕНИЕ

Студент-химик, специализирующийся в области технологии органических красителей и промежуточных продуктов, не может стать полноценным инженером без глубокого знания теории и технологии тех процессов, которые определяют успешное применение продукции анилиноокрасочной промышленности в различных отраслях производства.

Большая часть красителей (до 80%) применяется на предприятиях текстильной и легкой промышленности, около 10% в различных отраслях химической промышленности, 4% в целлюлознобумажной промышленности, 2% в полиграфии и 4% во всех других отраслях народного хозяйства. Из всех потребителей продукции анилиноокрасочной промышленности наибольшее влияние на ее развитие оказывает текстильная промышленность. В свою очередь прогресс в производстве красителей во многом предопределяет развитие техники и технологии красильно-отделочного производства текстильной промышленности и существенно влияет на качество выпускаемых ею текстильных материалов.

Переплетение интересов и взаимное влияние этих двух отраслей народного хозяйства можно проиллюстрировать на ряде примеров. Создание анилиноокрасочниками в 1956 г. активных красителей привело к коренной перестройке взглядов на химизм процессов взаимодействия красителей с текстильными волокнами и к развитию принципиально новых процессов крашения и печатания текстильных материалов. В частности, появились и ныне получили широкое распространение термические способы крашения и печатания. Для успешной промышленной реализации этих процессов в настоящее время разрабатываются новая технология и более совершенное оборудование. Кроме того, широкое внедрение в текстильное производство волокон из синтетических полимеров существенно изменило ассортимент красителей, выпускаемых анилиноокрасочной промышленностью. Появились новые типы дисперсных, катионных и специальных активных красителей. Некоторые из них способны взаимодействовать как с природными, так и с синтетическими волокнами, что открывает новые возможности при крашении и печатании текстильных материалов из смеси таких волокон.

В основу настоящего учебника положен курс лекций по применению красителей, который в течение ряда лет читается авторами в Ивановском ордена Трудового Красного Знамени химико-технологическом институте. По объему и содержанию учебник соответствует учебному плану специальности 0808.

При написании учебника основное внимание было обращено на всестороннее отображение химизма процессов взаимодействия красителей с различными природными и синтетическими полимерами. Для этого достаточно подробно рассмотрено строе-

ние и свойства наиболее важных полимерных материалов, описаны особенности состояния красителей в растворах, причины и механизм их перехода из раствора в волокно, показаны пути практической реализации этого перехода в процессах крашения и печатания.

Конкретное описание применения красителей в различных отраслях промышленности дается только для типовых процессов и только в том объеме, который, по нашему мнению, необходим для студента-анилинокрасочника. В ряде случаев приведены примеры перспективных методов применения красителей, основанных на использовании неводных сред при крашении и печатании различных полимерных материалов. Поскольку большая часть красителей применяется в текстильной промышленности, описание теории и технологии крашения и печатания текстильных материалов дается с большими подробностями, чем описание процессов применения красителей в других отраслях производства.

При трактовке физико-химической сущности тех или иных процессов взаимодействия красителей с различными полимерными материалами из множества существующих точек зрения отображены только такие, которые выдержали проверку временем. Вместе с этим книга написана на основе современных исследований, выполненных признанными научными школами как у нас в стране, так и за рубежом.

Из числа работ по теории и практике применения красителей в учебник вошли результаты исследований, выполненных под руководством профессоров Г. Е. Кричевского, М. В. Корчагина, Л. И. Беленького, А. А. Хархарова, В. М. Бельцова, И. Я. Калонтарова, В. Ф. Андросова, Б. Э. Геллера, И. П. Страхова, а также коллективами кафедры ХТБМ Ивановского химико-технологического института и отдела химии текстильных материалов Института химии неводных растворов АН СССР. Широко использованы новые данные о строении красителей и химизме их превращений под действием различных реагентов. При изложении этого материала использованы работы научных коллективов, руководимых профессорами Б. И. Степановым, А. В. Ельцовым, М. А. Чекалиным, Б. М. Красовицким, В. Ф. Бородинским, Р. П. Смирновым, Г. Н. Ворожцовым и др.

Авторы выражают благодарность В. П. Васильеву, Б. Д. Березину, Б. И. Караваеву, О. И. Койфману, А. П. Морыганову, И. Б. Блиничевой, О. М. Лифенцеву, Т. Д. Захаровой, Ю. А. Калининскому, Е. А. Осминину за полезные советы и консультации при написании учебника.

Настоящий учебник издается впервые, поэтому, естественно, возможны некоторые недочеты как в методическом плане, так и по содержанию отдельных глав и разделов. Все замечания и указания на недостатки книги, а также советы и пожелания будут приняты авторами с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

ГЛАВА I

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПОДГОТОВКА К ПРОЦЕССАМ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИХ СТРОЕНИЯ

По своему происхождению все известные волокнистые материалы подразделяются на две большие группы: природные (натуральные) и химические (рис. 1). В свою очередь природные волокна можно подразделить на волокна растительного происхождения (хлопок, лен, пенька, джут и др.) и животного происхождения (шерсть, натуральный шелк). Сюда же входит природное минеральное асбестовое волокно.

В группе природных волокон наиболее важными являются хлопок, лен, шерсть. Натуральный шелк производится в ограниченных масштабах, а минеральное асбестовое волокно практически не используется для изготовления товаров народного потребления.

К химическим волокнам относятся искусственные и синтетические волокна. Искусственные волокна получают на химических предприятиях, но из природного сырья как органического (целлюлоза), так и неорганического (соединения кремния, металлы, их сплавы) происхождения. Химические волокна производят из синтетических полимеров: полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрилов, полиолефинов и др. Наиболее распространенным искусственным волокном является вискозное. В эту же группу входят медноаммиачное и ацетатные волокна. Вискозное и медноаммиачное волокна, состоящие из гидратцеллюлозы, часто называют также гидратцеллюлозными. Искусственные неорганические волокна находят ограниченное применение для изготовления текстильных материалов бытового назначения. Из группы синтетических волокон в наибольших масштабах используются полиамидные (капрон, найлон), полиэфирные (лавсан, терилен) и полиакрилонитрильные (нитрон, орлон) волокна. В дальнейшем в сырьевом балансе текстильной промышленности займут достойное место такие синтетические волокна, как, например, полиолефиновые (полипропиленовое), полихлорвиниловые (хлорин), поливинилспиртовые (винол).

Текстильные волокна независимо от их происхождения состоят из высокомолекулярных соединений — полимеров. Молекулярная масса природных волокнообразующих полимеров составляет от 100—200 тыс. до 1—2 млн. У химических волокон она колеблется от 15—20 тыс. до 200—300 тыс. Эти значения являются среднестатистическими, так как все высокомолекуляр-

ные соединения, как природные, так и синтетические, полидисперсны.

Волокнистые материалы отличаются друг от друга не только размерами макромолекул, но и их формой. Макромолекулы обычно сильно вытянуты в длину, которая во много раз превосходит их диаметр. Макромолекулы состоят из отдельных многократно повторяющихся элементарных звеньев. На концах макромолекулярных цепей, а в ряде случаев и в самих элементарных звеньях, обычно находятся активные функциональные группировки. Некоторые макромолекулы имеют боковые ответвления различной сложности и длины. Наличие объемистых боковых ответвлений уменьшает гибкость макромолекулярных цепей, причем тем сильнее, чем больше размер ответвлений.

Свойства волокон и их взаимодействие с красителями зависят не только от химического строения макромолекул, образующих волокнистые материалы, но и от расположения этих макромолекул в волокне — тонкой или надмолекулярной структуры волокон. Это понятие включает представления о степени упорядоченности расположения макромолекул полимера, наличии в волокне кристаллических и аморфных структур, соотношении между ними, возникновении и локализации сложных макромолекулярных ассоциатов — микрофибрилл, фибрилл и других более сложных надмолекулярных образований.

По современным представлениям, небольшие пучки макромолекул объединяются вместе благодаря действию межмолекулярных сил (силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, реже, например в шерстяном волокне, ковалентные связи) и образу-

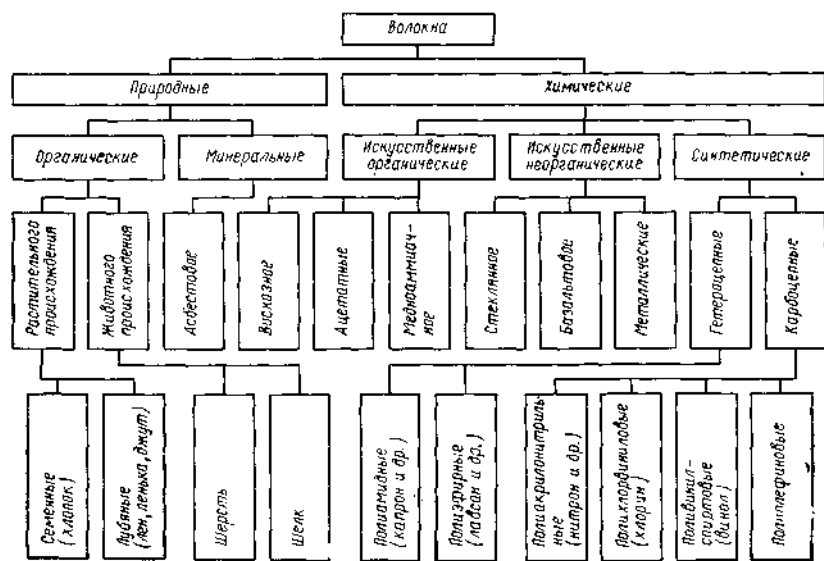


Рис. 1. Классификация текстильных волокон.

Рис. 2. Микрофибриллярная модель строения волокна.

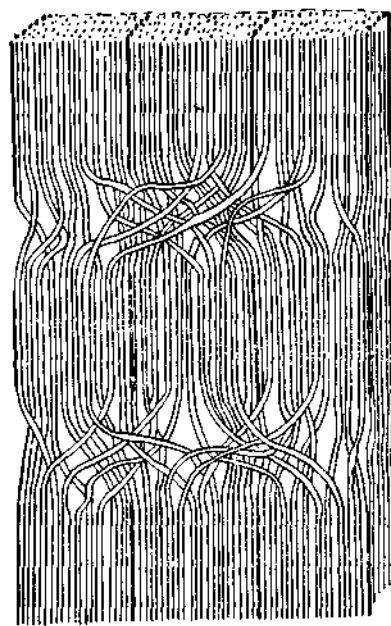
ют микрофибриллы, из которых в свою очередь формируются более крупные молекулярные комплексы — фибриллы.

Макромолекулы в микрофибриллах расположены преимущественно параллельно друг другу. Однако вследствие их большой длины и гибкости имеются и такие участки, где параллельное ориентированное расположение макромолекул нарушается, поэтому микрофибриллы не являются монолитными образованиями. Они включают различные по плотности упаковки и степени ориентации макромолекул участки и пронизаны системой пустот, образующих субмикроскопические свободные объемы.

Микрофибриллы и фибриллы располагаются более или менее ориентированно вдоль оси волокна или под небольшими углами к ней. Макромолекулы могут проходить одновременно через соседние микрофибриллы, прочно связывая их вместе. Фибриллы скрепляются между собой менее прочно, между ними имеется много продольных трещин, пор и т. п.

Вследствие неоднородности микрофибрилл и других более крупных элементов надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров текстильные волокна характеризуются наличием кристаллических и аморфных областей. Кристаллические области характеризуются высокой степенью упорядоченности расположения макромолекул, аморфные — более хаотическим расположением макромолекул. Кристаллические и аморфные области в волокнах обнаруживаются методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Доля объема полимера, занятая кристаллическими образованиями, может изменяться в широких пределах (40—80%) и зависит от происхождения волокна, условий его формирования и строения макромолекул. Переход от кристаллической к аморфной части в полимере происходит не скачкообразно, а постепенно, через ряд промежуточных форм упорядоченности. При этом вполне возможно прохождение одних и тех же макромолекул как через кристаллические, так и через аморфные области (рис. 2).



Наличие в волокнистых материалах микрокристаллических участков с различной степенью ориентации и уплотнения макромолекул является важным фактором, определяющим реакционную способность, упругоэластические свойства и прочность различных волокон. Аморфные, менее уплотненные участки играют важную роль в процессах крашения и печатания текстильных материалов; они обеспечивают возможность диффузии красителя в толщу волокна. Плотные микрокристаллические области недоступны для молекул или ионов красителей. В процессе эксплуатации текстильных материалов вследствие наличия аморфных и кристаллических участков в микрофибриллах происходит перераспределение местных перенапряжений и тем самым повышается износостойкость волокон.

1.2. ПРИРОДНЫЕ ВОЛОКНА

1.2.1. Волокна растительного происхождения

Среди растительных волокон наибольшее значение имеют хлопок и лен. Несмотря на различия в морфологической структуре входящих для этих волокон является то, что основным веществом, входящим в их состав, является целлюлоза. Содержание целлюлозы в зрелом абсолютно сухом хлопковом волокне составляет примерно 95%, а в льняном 75—78%. Основными примесями являются: воскообразные вещества, азотсодержащие (белковые) вещества, пектиновые вещества, лигнин, минеральные соли и естественные красители, придающие волокнам в некоторых случаях нежелательный оттенок. Эти примеси в большей или меньшей степени должны быть удалены из волокна, чтобы обеспечить взаимодействие красителей и других препаратов с целлюлозой.

Хлопковое волокно имеет форму плоской штопорообразно закрученной ленточки. По структуре оно неоднородно и состоит из очень тонкой наружной оболочки, называемой первичной клеточной стенкой, и вторичной клеточной стенки, построенных из целлюлозы. Внутри волокна имеется канал. Макромолекулы целлюлозы в первичной клеточной стенке расположены хаотично, и небольшие их пучки ориентированы почти перпендикулярно оси волокна. Во вторичной стенке макромолекулы целлюлозы более упорядочены: они образуют длинные нитевидные фибриллы, ориентированные под небольшим углом к оси волокна. Сопутствующие вещества сосредоточены в основном в первичной стенке и в канале хлопкового волокна. Лигнин в хлопковом волокне отсутствует, но он попадает в хлопчатобумажную ткань вместе с остатками семенных коробочек, листочков и стеблей, которые образуют в ткани загрязнения в виде мелких вкраплений, так называемых галочек.

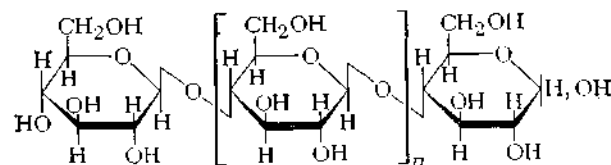
Техническое льняное волокно в отличие от хлопка состоит из веретенообразных элементарных волоконцев, соединенных

между собой в лубяные пучки с помощью срединных пластинок. Элементарные волокна в основном образованы из целлюлозы, а срединные пластинки — из пектиновых веществ и отчасти из лигнина. Макромолекулы целлюлозы в элементарных волокнах льна хорошо ориентированы и образуют надмолекулярные комплексы в виде микрофибрилл и фибрилл. Примесей в техническом льняном волокне значительно больше, чем в хлопковом. Однако для их удаления нельзя применять жесткие условия, так как при этом разрушаются срединные пластинки и техническое льняное волокно распадается на элементарные хлопкоподобные волокна.

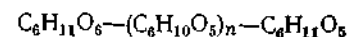
Очищенные хлопковое и льняное волокна гигроскопичны. Они эффективно поглощают влагу из воздуха, и в нормальных атмосферных условиях (20 °C, относительная влажность воздуха 65%) хлопковое волокно содержит 6—8% влаги, а льняное — до 12%.

В сухом состоянии хлопковое и льняное волокна практически недоступны для проникновения в них красителей. В водной среде происходит набухание волокон хлопка и льна, при этом диаметр пор достигает 3—7 нм. Увеличивается также активная поверхность волокон: с 15—20 м²/г в сухом состоянии до 100—200 м²/г в набухших волокнах. Все это способствует диффузии красителей в волокно и взаимодействию их с целлюлозой на активной внутренней поверхности. С учетом сказанного необходимо более подробно рассмотреть особенности строения и свойства целлюлозы.

Целлюлоза, ее строение и свойства. Целлюлоза является полисахаридом. Макромолекула целлюлозы состоит из звеньев глюкопиранозы, которые соединены друг с другом β-глюкозидными (ацетальными) связями, образующимися между первым и четвертым углеродными атомами соседних звеньев. Степень полимеризации (*n*) целлюлозы обычно колеблется в довольно широких пределах — от 300—800 для гидратцеллюлозных волокон до 10 000—15 000 для целлюлозы хлопка и льна.



Концевые звенья цепи макромолекулы целлюлозы несколько отличаются по строению от ее внутренних звеньев. Одно из них может раскрываться с образованием альдегидной группы, а другое — содержит четыре гидроксильные группы, а не три, как все внутренние остатки. Эмпирическую формулу целлюлозы можно изобразить следующим образом:



Окисление может сопровождаться разрывом гликозидных связей, что в свою очередь может привести к снижению молекулярной массы целлюлозы и механической прочности волокна. Степень окислительной деструкции зависит от природы окислителя, его концентрации, температуры, pH среды. В промышленных условиях эти параметры регулируют таким образом, чтобы обеспечить наибольшую сохранность исходной целлюлозы и достигнуть при этом хорошей очистки волокна от примесей, придать текстильным материалам нужную степень белизны и повышенную крашиваемость.

В отличие от окислителей, восстановители, используемые при белении целлюлозных текстильных материалов, а также при их крашении и печатании, не вызывают деструкцию целлюлозы и не изменяют ее свойств.

Одновременное воздействие на целлюлозу света, влаги и кислорода воздуха приводит к ее деструкции. При этом протекают процессы фотолиза, фотоокисления и фотогидролиза; последние два процесса преобладают.

Целлюлозные волокна разрушаются плесневыми грибами и бактериями. Если влажность материала достигает 10%, то на нем могут развиваться грибки, а при влажности не менее 20% — бактерии. Волокно, пострадавшее от действия микроорганизмов, теряет прочность и способно растворяться в растворах щелочей. Пораженные грибами места внешне проявляются в виде пятен различной окраски, поражение бактериями чаще всего не отражается на внешнем виде текстильного материала даже при сильном его разрушении.

Устойчивость целлюлозы к действию повышенной температуры зависит от времени обработки и среды, в которой она осуществляется. Так, при 100°C целлюлоза в течение длительного времени не изменяет своих свойств и не разрушается. При более высоких температурах (150—180°C) возможна только кратковременная обработка (1—5 мин) целлюлозного волокна. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к термической деструкции целлюлозы. При 270—300°C происходит пиролиз целлюлозы с образованием карбонизованного материала, а также газообразных и жидких продуктов разрушения волокна.

1.2.2. Волокна животного происхождения

К этой группе волокон относятся шерсть и натуральный шелк. Волокна животного происхождения построены из белка, поэтому их называют белковыми.

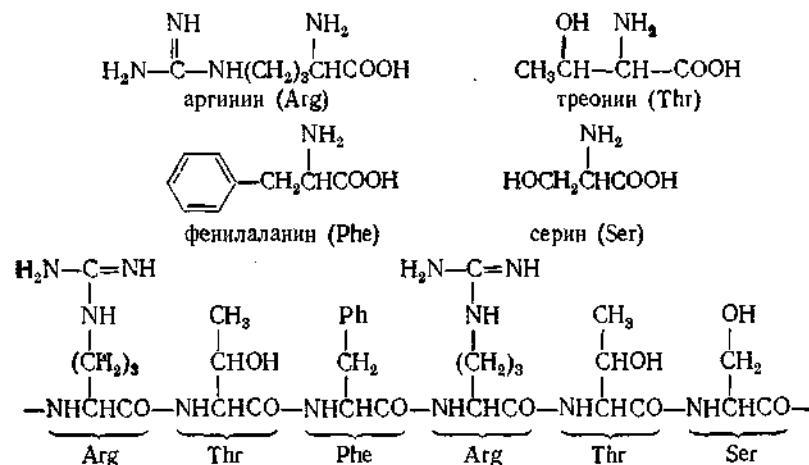
Шерсть. В шерстяном волокне различают два слоя — чешуйчатый и корковый. Чешуйчатый наружный слой состоит из ороговевших клеток, имеющих форму чешуек, а корковый внутренний слой — из веретенообразных клеток, соединенных межклеточным веществом. В волокнах грубой шерсти имеется также

третий, сердцевидный, слой, представляющий собой внутренний канал, заполненный высохшими клетками и воздухом.

По способности поглощать влагу из атмосферы шерсть превосходит все известные волокнистые материалы; ее кондиционная влажность (при 20°C и относительной влажности воздуха 65%) составляет 15—17%.

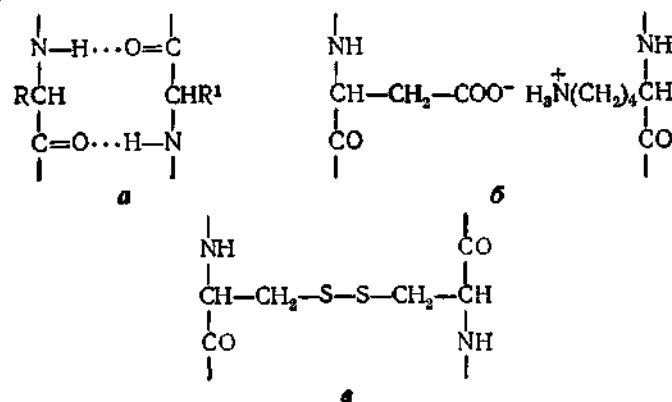
Главной составной частью шерстяного волокна является белок, называемый кератином. Характерной его особенностью является наличие в макромолекуле серы (3,1%). Молекулярная масса кератина 60 000—80 000, по некоторым данным — даже 1 000 000.

Макромолекулы кератина построены из остатков девятнадцати различных аминокислот, связанных между собой пептидными связями —CONH—. На концах цепей с одной стороны имеется аминогруппа, с другой — карбоксильная группа. Чередование и последовательность расположения отдельных аминокислотных остатков в макромолекуле кератина полностью не известны. Однако имеются вполне достоверные сведения о строении отдельных фрагментов таких цепей. Так, установлено строение участка полипептидной цепи, построенной из остатков аргинина, треонина, фенилаланина и серина.



Из приведенной выше формулы небольшого участка цепи кератина можно видеть, что в основной цепи имеются боковые ответвления, на долю которых приходится до 45% относительной молекулярной массы. Боковые ответвления заканчиваются неполярными $[\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ или полярными ($\text{NH}_2, \text{COOH}, \text{OH}, \text{SH}$ и др.) группировками. Активные полярные функциональные группы боковых цепей взаимодействуют друг с другом в пределах одной и той же полипептидной цепи, а также и с соответствующими группами другой макромолекулы. Межмолекулярные взаимодействия осуществляются посредством

водородных (а), ионных (б) и ковалентных дисульфидных (в) связей:

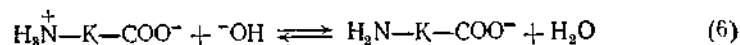


Полипептидные цепи образуют в волокне микрофибриллы и фибриллы. Эти структурные образования неоднородны, что предопределяет наличие кристаллических, аморфных и псевдокристаллических областей.

Вследствие неплотности упаковки различных структурных элементов шерстяное волокно пронизано системой субмикроскопических пор. В сухом волокне размер их составляет 0,3—0,6 нм, в набухшем волокне — до 4—6 нм. Соответственно этому возрастает и активная внутренняя поверхность шерстяного волокна: от 1 м²/г в сухом состоянии до 200 м²/г при набухании в водной среде.

В зависимости от внешних воздействий полипептидные цепи кератина могут принимать различные конформации. Различают две основные взаимобратимые модификации: α (исходное волокно) и β (вытянутое волокно). Кроме того, возможно существование временно фиксированной, постоянно фиксированной и сверхсокращенной форм. Переход из исходной α-структуры в другие модификации происходит при воздействии на растянутое волокно горячей воды или пара. В практическом отношении наиболее интересна конформация, отвечающая структуре фиксированной формы кератина. Она возникает при длительной (30—60 мин) обработке растянутого волокна паром; при 110—115 °С длительность обработки резко уменьшается.

Наличие амино- и карбоксигрупп на концах макромолекулы кератина и в боковых ответвлениях обуславливает амфотерные свойства этого волокна. Обычно его полипептидные цепочки упрощенно представляют в форме биполярного иона (К — остаток кератина), который может реагировать как с кислотами (уравнение 5), так и с основаниями (уравнение 6).

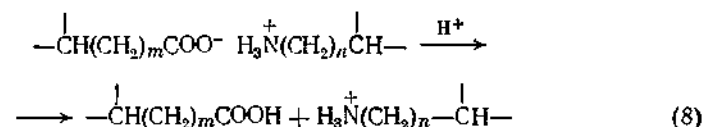
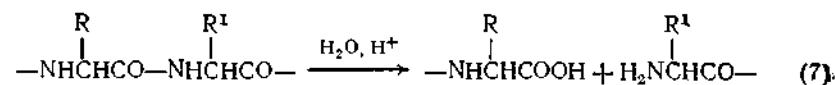


В кислой среде кератин приобретает избыточный положительный заряд, а в щелочной — избыточный отрицательный заряд. При определенном значении рН среды эти заряды уравниваются. Такое значение рН носит название изоэлектрической точки. Для кератина шерсти оно составляет 4,2—4,8. Полная обменная емкость (по кислоте) шерстяного волокна при подавлении кислотной диссоциации всех карбоксильных групп кератина составляет 0,8—0,9 моль/кг. Полная обменная емкость (по щелочи) равна 0,9 моль/кг.

Химические свойства шерстяного волокна и чувствительность его к действию различных реагентов определяется наличием амидных групп, дисульфидных связей, а также амино- и карбоксигрупп.

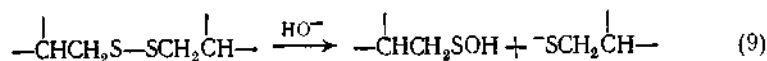
Шерсть, как и целлюлозные волокна, активно взаимодействует с молекулами воды. Поглощение волокном влаги сопровождается его набуханием, причем в момент насыщения диаметр волокна увеличивается на 18—20%, а длина — на 1,5—2%. Изменяются и физико-механические свойства волокна: оно сильнее растягивается и становится менее прочным. Влага действует как внутримолекулярная смазка, уменьшая силы сцепления между полипептидными цепями вследствие диссоциации ионных связей и ослабления взаимного притяжения амино- и карбоксигрупп в боковых цепях.

Разбавленные растворы минеральных кислот при невысокой температуре существенно не изменяют прочность шерстяного волокна. Повышение температуры, концентрации кислоты в растворе и продолжительности обработки могут вызвать разрушение волокна в результате гидролиза амидных связей главной цепи (уравнение 7) и разрыва межмолекулярных ионных связей (уравнение 8). Органические кислоты меньше разрушают кератин шерсти, чем минеральные кислоты.



В отличие от природных целлюлозных волокон шерсть гораздо более чувствительна к действию щелочей, чем к действию кислот. При действии щелочи на кератин шерсти происходят: гидролиз амидных связей главных цепей и разрыв межмолекулярных ионных и дисульфидных связей (уравнение 9). Скорость реакции кератина шерсти с щелочами гораздо выше, чем скорость его реакции с кислотами. Так, например, в горячем 3%-ном растворе гидроксида натрия шерсть растворяется

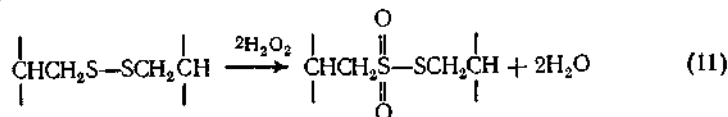
почти мгновенно. Растворы соды и аммиака меньше разрушают шерстяное волокно.



При действии восстановителей прежде всего разрываются дисульфидные связи. Например, под действием NaHSO_3 они расщепляются с образованием меркапто- и S-сульфогрупп (уравнение 10). При действии восстановителей в щелочной среде, например разбавленных растворов сульфида натрия, разрыв дисульфидных связей сопровождается полным расщеплением амидных и ионных связей.



Из окислителей при обработке шерсти чаще всего используют пероксид водорода, который действует главным образом на дисульфидные связи кератина (уравнение 11). Увеличение длительности процесса, температуры или концентрации раствора приводит к разрыву окисленных дисульфидных связей и отщеплению серы. Кроме того, в этих условиях пероксид водорода разрушает и амидные связи кератина. При низкой концентрации в растворе (до 5 г/л) и температуре не выше 60°C пероксид водорода, разрушая окрашенные примеси в шерстяном волокне, практически не повреждает кератин.



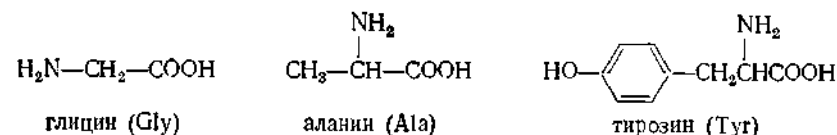
При фотохимическом разрушении шерсти под действием света и атмосферных условий происходит разрыв дисульфидных связей, отщепление серы и ее окисление до сернистой и серной кислот, ускоряющих гидролиз пептидных связей. Все это влечет за собой понижение прочности волокна.

Длительное нагревание шерстяного волокна при 100°C увеличивает его жесткость и способность к электризации вследствие большой потери влаги. При $110\text{—}115^\circ\text{C}$ шерсть делается хрупкой и заметно желтеет. При $150\text{—}160^\circ\text{C}$ начинается термическое разложение волокна, которое более интенсивно проходит при $170\text{—}200^\circ\text{C}$. Процесс термодеструкции, как и горение, сопровождается появлением характерного запаха жженных перьев. Кратковременное нагревание шерсти при $150\text{—}170^\circ\text{C}$ не вызывает заметной деструкции волокна, что очень важно при крашении и отделке изделий из шерсти и ее смесей с другими волокнами.

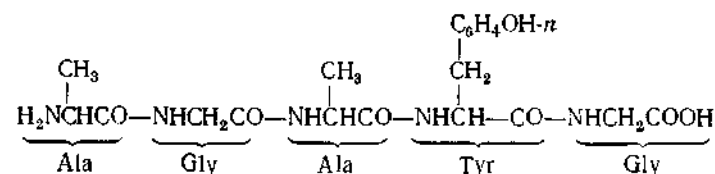
Натуральный шелк. Шелковое волокно состоит из двух нитей, образованных белком фиброном, которые склеены другим белком — серицином. В шелке-сырце содержится 75—80% фиб-

роина, 20—25% серицина. В процессах подготовки к крашению серицин полностью удаляется и готовые нити натурального шелка почти на 100% состоят из фиброина.

По аминокислотному составу фиброин довольно значительно отличается от кератина. Основными аминокислотами, входящими в состав фиброина, являются глицин, аланин, серин и тирозин.



В качестве примера можно привести один из фрагментов цепи, выделенный из фиброина при его регулируемом кислотном гидролизе:



Другие аминокислотные остатки, входящие в состав фиброина, включаются в его макромолекулы между этими сравнительно большими фрагментами цепи. Относительная молекулярная масса фиброина, по данным различных исследований, колеблется от 80 000 до 100 000.

Характерной особенностью полипептидной цепи фиброина является относительно малая разветвленность: содержание боковых цепей составляет не более 19%. Волокно шелка содержит больше ориентированных (кристаллических) участков, чем, например, волокно шерсти. Отдельные участки макромолекул фиброина практически полностью вытянуты до геометрических размеров, определяемых межатомными расстояниями, и связаны между собой водородными связями или силами Ван-дер-Ваальса. В тех местах макромолекулы, где имеются достаточно большие заместители, высокая плотность упаковки не достигается. Поэтому здесь образуются менее ориентированные (аморфные) участки. Макромолекулы фиброина в этих участках взаимодействуют между собой путем образования связей, в частности ионных связей, по функциональным группам в боковых цепях.

Фиброин, как и кератин, является амфотерным полиэлектролитом, способным взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями. Изoeлектрическая точка фиброина лежит в области pH 3,5—4. Полная обменная емкость (по кислоте) у фиброина ниже, чем у кератина шерсти, и составляет 0,2—0,3 моль/кг.

По отношению к химическим реагентам шелк ведет себя аналогично шерсти, за исключением тех специфических реакций, которые характерны только для кератина благодаря наличию в нем серы.

Фиброин выдерживает нагревание до 140 °С, но при 180 °С начинает разрушаться. Он гидрофилен и активно поглощает воду; кондиционная влажность фиброина 11—12%. В воде фиброин набухает, при этом диаметр волокна увеличивается на 18—19%, а длина — на 1—2%.

Действие на фиброин кислот и щелочей в значительной степени зависит от условий обработки: концентрации, температуры раствора и продолжительности процесса.

Разбавленные растворы органических кислот не повреждают фиброин даже при кипячении в течение 1—2 ч. Кратковременная обработка (20—30 мин) этими растворами усиливает природный блеск и характерный гриф шелкового волокна. Разбавленные растворы минеральных кислот (при pH 1,75) даже при непродолжительном кипячении разрушают фиброин. Кислотный гидролиз полипептидных цепей фиброина протекает аналогично гидролизу кератина шерсти. Концентрированные растворы минеральных кислот растворяют фиброин даже при 25 °С.

К действию щелочей фиброин, как и кератин, более чувствителен, чем к действию кислот. В частности, в 5%-ном растворе гидроксида натрия фиброин растворяется при кипячении, а в концентрированном — при 25 °С. Разрушение волокна обусловлено гидролизом макромолекул по амидным связям. Менее разрушительное действие оказывают сода, фосфаты и силикат натрия; минимальна деструкция фиброина в растворах мыла и аммиака.

Фиброин очень чувствителен к совместному действию солнечного света, воздуха и влаги (фотохимическая деструкция), а также к действию окислителей. Считают, что начальной стадией окислительной деструкции фиброина является окисление первичных гидроксильных групп серина, а также дезаминирование боковых цепей; образующиеся при этом группировки значительно понижают устойчивость пептидных связей в основной цепи фиброина.

Разбавленные растворы пероксида водорода при 60—70 °С и длительности воздействия 1—2 ч не повреждают фиброин и применяются для белины изделий из шелка. Не повреждают шелковое волокно и такие восстановители, как гидросульфит натрия, ронгалит и дитионит* натрия, которые разрушают кератин шерсти.

Фиброин, как и кератин, устойчив к действию плесневых грибов и бактерий, разрушающих целлюлозные волокна.

* Дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ранее неверно называли гидросульфитом; его не следует путать с солью NaHSO_3 — гидросульфитом натрия (по номенклатуре IUPAC).

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

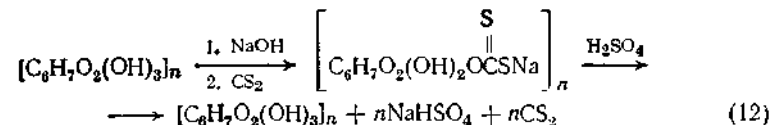
1.3.1. Искусственные волокна

К искусственным волокнам относят вискозное, медноаммиачное и ацетатные волокна. Основным сырьем для производства этих волокон служит высококачественная древесная целлюлоза.

При изготовлении вискозного и медноаммиачного волокон из природной целлюлозы получают растворимые производные, из растворов которых формуют волокна требуемой формы, длины, тонины и с нужными физико-механическими свойствами. При формовании таких волокон в осадительной ванне происходит регенерирование целлюлозы, образуются так называемые гидратцеллюлозные волокна. По относительной молекулярной массе, физической структуре, форме упаковки и расположению макромолекул, а также по ряду других особенностей строения волокна из регенерированной целлюлозы существенно отличаются от природных целлюлозных волокон — хлопка и льна.

В отличие от вискозного и медноаммиачного волокон ацетатные волокна построены не из целлюлозы, а из ее эфиров — ди- и триацетатов целлюлозы. При их производстве природную целлюлозу сначала превращают в соответствующие ацетаты и уже из этих продуктов формуют волокна.

Вискозное волокно. Для получения этого волокна древесную целлюлозу обрабатывают 18—20%-ным раствором гидроксида натрия. Получаемую при этом щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом и образовавшийся ксантогенат целлюлозы растворяют в разбавленном растворе щелочи. Раствор ксантогената целлюлозы — вискозу — после ряда операций (созревание, фильтрация, обезвоздушивание) продавливают через фильеры с большим числом отверстий очень малого диаметра в осадительную ванну, в которой находятся серная кислота, сульфаты натрия и цинка и вода. В осадительной ванне происходят: нейтрализация щелочи с одновременным осаждением ксантогената целлюлозы и его разложение с выделением регенерированной целлюлозы (уравнение 12).



Свежесформованное волокно для придания требуемых физико-механических свойств вытягивают. В момент вытягивания макромолекулы регенерированной целлюлозы ориентируются вдоль оси волокна. Регулированием состава осадительной ванны и скорости вытягивания нити добиваются получения волокон с такой надмолекулярной структурой, которая наилучшим образом соответствует требованиям дальнейшей переработки и экс-

платации вискозного волокна. При вытягивании формирующегося волокна, когда поверхностные слои находятся в пластичном состоянии, во внутренних слоях коагуляция ксантогената целлюлозы полностью не завершена и, следовательно, не происходит ориентация ассоциатов макромолекул. В результате этого обычное вискозное волокно имеет неоднородную по толщине структуру. Степень ориентации и плотность упаковки макромолекул на поверхности волокна всегда больше (так называемая ориентированная оболочка), чем внутри волокна. Наличие такой оболочки неблагоприятно сказывается на свойствах вискозного волокна и, в частности, на его окрашиваемости.

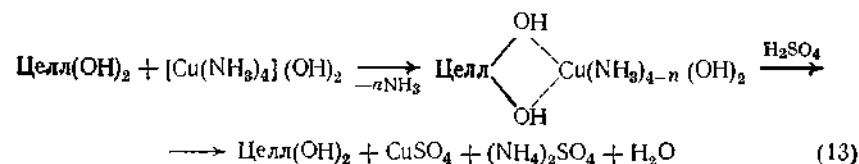
После формования вискозное волокно подвергается операциям отделки для удаления всех загрязнений и примесей, а также придания белизны, мягкости и эластичности.

В процессе превращения в вискозное волокно природная целлюлоза многократно подвергается воздействию концентрированных растворов различных реагентов. В результате этого происходит разрыв части гликозидных связей и снижение молекулярной массы целлюлозы. Средняя степень полимеризации целлюлозы в вискозных волокнах составляет 300—800. Как и в природных целлюлозных волокнах макромолекулы целлюлозы в вискозном волокне образуют надмолекулярные комплексы, состоящие из микрофибрилл и фибрилл. Вдоль лент микрофибрилл чередуются участки с различной кристаллическостью и плотностью упаковки макромолекул. Степень кристалличности обычных текстильных вискозных волокон составляет по рентгено-скопическим данным 40—50%.

По физико-химическим свойствам наиболее близки к хлопковому волокну полновискозное волокно и высокомолекулярное вискозное волокно. Поливискозное волокно характеризуется более высокой степенью полимеризации целлюлозы, чем вискозное волокно, повышенной ориентацией макромолекул целлюлозы и более однородной структурой.

Медноаммиачное волокно. При производстве медноаммиачного волокна для растворения природной целлюлозы используют медноаммиачный реактив. Его получают из гидроксида меди или основных солей меди и концентрированного раствора аммиака (содержание аммиака не менее 25%), взятого в избытке. В результате реакции между компонентами раствора образуется гидроксид тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Считают, что целлюлоза растворяется в этом реактиве благодаря взаимодействию его с вторичными гидроксильными группами ангидрогликозного звена (уравнение 13). Формование медноаммиачного волокна обычно осуществляют двухваннным способом. Струйки прядильного раствора, выходящие из фильеры, увлекаются током воды и вытягиваются, при этом толщина их уменьшается в сотни раз. Одновременно вода частично разрушает медноаммиачный комплекс целлюлозы, окончательное разложение которого и регенерация целлюлозы осуществляется

на второй стадии формования, когда затвердевшие струйки погружаются в 1,5—2%-ный раствор серной кислоты.



Таким образом, медноаммиачное волокно называется так только по способу производства. На самом же деле оно, как и вискозное, состоит из регенерированной целлюлозы и относится к группе гидратцеллюлозных волокон. После формования волокно промывают для удаления кислоты и солей.

Медноаммиачное волокно характеризуется однородностью структуры и отсутствием поверхностной ориентированной оболочки, благодаря чему оно окрашивается более равномерно, чем вискозное волокно. По остальным показателям оно аналогично обычным вискозным волокнам.

Свойства гидратцеллюлозных волокон. Эти волокна обладают высокой гидрофильностью, их кондиционная влажность составляет 12—13%. В воде они быстро набухают, увеличиваясь в диаметре на 40—50%, а в длину — на 2—5%. В капиллярах набухших гидратцеллюлозных волокон удерживается примерно в два раза большее количество воды, чем в набухших хлопковых волокнах. Набухание гидратцеллюлозных волокон способствует выравниванию их внутренней структуры.

Повышенная гигроскопичность и большая химическая активность гидратцеллюлозных волокон по сравнению с хлопковым волокном объясняются более низкой степенью кристалличности целлюлозы в гидратцеллюлозных волокнах. Вследствие этого, а также из-за меньшего размера макромолекул у гидратцеллюлозных волокон наблюдается большая потеря прочности при набухании в воде. В мокром состоянии прочность вискозного и медноаммиачного волокон снижается на 40—50%.

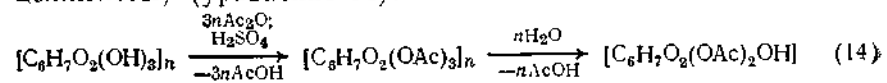
В сухом состоянии гидратцеллюлозные волокна пронизаны системой субмикроскопических пор с размерами менее 1 нм, которые практически недоступны для проникновения молекул красителей и других реагентов. При набухании в воде размеры пор возрастают до 3—7 нм, и гидратцеллюлозные волокна становятся восприимчивыми к красителям. Повышенная набухаемость и более высокая доступная внутренняя поверхность в набухших гидратцеллюлозных волокнах по сравнению с хлопком обеспечивает им лучшую окрашиваемость. Однако в ряде случаев окраски получаются неравномерными (зебрность). Это обусловлено неоднородностью физической и химической структуры волокон, их различной тониной и плотностью.

По отношению к действию различных химических реагентов гидратцеллюлозные волокна мало отличаются от природных

целлюлозных волокон. Гидратцеллюлозные волокна легче, чем хлопок растворяются в медноаммиачном реактиве, менее устойчивы к действию растворов кислот, кислых солей и окислителей. Вследствие меньшей относительной молекулярной массы гидратцеллюлозы по сравнению с хлопковой целлюлозой они растворяются в концентрированных растворах щелочей. К действию разбавленных растворов щелочей гидратцеллюлозные волокна вполне устойчивы.

Свет, атмосферные условия, микроорганизмы и повышенные температуры действуют на гидратцеллюлозные волокна так же, как и на волокна из природной целлюлозы.

Ацетатные волокна. Эти волокна производят из ацетатов целлюлозы, которые получают обработкой хлопковой или высококачественной древесной целлюлозы уксусным ангидридом Ac_2O в присутствии серной кислоты (катализатор). Конечным продуктом этой реакции всегда является триацетат целлюлозы. Если необходимо получить ацетаты целлюлозы с более низкой степенью этерификации с равномерным распределением ацетильных групп в макромолекуле, вначале синтезируют триацетат целлюлозы (первичный ацетат целлюлозы), а затем его частично омыляют до диацетата целлюлозы (вторичный ацетат целлюлозы) (уравнение 14).



При производстве ацетатных волокон используют как триацетат, так и диацетат целлюлозы. Содержание связанной уксусной кислоты в первом равно 62,4%, во втором — 53,0—56,5%; степень полимеризации 250—300. Волокно, полученное из триацетата целлюлозы, называют триацетатным, а из диацетата целлюлозы — ацетатным.

Триацетатное волокно формуют из вязких растворов триацетата целлюлозы в дихлорметане, а ацетатное — из растворов диацетата целлюлозы в ацетоне. При формировании струйки раствора, выдавливаемые из фильер, обогреты горячим воздухом, растворитель испаряется и образуется соответствующее волокно. Обязательной стадией процесса производства триацетатного волокна является термообработка. Ее проводят при 220—240 °C в течение 50—60 с. В результате термообработки повышаются прочность и термостойкость волокна, увеличивается устойчивость его к усадке.

Ацетатное и триацетатное волокна в отличие от гидратцеллюлозных термопластичны. При 140—150 °C (для ацетатного волокна) и 180—190 °C (для триацетатного волокна) они начинают деформироваться, а при температурах соответственно 230 и 290 °C — плавиться с разложением.

Химические свойства ацетатных волокон определяются наличием в их макромолекулах сложноэфирных и гидроксильных групп и глюкозидных связей. Эти волокна менее гигроскопичны,

чем гидратцеллюлозные из-за меньшего содержания гидроксильных групп. Кондиционная влажность ацетатного волокна составляет 6,0—6,5%, а триацетатного — ~3,0%. Пониженным влагопоглощением обусловлена сильная электризуемость ацетатных волокон.

В воде ацетатные волокна набухают слабее хлопкового и, особенно, гидратцеллюлозных волокон. При набухании в воде ацетатного волокна его поперечные размеры увеличиваются всего на 5—10%, а длина — на 0,1—0,3%, при этом оно поглощает в 3—4 раза меньше воды, чем вискозное. Триацетатное волокно в воде практически не набухает. В мокром состоянии прочность ацетатных волокон понижается на 30—40%, а триацетатных — на 15—20%. Меньшая потеря прочности в случае триацетатного волокна объясняется более низким содержанием гидроксильных групп.

Полярные растворители вызывают сильное набухание или даже растворение ацетатных волокон. Триацетатное волокно более стойко к действию растворителей; в ацетоне оно сильно набухает, но не растворяется. Неполярные растворители (бензол, толуол, уайт-спирит) не действуют на ацетатные волокна.

Растворы щелочей при $\text{pH} > 9,5$ вызывают омыление ацетатного волокна, усиливающееся при повышении температуры и концентрации щелочи. Триацетатное волокно, которое не набухает в водных растворах, более устойчиво к действию разбавленных растворов щелочей; при невысоких температурах омыление происходит только на поверхности волокна, так что образуется очень тонкая пленка, состоящая из ацетатов целлюлозы с низкой степенью этерификации и гидратцеллюлозы. Это приводит к повышению гигроскопичности волокна, снижает его способность к электризации и увеличивает крашнестойкость. В горячих концентрированных растворах щелочей ацетатные волокна быстро омыляются и частично растворяются.

Холодные разбавленные растворы кислот практически не действуют на ацетатные волокна, а в горячих растворах идет омыление сложноэфирных групп и гидролиз глюкозидных связей, сопровождающийся снижением степени полимеризации макромолекул и уменьшением прочности волокна.

К действию окислителей, света и атмосферных условий ацетатные волокна, особенно триацетатное, более устойчивы, чем гидратцеллюлозные волокна, а по устойчивости к действию микроорганизмов ацетатные волокна превосходят многие природные волокна. Поскольку ацетатные волокна плохо набухают в воде, размеры субмикроскопических пор в них не увеличиваются, и молекулы красителей многих классов не могут проникнуть в волокно.

Ацетатные волокна не окрашиваются красителями, предназначенными для крашения целлюлозных волокон; по способности к взаимодействию с красителями эти волокна приближаются к синтетическим волокнам.

1.3.2. Синтетические волокна

Эти волокна получают из синтетических высокомолекулярных соединений. В зависимости от строения основной цепи полимера они делятся на гетероцепные (например, полиэфирные, полиамидные) и карбоцепные (полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, поливинилхлоридные, полиолефиновые и др.).

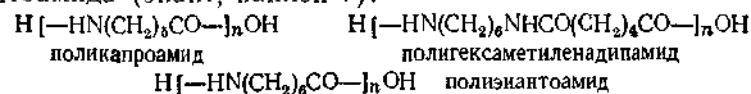
Синтетические полимеры, обладающие волокнообразующими свойствами, должны удовлетворять следующим требованиям: 1) иметь достаточно высокую молекулярную массу; 2) их макромолекулы должны иметь вытянутую форму и минимальное число разветвлений; 3) необходимо наличие полярных групп; 4) должны растворяться с образованием вязких растворов или плавиться без разложения.

Синтез таких полимеров осуществляют с помощью реакций полимеризации или поликонденсации. Выбор типа реакции зависит от строения и свойств исходных низкомолекулярных веществ — мономеров. Методом полимеризации получают главным образом полимеры, используемые в производстве карбоцепных волокон, в основной цепи которых содержатся только атомы углерода. Реакции поликонденсации и полимеризации циклов широко применяют при синтезе полимеров для гетероцепных волокон. Макромолекулы этих полимеров содержат в основной цепи помимо атомов углерода и другие элементы, например атомы кислорода и азота.

Общий метод получения синтетических волокон состоит в том, что волокнообразующие полимеры в виде расплавов или растворов в соответствующих растворителях продавливают через фильеры. После охлаждения или удаления растворителей путем их испарения тонкие струйки полимера затвердевают, образуя волокна в виде бесконечной нити. Иногда для удаления растворителя вытекающие из фильер струйки пропускают через осадительную ванну. Свежесформованное волокно не обладает достаточной механической прочностью и даже бывает хрупким. Для придания необходимых механических и физико-химических свойств нитям их многократно вытягивают.

Из всего многообразия существующих ныне синтетических волокон в текстильной промышленности наибольшее применение находят: из гетероцепных волокон — полиамидные и полиэфирные, из карбоцепных — полиакрилонитрильные. Перспективными карбоцепными волокнами являются полиолефиновые, поливинилспиртовые и поливинилхлоридные.

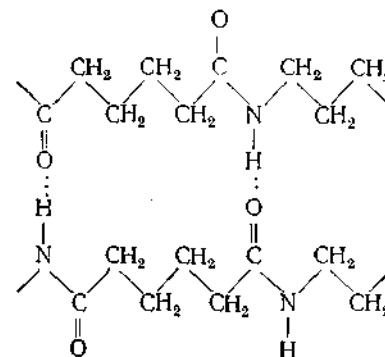
Полиамидные волокна. Эти волокна получают из полиамидов — полимеров, содержащих в основной цепи амидные группы $-\text{NHCO}-$: поликапроамида (капрон, дедерон, силон, найлон 6), полигексаметиленадипамида (анид, найлон 6,6), полиэнантоамида (энант, найлон 7).



Число повторяющихся элементарных звеньев (n) в макромолекулах полиамидов колеблется от 100 до 200. На одном конце каждой макромолекулы имеется аминогруппа, на другом — карбоксильная группа ($\text{H}_2\text{N}-\text{П}-\text{COOH}$ или $^+\text{NH}_3-\text{П}-\text{COO}^-$).

Полиамидные волокна, как и белковые, обладают амфотерными свойствами. Полная обменная емкость (по кислоте) составляет 0,04—0,06 моль/кг, т. е. содержание свободных аминогрупп в полиамидных волокнах в 15—20 раз меньше, чем в кератине шерсти и в 4—5 раз меньше, чем в фиброине шелка. При обработке полиамидных волокон кислотами при $\text{pH} < 2$ полная обменная емкость (по кислоте) резко возрастает; это связано как с гидролизом полиамида, приводящим к образованию новых аминогрупп, так и, возможно, с ионизацией амидных групп.

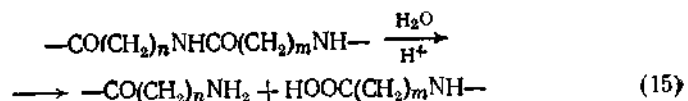
В кристаллических областях волокна благодаря наличию амидных групп макромолекулы связаны между собой водородными связями, что обуславливает относительно высокие (225—260 °C) температуры плавления этих волокон. Степень кристалличности для различных текстильных полиамидных волокон составляет 40—60%. Строение кристаллического участка полиамидных цепей, связанных водородными связями, можно представить следующим образом:



Высокая кристалличность обуславливает хорошие физико-механические свойства полиамидных волокон: высокую прочность, эластичность, устойчивость к истиранию и многократным деформациям изгиба. Вместе с этим повышение кристалличности отрицательно сказывается на гигроскопичности полиамидных волокон и их способности набухать в воде. Кондиционная влажность полиамидных волокон не превышает 3—4%. Набухание в воде приводит к увеличению диаметра волокна всего на 3%.

Полиамидные волокна очень чувствительны к действию кислот. При повышенных температурах даже разбавленные раство-

ры минеральных кислот вызывают деструкцию волокна (уравнение 15).

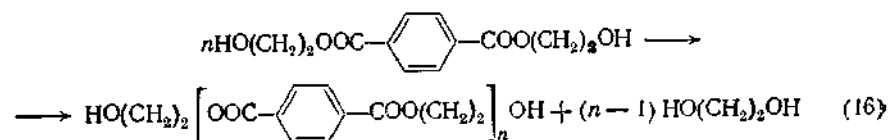


Полиамидные волокна устойчивы к действию щелочей и восстановителей, микроорганизмов и моли. Сильное деструктирующее действие оказывают на полиамидные волокна окислители: пероксид водорода и оксохлорат натрия NaClO . Более мягко действуют разбавленные растворы диоксохлората натрия NaClO_2 . Полиамидные волокна неустойчивы также к действию света и атмосферным воздействиям.

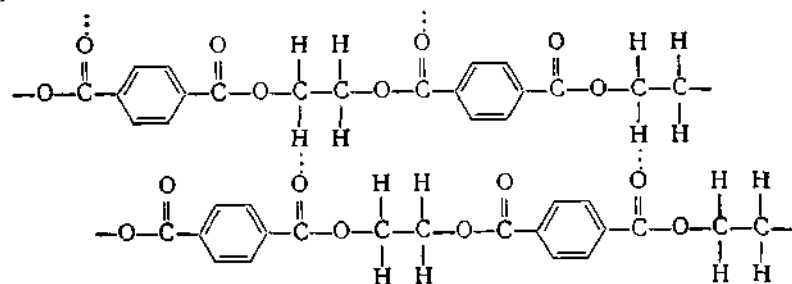
Высокая кристалличность, гидрофобность и незначительное число полярных функциональных групп в составе макромолекул обуславливает ограниченную восприимчивость полиамидных волокон к красителям.

Полиэфирные волокна. Эти волокна получают из полиэфиров — полимеров, содержащих в основной цепи группы —COO— , в основном из полиэтилентерефталата (лавсан, терилан, дакрон, ланон, свитен и др.) со степенью полимеризации $n=100\text{—}200$.

Полиэтилентерефталат получают поликонденсацией ди(гидроксиметилового) эфира терефталевой кислоты (уравнение 16). Реакцию проводят при повышенной температуре, в вакууме, что способствует непрерывному отводу выделяющегося этиленгликоля.



Макромолекулы полиэтилентерефталата имеют линейную форму и связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями:



Химические свойства полиэфирных волокон определяются присутствием в их макромолекулах сложноэфирных групп, способных к гидролизу. Вследствие высокой плотности упаковки

макромолекул и гидрофобности волокно имеет высокую устойчивость к химическим воздействиям. Оно негигроскопично и сильно электризуется. Кондиционная влажность лавсана около 0,5%. В воде волокно не набухает, устойчиво к действию кипящей воды; перегретая вода или водяной пар при температуре выше 150°C вызывают гидролиз полиэфира.

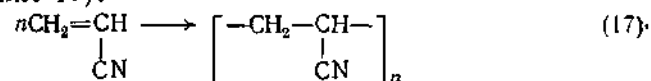
Органические растворители, например бензин, алифатические спирты, ацетон, тетрахлорметан, не действуют на полиэфирные волокна. Растворители фенольной природы, некоторые ароматические спирты, карбоновые кислоты и галогенпроизводные бензола вызывают сильное набухание и даже растворение полиэфирных волокон. Суспензии ароматических соединений в воде иногда используют для обеспечения набухания полиэфирных волокон при крашении. В некоторых случаях органические растворители и их пары применяют в качестве рабочей среды вместо воды при крашении изделий из полиэфирных волокон.

Полиэфирные волокна обладают высокой устойчивостью к действию минеральных и органических кислот, окислителей и восстановителей. Растворы щелочей вызывают постепенное поверхностное омыление полиэфирных волокон, которое усиливается с повышением температуры и концентрации щелочи. Полиэфирные волокна устойчивы к действию микроорганизмов, личинок моли, жучков, термитов. По светостойкости эти волокна уступают только полиакрилонитрильным.

По стойкости к действию повышенных температур полиэфирные волокна превосходят все природные и большинство химических волокон. После нагревания в течение 1000 ч при 150°C полиэфирное волокно теряет около 50% первоначальной прочности, в то время как все другие волокна при этой температуре полностью разрушаются в течение 200—300 ч. В пламени полиэфирные волокна горят медленно, с плавлением и выделением копоти. При вынесении из пламени горение волокна прекращается.

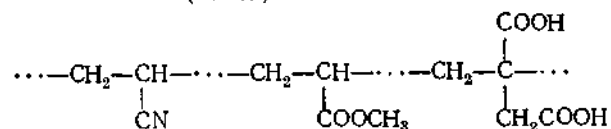
Полиэфирные волокна трудно окрашиваются, что обусловлено их гидрофобностью, высокой кристалличностью и плотностью. Для повышения восприимчивости к красителям полиэфирные волокна модифицируют. С этой целью часть звеньев терефталевой кислоты (1—2%) заменяют на остатки сульфизофталевой или других сульфодикарбоновых кислот. Такая модификация обеспечивает введение в волокно активных сульфогрупп и некоторое уменьшение регулярности строения, а следовательно, повышение проницаемости волокна без ухудшения других ценных эксплуатационных свойств.

Полиакрилонитрильные волокна. Для получения полиакрилонитрильных волокон используют высокомолекулярное соединение полиакрилонитрил, получаемый полимеризацией акрилонитрила (уравнение 17).



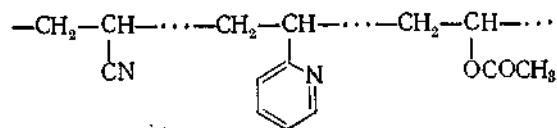
Волокно, сформованное из такого полимера, обладает рядом существенных недостатков: плохой окрашиваемостью, низкой эластичностью, невысокой устойчивостью к истиранию. Учитывая это, большинство известных типов полиакрилонитрильных волокон производят не из чистого полиакрилонитрила, а из его сополимеров, содержание второго компонента в которых не превышает 5—10%.

В СССР в основном выпускают волокно нитрон. В его состав входят остатки акрилонитрила (92%), метилакрилата (6,3%) и итаконовой кислоты (1,7%):



Наличие в макромолекулах метилакрилатных звеньев сообщает волокну повышенную эластичность и устойчивость к истиранию, а введение остатков итаконовой кислоты с ее карбоксильными группами повышает восприимчивость волокна к катионным красителям.

Повышенной восприимчивостью к кислотным красителям обладают волокна из сополимеров акрилонитрила, винилпиридина и винилацетата:



Повышенную восприимчивость к дисперсным красителям имеют волокна из сополимеров акрилонитрила с эфирами (обычно метиловыми) акриловой и метакриловой кислот, а также с винилацетатом.

Полиакрилонитрильные волокна выпускают под различными торговыми названиями: нитрон, орлон, дралон, ПАН, акрилон, кашмилон, прелана и др. Волокно нитрон и другие полиакрилонитрильные волокна формуют чаще всего из растворов полимеров в диметилформамиде $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. После формования, вытягивания, замасливания и сушки эти волокна обычно подвергают терморелаксации — тепловой обработке для повышения термостойкости волокна, снижения его способности к усадке при нагревании, увеличения устойчивости к истиранию и многократным деформациям.

Отдельные макромолекулы полимера в полиакрилонитрильных волокнах связаны между собой водородными связями. Поскольку для формования волокна применяют полиакрилонитрил с высокой степенью полимеризации (обычно 1000—2000), наличие межмолекулярных водородных связей обеспечивает получение высокопрочных и достаточно эластичных волокнистых материалов. В мокром состоянии нитрон почти не теряет прочности.

Полиакрилонитрильные волокна имеют малую гигроскопичность; их кондиционная влажность не превышает 0,7—1,0%.

Химические свойства полиакрилонитрильных волокон определяются наличием в их макромолекулах нитрильных групп, а также карбоксильных и сложноэфирных групп, вводимых в сополимер со вторыми компонентами.

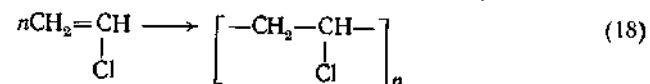
В воде полиакрилонитрильные волокна не набухают. Неполлярные и некоторые полярные (ацетон, дихлорметан, тетрагидрофуран) органические растворители также не действуют на эти волокна. В сильнополярных органических растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид) и в концентрированных растворах тиоцианатов калия и натрия, хлорида цинка, тетраоксохлоратов полиакрилонитрильные волокна хорошо растворяются и образуют устойчивые растворы.

Полиакрилонитрильные волокна устойчивы к действию минеральных кислот средней концентрации и даже к действию концентрированных растворов хлороводородной, уксусной и 85%-ной муравьиной кислот. Концентрированные растворы серной и азотной кислот разрушают полиакрилонитрильные волокна. К действию щелочей эти волокна более чувствительны, чем к действию кислот. При обработке кипящим раствором гидроксида натрия даже невысокой концентрации они сначала окрашиваются в желтый и оранжевый цвета, а затем разрушаются.

Полиакрилонитрильные волокна устойчивы к действию окислителей, света и атмосферным воздействиям. По двум последним показателям эти волокна превосходят все натуральные и химические волокнистые материалы. Полиакрилонитрильные волокна устойчивы к действию микроорганизмов, не разрушаются молью и термитами.

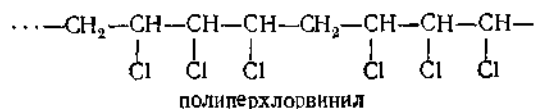
Эти волокна обладают сравнительно высокой термостойкостью. При длительном выдерживании нитрона при 120—130 °C его прочность практически не изменяется. При температурах выше 150 °C происходит постепенное пожелтение волокна. Интенсивность пожелтения тем выше, чем больше содержание карбоксильных групп в макромолекулах полимера. При нагревании в присутствии кислорода интенсивность процессов деструкции усиливается.

Поливинилхлоридные волокна. Сырьем для формования этих волокон служит поливинилхлорид, который получают эмульсионной полимеризацией винилхлорида (уравнение 18).



Для получения волокон используют полимеры со степенью полимеризации 1000—2500. Теоретическое содержание хлора в полимере составляет 56,8%; путем дополнительного хлорирования получают продукт, содержащий 64—65% хлора, — по-

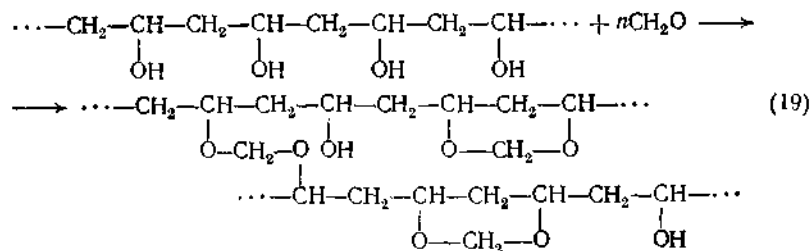
липерхлорвинил. Полиперхлорвинил легко растворяется в ацетоне с образованием вязких растворов, из которых формуют волокно хлорин.



Как поливинилхлоридные волокна, так и волокно хлорин плохо окрашиваются, так как они не набухают в воде. Вследствие легкой электризуемости эти волокна трудно перерабатываются. Они обладают высокой устойчивостью к действию кислот, щелочей и растворов окислителей. Полихлорвиниловое волокно, в отличие от волокон хлорин, обладает достаточно высокой светостойкостью. Хлорин под действием солнечных лучей и других атмосферных воздействий довольно быстро разрушается. Это приводит к изменению его химического состава, снижению прочности и эластичности. В воде при 70—80 °С поливинилхлоридные волокна сильно усаживаются, а при 85—90 °С размягчаются и деформируются, что сильно ограничивает их применение для изготовления предметов бытового назначения.

Поливинилхлоридные волокна малогорючи, устойчивы к действию микроорганизмов.

Поливинилспиртовые волокна. Эти волокна получают из поливинилового спирта, который растворяется в теплой воде. Водорастворимые волокна находят ограниченное применение (хирургические нити). Для получения нерастворимых в воде волокон в процессе формования или сразу после него волокно обрабатывают различными альдегидами, например формальдегидом. При этом гидроксильные группы поливинилового спирта взаимодействуют с формальдегидом, в результате чего образуются внутри- и межмолекулярные ацетальные связи (уравнение 19).



Нерастворимое поливинилспиртовое волокно, вырабатываемое в СССР, носит название вилол. Поливинилспиртовые волокна формуют из водных (14—16%-ных) растворов полимера по мокрому способу. В качестве осадительной ванны используют растворы сульфата натрия с концентрацией 350—400 г/л. Свежесформованное волокно ацетируют. Ацеталированию подвергается 35—40% гидроксильных групп исходного поливинилового спирта, степень полимеризации которого составляет

1000—2000. Остальные гидроксильные группы остаются незамещенными, и это обеспечивает более высокую гигроскопичность поливинилспиртовых волокон по сравнению с другими карбоцепными волокнами. Кондиционная влажность вилола 4—8%. Вилол обладает хорошей прочностью в сухом и мокром состояниях. В воде вилол почти не набухает, не растворяется в большинстве органических растворителей.

Поливинилспиртовые волокна обладают высокой устойчивостью к действию разбавленных кислот. В концентрированных серной, азотной, хлороводородной и муравьиной кислотах эти волокна растворяются. Они стойки к действию растворов щелочей и окислителей; имеют хорошую свето- и термостойкость, выдерживают кратковременное нагревание до 220 °С. Температура плавления вилола 230—238 °С. Поливинилспиртовые волокна устойчивы к действию микроорганизмов и насекомых.

Полиолефиновые волокна. К ним относятся волокна, получаемые из пропилена и, реже, полиэтилена.



Степень полимеризации полипропилена, пригодного для формирования волокна, составляет около 2000. Метильные группы в макромолекулах полипропилена располагаются в строго определенном порядке вдоль плоскости, проходящей вдоль оси волокна.

Полипропиленовые волокна формуют из расплава полимера в присутствии небольших количеств антиоксидантов (0,2—0,7%). Полипропиленовые волокна характеризуются достаточно высокой прочностью, которая не изменяется при погружении волокон в воду. По эластичности эти волокна мало уступают полиамидным и превосходят большинство других синтетических волокон. Полипропиленовое волокно самое легкое из всех химических и природных волокон. Это волокно не поглощает влагу; его кондиционная влажность практически равна нулю. Волокно сильно электризуется. Эти свойства полипропиленовых волокон затрудняют их крашение и переработку в текстильной и трикотажной промышленности. Крашение этих волокон обычно проводят путем введения пигментов и красителей в расплавленный полимер перед формованием.

Полипропиленовое волокно достаточно устойчиво к действию обычно применяемых органических растворителей, устойчиво к действию кислот и щелочей, но недостаточно стойко к кислороду воздуха и окислителям при повышенных температурах.

При 100 °С полипропиленовое волокно обратимо теряет около 40% прочности и усаживается на 10%. Оно плавится при 160—170 °С. Длительное нагревание или облучение солнечными лучами на воздухе приводят к необратимой потере прочно-

сти волокна. Введение в состав волокна антиоксидантов повышает его тепло- и светостойкость. При температурах ниже 15 °С волокно становится хрупким. Полипропиленовое волокно не подвергается действию микроорганизмов и насекомых.

1.4. ПОДГОТОВКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ К КРАШЕНИЮ И ПЕЧАТАНИЮ

1.4.1. Подготовка тканей из растительных волокон

Текстильные материалы из растительных волокон (хлопка, льна) вследствие наличия в них примесей, в первую очередь воскообразных веществ, плохо смачиваются. По этой причине в процессах крашения и печатания затрудняется контакт и взаимодействие между гидроксильными группами целлюлозы и молекулами красителя. На таких неподготовленных материалах практически невозможно получить яркие, равномерные, насыщенные и прочные окраски и расцветки.

Основная цель подготовки тканей к крашению и печатанию состоит в удалении из растительных целлюлозных волокон сопутствующих веществ и примесей и сообщение волокнам хорошей смачиваемости, нужной степени белизны, высокой и равномерной восприимчивости к красителям. Очистка растительных волокнистых материалов от примесей происходит в процессе беления. При этом суровая ткань освобождается не только от естественных примесей, но и от шлихты, которую наносят на нити основы при изготовлении ткани с целью повышения их прочности и снижения обрывности.

Процесс беления хлопчатобумажных и льняных тканей складывается из трех основных операций: расшлихтовки, т. е. разрушения и извлечения из нитей основы продуктов деструкции шлихты; щелочной отварки, при осуществлении которой из волокна удаляется большая часть природных примесей; собственно беления, предназначенного для обесцвечивания естественных красящих веществ хлопка и льна и сообщения ткани требуемой белизны.

В настоящее время наиболее прогрессивным и широко распространенным способом беления хлопчатобумажных тканей является непрерывный запарной щелочно-пероксидный способ, осуществляемый на специальных поточных линиях. Процесс беления, как правило, проводят по двухстадийному режиму. На первой стадии осуществляют отварку ткани. Для этого ее пропитывают щелочным варочным раствором (25—35 г/л) и обрабатывают водяным паром при 100 °С в течение 1 ч в запарном варочном аппарате. Далее промывают горячей и холодной водой, обрабатывают разбавленным раствором (3—5 г/л) серной кислоты и снова промывают холодной водой. При проведении этих операций происходит разрушение и удаление большей час-

ти шлихты и естественных примесей: воскообразных, белковых и пектиновых веществ и лигнина.

На второй стадии достигается отбеливание ткани. Ткань пропитывают щелочным раствором пероксида водорода (7—20 г/л), который стабилизирован силикатом натрия (10—12 г/л), и обрабатывают насыщенным водяным паром при 100 °С в течение 1 ч. После этого ткань тщательно промывают горячей и холодной водой и высушивают. При щелочно-пероксидной обработке происходит дополнительное удаление примесей и полное разрушение естественных красящих веществ, в результате чего ткань приобретает нужную белизну (83—85%; за 100% принимается белизна эталона, в качестве которого служит баритовая пластинка).

Хлопчатобумажные ткани для повышения восприимчивости к красителям и улучшения свойств (блеск, шелковистость, гигроскопичность) подвергают мерсеризации. Наиболее часто этот процесс осуществляют путем обработки ткани под сильным натяжением раствором гидроксида натрия (225—300 г/л) при 15—20 °С. В настоящее время предложены очень эффективные высокотемпературные процессы мерсеризации, при которых одновременно происходят мерсеризация и отварка тканей. Поглощение мерсеризованными тканями красителей увеличивается на 15—30%; при этом повышается чистота, яркость, насыщенность окрасок и, в ряде случаев, устойчивость их к различного рода воздействиям, в том числе и к свету.

При подготовке льняных материалов основной трудностью является необходимость удаления из волокна гораздо большего количества примесей (до 25% от массы обрабатываемого изделия), сопутствующих льняной целлюлозе. При этом нельзя резко повышать концентрацию, температуру и продолжительность воздействия растворов реагентов, так как техническое льняное волокно может разрушиться до элементарных волоконцев вследствие деструкции скрепляющего их пектинового клея.

В настоящее время процесс подготовки изделий из льна, обеспечивающий достаточное полное удаление сопутствующих примесей и придание высокого эффекта белизны, разделяется на две стадии: 1) окислительная отварка полуфабриката — льняной ровницы; 2) отбелка ткани по запарному способу.

Окислительную отварку ровницы проводят в аппаратах периодического действия при 98—100 °С в течение 2—3 ч. Варочный раствор содержит: пероксид водорода (30%-ный; 3 г/л), силикат натрия (10 г/л), карбонат натрия (по NaOH; 5 г/л). Отваренную ровницу тщательно промывают и перерабатывают сначала в пряжу, а затем в ткань.

Непрерывный способ беления льняных тканей включает следующие последовательно повторяемые операции: 1) пропитка тканей раствором оксохлората натрия (2 г/л активного хлора) и выдерживание в компенсаторе в течение 1,5 ч без прогрева; 2) промывка холодной водой; 3) пропитка щелочным раствором

пероксида водорода (3 г/л), содержащим также силикат натрия (11 г/л), соду (по NaOH; 3 г/л), и запаривание в компенсаторе при 90°C в течение 1,5 ч; 4) промывка горячей и холодной водой.

Для достижения наивысшего эффекта белизны обработка ткани оксохлоратом натрия и пероксидом водорода с промежуточными промывками может быть повторена дважды.

Обработку ткани пероксидом водорода проводят не только для усиления эффекта очистки и белиения, но и для осуществления процесса антихлорирования, т. е. разрушения остатков оксохлоратов натрия в волокне.

Лучшие результаты дает использование диоксохлората натрия. Лняную ровницу подвергают кислотованию, обработке диоксохлоратом натрия, нейтрализации и обработке щелочным раствором пероксида водорода. Отбеливание льна в горячих (80°C) растворах диоксохлората натрия при pH 4—5 с последующим добеливанием по щелочно-пероксидному способу обеспечивает в результате однократной обработки высокую степень белизны и удаление из волокна воскообразных, белковых и других нежелательных примесей.

1.4.2. Подготовка тканей из белковых волокон

Суровое шерстяное волокно содержит различные примеси и загрязнения, которые затрудняют процесс крашения, ухудшают внешний вид и санитарно-гигиенические свойства изделий из шерсти. К таким примесям относятся остатки шерстяного жира, замасливающие вещества, которые наносят на волокна для улучшения их прядомых свойств, и шлихта. Все эти вещества удаляются в результате промывки шерстяных тканей. Наиболее распространенный способ промывки основан на омылении и эмульгировании жиров и масел. Для этой цели используют натриевые и триэтаноламинные мыла с добавкой соды и различные синтетические моющие средства.

Природноокрашенную шерсть не отбеливают. Отбеливанию подвергают только такие изделия, которые необходимо окрашивать в очень светлые, яркие и чистые тона. В качестве белящего реагента чаще всего используют пероксид водорода. Чтобы не разрушить шерстяное волокно, белиение проводят в слабощелочной среде при 50°C.

Шерстяные ткани подвергают также процессам валки, заварки и карбонизации. Эти процессы иногда осуществляют уже после крашения шерсти, поэтому очень важно знать, какими свойствами должны обладать красители, чтобы в условиях проведения этих операций окраска волокна не только не утрачивала устойчивости, но и приобретала дополнительную яркость и чистоту.

При валке шерстяных тканей происходит уплотнение материала в результате свойлачивания отдельных волокон и улуч-

шение теплоизолирующих свойств. Валку проводят на специальных машинах при сильном механическом воздействии на ткань, пропитанную мыльно-содовым раствором при ~40°C.

Заварку тканей, осуществляемую в целях снятия внутренних напряжений и предотвращения возможных заминов и заломов, проводят путем обработки расправленного и натянутого материала кипящей водой или паром.

Карбонизация тканей приводит к удалению целлюлозных примесей, которые портят внешний вид тканей и не закрашиваются красителями, предназначенными для крашения шерсти. Карбонизацию осуществляют путем пропитывания ткани раствором серной кислоты с концентрацией 30—60 г/л и последующего высушивания и прогрева ткани до 110°C. В этих условиях целлюлозные примеси полностью разрушаются и путем механического воздействия удаляются из шерстяной ткани.

Подготовка тканей из натурального шелка сводится к освобождению волокна от серицина, что достигается путем растворения и частичного разрушения серицина в разбавленных растворах щелочей и кислот. Скорость растворения серицина зависит от pH среды, температуры, концентрации и природы реагента. Чаще всего при подготовке натуральных шелковых тканей проводят их отварку в мыльно-содовых растворах (10—15 г/л мыла, 0,3—0,8 г/л соды) при температурах, близких к температуре кипения, в течение 1—2 ч. Для повышения степени белизны шелк, если необходимо, отбеливают пероксидом водорода (15—25 г/л) при pH 8,0—8,4 и температуре 70—80°C.

1.4.3. Подготовка тканей из гидратцеллюлозных и ацетатных волокон

Ткани, изготовленные из гидратцеллюлозных и ацетатных волокон, в отличие от хлопчатобумажных или льняных, не содержат примесей. Подготовка в данном случае сводится в основном к удалению шлихты и замасливателей, а также к небольшому добеливанию. Обычно химические заводы выпускают искусственные волокна в отбеленном виде, но при текстильной переработке они несколько загрязняются, поэтому и требуется дополнительное отбеливание.

Иногда процессы расшлихтовки и отбеливания разделяют на две стадии. Первую стадию осуществляют в растворах синтетических моющих средств с добавкой соды и фосфата натрия при 80—90°C. Вторую стадию — белиение проводят по-разному в зависимости от типа волокна. Изделия из гидратцеллюлозных волокон чаще всего отбеливают по запарному способу в слабощелочных растворах пероксида водорода (2—7 г/л), стабилизированных метасиликатом натрия; время запаривания при 100°C не превышает 2—3 мин. Изделия из ацетатных волокон отбеливают диоксохлоратом натрия в слабокислых растворах (pH 4—

5) при 60—70 °С и концентрации активного хлора не более 1—1,5 г/л. Можно также использовать пероксикислоты и, реже, пероксид водорода.

1.4.4. Подготовка тканей из синтетических волокон

При подготовке тканей из синтетических волокон необходимо удалить замасливатели, шлихту и случайные загрязнения. Так как при замасливании и шлихтовании обычно применяют водорастворимые материалы, то они могут быть сравнительно легко удалены промывкой тканей с помощью синтетических моющих средств при 60—100 °С в течение 30 мин.

При необходимости синтетические волокна и изделия из них отбеливают действием диоксхлората натрия, который не разрушает эти полимеры. Беление осуществляют при рН 4,0—4,5 и 90—95 °С в течение 30 мин.

Синтетические материалы в условиях эксплуатации, например при стирке, могут давать значительную усадку из-за наличия внутренних напряжений в волокнах. В связи с этим при подготовке изделий из синтетических и триацетатных волокон особое место занимает процесс термообработки для стабилизации линейных размеров и формы изделий из таких волокон.

Термостабилизация включает нагревание ткани или любого другого изделия из синтетических волокон в натянутом состоянии до требуемой температуры и последующее быстрое охлаждение материала. При этом происходит разрыв межмолекулярных (водородных и других) связей, вследствие чего ликвидируются внутренние остаточные напряжения в волокнах. Под действием внешней нагрузки макромолекулы полимера занимают положения, соответствующие ненапряженному релаксированному состоянию волокон. В момент быстрого охлаждения текстильного материала это новое расположение макромолекул полимера фиксируется вследствие повторного образования межмолекулярных связей. Верхний предел температуры термостабилизации ограничивается температурой размягчения того или иного синтетического волокна, а нижний — определяется минимальной энергией, необходимой для обратимого разрушения межмолекулярных связей. Диапазон допустимых температур зависит также от среды, в которой проводится термостабилизация. Обычно ее осуществляют горячим воздухом. В этом случае оптимальная температура термофиксации для изделий из полиамидных волокон составляет 190—200 °С; для полиэфирных и триацетатных материалов она равна 210—220 °С; длительность процесса не превышает 60—90 с. Иногда термостабилизацию тканей совмещают с процессом фиксации красителей синтетическим волокном, например при термозольном способе крашения дисперсными красителями. Красители для крашения синтетических волокон должны быть устойчивы к действию высоких температур и не должны при этом сублимироваться.

ГЛАВА 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ТЕХНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРАСИТЕЛЕЙ

2.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Красящие вещества имеют чрезвычайно разнообразное строение. Они обладают различными физико-химическими свойствами и по-разному относятся к волокнистым материалам и другим объектам крашения. Большое многообразие красителей вызвало необходимость создания стройной научной их классификации. Существуют две системы классификации красителей — химическая и техническая. Химическая классификация основана на современных представлениях о строении молекул, природе химических связей, теории цветности веществ и предусматривает разделение красителей на классы по признаку общности хромофорных систем. Эта классификация играет большую роль в развитии химии и производства красителей. Однако она не отражает технических свойств красителей, их назначения и способов применения. Поэтому возникла необходимость в разработке технической классификации красящих веществ, которая позволила бы свободно ориентироваться в вопросах их применения, прежде всего при крашении волокнистых материалов, как природных, так и химических. Это тем более необходимо, что красители, входящие в один класс по химической классификации, могут иметь совершенно различное отношение к волокнистым и другим окрашиваемым материалам, и для применения таких красителей нужно использовать совершенно различные приемы.

В качестве критериев для отбора красителей по способам применения учитывают такие свойства красителей, как растворимость в воде или других растворителях, способность к взаимодействию с окрашиваемыми полимерами, возможность превращения в волокне в соединения с новыми свойствами.

Окрашивание волокнистых и других материалов может основываться: 1) на химической реакции между красителем и функциональными группами полимера; 2) на связывании красителя с полимером посредством адсорбционных сил; 3) на способности красителей растворяться, диспергироваться или механически распределяться в полимерных и других материалах; 4) на образовании красителей из промежуточных продуктов непосредственно в волокне или других материалах; 5) на закреплении красителя или пигмента на полимерном материале с помощью специальных связующих веществ.

Таким образом, строение красителей играет существенную роль не только при химической, но и при технической класси-

фикации. Однако в технической классификации на первый план выступают особенности строения входящих в состав красителей отдельных групп (NH_2 , OH , SO_3H , COOH , Cl , $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и др.), которые определяют растворимость красителей и их способность к взаимодействию с волокнообразующими полимерами, а также с другими веществами, например с солями некоторых металлов, образующих с красителем в волокне комплексные соединения.

Описаны различные варианты технической классификации красителей. В настоящем учебнике за основу принято деление красителей на классы, предложенное профессором Б. И. Степановым.

1. *Кислотные красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, главным образом сульфонов, реже, карбоновых кислот, иногда соли фенолов. В водных растворах кислотные красители диссоциируют с образованием окрашенных анионов. Компенсирующим катионом большей частью является катион натрия, реже — аммония. Константа кислотной диссоциации сульфогрупп красителей составляет 10^{-1} — 10^{-2} , поэтому в условиях крашения кислотные красители проявляют свойства сильных электролитов.

Кислотные красители окрашивают белковые (шерсть и шелк), а также синтетические полиамидные волокна. Крашение обычно проводят в кислой среде в присутствии минеральных или органических кислот, иногда в качестве кислотного реагента используют кислые соли. Взаимодействие кислотных красителей с волокнами основано на солеобразовании между кислотными группами красителя и аминогруппами волокна. В окрашенном волокне красители удерживаются ионными связями. Кислотные красители не окрашивают целлюлозные волокна.

2. *Основные (катионные) красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах диссоциируют с образованием окрашенных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, гидросульфат- и оксалат-анионы. Основные красители обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный (белковые и синтетические полиамидные) и кислотный (полиакрилонитрильные) характер, и окрашивают их из водного раствора, вступая в реакцию солеобразования с макромолекулами этих волокон за счет содержащихся в них кислотных групп (карбоксильные и др.). В волокне основные красители удерживаются ионными связями.

Основные красители не обладают сродством к целлюлозным волокнам, но могут окрашивать их после предварительной обработки волокна веществами фенольного характера (танины, синтетические олигомерные фенольные смолы и т. п.), придающими целлюлозным волокнам слабокислый характер (крашение по таниновой и другим протравам). Окраски получаются очень чистыми и яркими, но недостаточно устойчивыми к действию

света и мокрых обработок. По этой причине основные красители почти не используют при крашении и печатании изделий из целлюлозных волокон.

Специальные катионные красители хорошо окрашивают полиакрилонитрильные волокна, образуя окраски, устойчивые ко всем видам воздействий.

3. *Протравные красители.* В молекулах этих красителей содержатся группировки, обуславливающие их способность к комплексообразованию с солями металлов. В исходной выпускной форме протравные красители растворимы в воде. После образования в волокне комплексного соединения с металлом краситель переходит в нерастворимое состояние.

К целлюлозным волокнам протравные красители сродством не обладают. Они окрашивают целлюлозные волокна только после предварительной обработки волокна солями металлов вследствие образования в волокне нерастворимого комплексного соединения с металлом (протравные красители для хлопка). Процесс крашения отличается большой продолжительностью и сложностью. По этим причинам протравные красители для хлопка в настоящее время утратили свое значение. При наличии кислотных (сульфо- или карбоксильных) групп протравные красители приобретают сродство к белковым волокнам. С ионами хрома (III) эти красители образуют хромовые комплексы, которые удерживаются в шерстяном волокне сламыми и координационными связями. Красители такого типа обладают свойствами как кислотных, так и протравных. Они получили название кислотно-протравных или хромовых и широко используются для крашения шерсти и меховых изделий.

Среди кислотно-протравных особую группу составляют металлсодержащие красители. Они растворяются в воде и так же, как и кислотные красители, применяются для крашения белковых и полиамидных волокон. По строению различают металлкомплексные красители состава 1:1 и 1:2; в первом случае на один атом металла приходится одна молекула красителя, во втором — две. Красители первого типа окрашивают белковые волокна в сильнокислой среде, красители второго типа — в нейтральной или слабокислой среде.

4. *Прямые красители.* В молекулах прямых красителей, как и в кислотных, содержатся сульфогруппы, сообщаящие красителям растворимость в воде. Эти красители обладают сродством к целлюлозе. В водных растворах диссоциируют с образованием окрашенных анионов, проявляющих сильно выраженную способность к ассоциации. Компенсирующими катионами обычно являются катионы натрия, реже — аммония или калия. Прямые красители непосредственно, без всяких протрав, окрашивают природные целлюлозные и гидратцеллюлозные волокна, а также белковые (натуральный шелк) и некоторые синтетические волокна. Крашение проводят в слабощелочной или нейтральной среде в присутствии электролита. В целлюлозных волокнах кра-

ситель удерживается водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса, в белковых волокнах — силами ионных связей.

5. *Кубовые красители.* Представляют собой нерастворимые в воде красители (пигменты), способные восстанавливаться с образованием производных (лейкосоединений), растворимых в щелочных средах и обладающих сродством к целлюлозным волокнам. После крашения восстановленные производные окисляют в волокне кислородом воздуха или другим окислителем в исходный нерастворимый краситель. Кубовые красители удерживаются в волокне вследствие своей нерастворимости и благодаря действию сил Ван-дер-Ваальса. Так как восстановление производится большей частью в щелочной среде дитионитом натрия, кубовые красители применяют главным образом для крашения целлюлозных волокон. Некоторые кубовые красители, способные восстанавливаться в слабощелочной среде в мягких условиях, можно применять для крашения белковых волокон.

Растворимые в воде производные кубовых красителей — кубозоли применяют для крашения целлюлозных, белковых и синтетических волокон. В исходной форме кубозоли представляют собой натриевые соли сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей. В волокне кубозоли окисляют до кубовых красителей.

6. *Активные красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот или оснований, содержащих подвижные (активные) атомы или группы, которые в момент крашения отщепляются, или активные (легко раскрывающиеся) связи. Достаточным для закрепления в волокне сродством, как правило, не обладают. В процессе крашения реагируют с функциональными группами волокна и образуют с ним ковалентные связи в результате отщепления активных атомов или групп или раскрытия активных связей. Применяются для крашения целлюлозных, белковых и некоторых синтетических волокон.

7. *Сернистые красители.* Нерастворимы в воде, содержат дисульфидные группировки —S—S—, способные восстанавливаться сульфидом натрия в щелочной среде; при этом краситель переходит в растворимую форму — лейкосоединение. Лейкосоединения сернистых красителей обладают сродством к целлюлозным волокнам и хорошо ими поглощаются. В исходную нерастворимую форму лейкосоединения переводят путем окисления непосредственно на волокне. Применяют сернистые красители только для крашения целлюлозных волокон. Растворимые в воде производные сернистых красителей выпускают под названием тизолов. Они окрашивают целлюлозные волокна в щелочной среде в присутствии электролита. После завершения крашения тизоль окисляют в волокне до исходного сернистого красителя.

8. *Красители, образуемые на окрашиваемых материалах.* Их выпускают в виде промежуточных продуктов, из которых красители синтезируются в момент крашения непосредственно в

окрашиваемом материале. К ним относятся азогены, компоненты для окислительного крашения меха (Анилиновый черный, его аналоги, красители для меха), фталоцианогены и кубогены.

Азогены, Анилиновый черный, фталоцианогены, кубогены используют преимущественно при крашении целлюлозных материалов.

9. *Дисперсные красители.* Представляют собой нерастворимые или слаборастворимые в воде красители, окрашивающие гидрофобные волокна (ацетатные, синтетические) из водных дисперсий. Процесс крашения заключается в самопроизвольном переходе недиссоциированных молекул красителя из красильной ванны в окрашиваемое волокно. Поскольку краситель плохо растворяется в воде, процесс ведут чаще всего при температурах выше 100 °С.

10. *Пигменты и лаки.* Нерастворимы в воде, применяются для крашения и печатания текстильных материалов из любых видов волокон путем закрепления пигмента на волокне с помощью специальных связующих веществ. Их используют также для приготовления малярных и типографских красок, окрашивания резины, пластических масс, химических волокон в момент их изготовления, бумажных и карандашных масс; во всех этих материалах пигменты закрепляются путем механического распределения в массе полимеров.

11. *Красители, растворимые в органических средах* (жирорастворимые, спирторастворимые, ацетонорастворимые и т. п.). Представляют собой нерастворимые в воде красители, применяемые для окрашивания соответствующих органических веществ (углеводородов, восков, жиров, спиртов и т. д.), синтетических волокон в массе, пластических масс, резины.

2.2. НОМЕНКЛАТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

Основой советской номенклатуры красителей является их техническая классификация. В название красителя включается групповое обозначение по технической классификации (Прямой, Кубовый, Активный и т. п.), его цвет, иногда с уточняющей приставкой, указывающей на особенности оттенка красителя (чисто-, светло-, темно-, ярко-) или на особые способы применения (диазо-), характеристика прочности получаемой окраски (прочный, светопрочный). После названия цвета, если это необходимо, ставят буквенные обозначения, указывающие на оттенок красителя: Ж — желтоватый, К — красноватый, С — синеватый, З — зеленоватый. Для указания на более резко выраженные оттенки перед буквой ставятся цифры.

Если в названии красителя имеется буква, обозначающая оттенок, то другие буквенные обозначения ставят после нее.

Исключение составляет буква Н в названиях кислотных красителей, которая ставится перед буквенным и цифровым обозначением оттенка и указывает, что данный краситель окрашивает шерсть из нейтральной ванны (например, Кислотный красный Н2С). Буква Х в названиях прямых красителей указывает на то, что устойчивость окраски к стирке может быть повышена обработкой солями хрома, а в названиях кубовых и активных красителей — что крашение может производиться по так называемому холодному способу (при низкой температуре, а в случае кубовых красителей и при малой щелочности среды, что позволяет применять их для окрашивания белковых волокон). Буква Т в названиях кубовых красителей означает, что крашение может производиться по так называемому теплему способу (средний между обычным и холодным). Буква М в названиях прямых, дисперсных и кислотных красителей означает, что они являются металлосодержащими (внутрикомплексными соединениями с металлами), в названиях кубовых красителей — что они специально предназначены для крашения меха, а в названиях лаков — что они представляют собой соли марганца. Буква У в названиях прямых и сернистых красителей указывает на то, что устойчивость окраски к свету может быть увеличена обработкой солями меди («упрочняемые» окраски), а в названиях пигментов (фталоцианиновых) — на особую устойчивость формы, в которой они выпускаются. Буквы Б, К и Н в названиях лаков означают, что они являются бариевыми, кальциевыми или натриевыми солями. В названиях пигментов буква А указывает на то, что они предназначены для крашения ацетатного волокна в массе, В — вискозы в массе (то же и в названиях кубовых красителей), Р — резины, ТП — для пигментной печати текстильных материалов (тонкодисперсные пигменты), Б — на то, что пигменты (фталоцианиновые) выпускаются в кристаллической бета-модификации, обладающей лучшими качествами. Буква П в названиях кубовых красителей означает, что они выпущены в виде специальных паст для печати, а в названиях активных — что они предназначены для крашения полиамидных волокон. Буква Д в названиях кубовых красителей указывает на то, что они выпущены в тонкодисперсном состоянии для суспензионного крашения, буква Ш в названиях кубовых и активных красителей — что они предназначены для крашения шерсти, а в названиях прямых — что они применяются только для крашения шубной овчины. Буква Ц означает, что краситель выпускается в виде двойной соли с хлоридом цинка, а Бс — в виде гидросульфитного производного. Буквенное обозначение б/к в названиях кислотных красителей указывает на то, что краситель не закрашивает хлопчатобумажную кромку.

Названия красителей для специфических областей применения могут начинаться со слова, указывающего на его цвет (например, Красный легкосмываемый, Серый для меха М).

2.3. ТЕХНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРАСИТЕЛЕЙ

При технической оценке красителей прежде всего учитываются устойчивость и колористическая ценность получаемых окрасок. Под устойчивостью окрасок понимают их способность противостоять различным физико-химическим воздействиям в процессе эксплуатации текстильных изделий (к свету и светопогоде, стирке, поту, сухому и мокрому трению, глажению и др.), а также устойчивость к различным обработкам в условиях отделочного производства. Если необходимо, определяют устойчивость окраски к щелочной отварке, белению, валке, декатировке, сублимации, вулканизации и др. Светостойкость оценивают по восьмибалльной шкале, все остальные показатели — по пятибалльной в соответствии с существующими ГОСТами.

Устойчивость окраски зависит от строения красителя, его концентрации и характера распределения в волокне. При расположении красителя в поверхностном слое волокна получают менее устойчивые окраски, чем при его равномерном распределении в объеме волокна. Чем интенсивнее окраска, тем выше ее устойчивость к свету и тем ниже устойчивость к водным обработкам и стирке. Наличие в молекуле сульфо-, карбокси- и других групп, придающих красителю растворимость в воде, как правило, снижает устойчивость окрасок к мокрым обработкам (к воде, стирке, поту, валке и др.). Низкой устойчивостью к мокрым обработкам обладают прямые, кислотные и основные красители. Исключение составляют активные красители, образующие с волокном прочные ковалентные связи. Устойчивость к стирке для красителей некоторых групп приведена ниже (в баллах):

Кубовые	4—5	Сернистые	3—5
Нерастворимые	4—5	Кислотные	1—4
азокрасители		Прямые	1—2
Анилиновый чер- ный	4—5	Основные	1—2

Зависимость светостойкости красителей от их химического строения еще недостаточно изучена. Светостойкость снижается при наличии в молекуле красителя amino- и гидроксигрупп. Ацилирование амногрупп, а также введение в молекулу триазинового кольца повышает светостойкость красителей. Светостойкость красителей различных групп на целлюлозных и белковых волокнах приведена ниже (в баллах):

Кубовые	4—8	Нерастворимые	1—2÷7—8
Хромовые	4÷7—8	азокрасители	
Активные	3—4÷7—8	Прямые	1÷7—8
Сернистые	3—7	Кислотные	1÷7—8
		Основные	1—2

Светостойкость зависит также от степени агрегации и кристалличности красителя в волокне, а также от природы волокнистого материала.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

3.1. ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ОБЪЕКТ КРАШЕНИЯ

В сухом состоянии все волокнистые материалы, как природные, так и химические, не обладают системой субмикроскопических пор, достаточных для проникновения в них молекул красителей. Размеры пор в сухих волокнах не превышают 0,2—0,5 нм. При погружении гидрофильных волокон в воду и водные растворы происходит их смачивание, а затем набухание. Это приводит к увеличению внутренней поверхности, подготавливая волокнистый материал к восприятию красителя. Внутренняя адсорбционная поверхность определяет «условный объем», в котором осуществляются процессы взаимодействия молекул красителя с функциональными группами волокна. Размер субмикроскопических пор в набухших волокнах составляет 3—7 нм.

Несмотря на то что размеры молекулы красителей значительно превосходят размеры молекул воды, внутренний объем, возникающий в результате набухания гидрофильных волокон, вполне достаточен для размещения молекул красителя. Во внутреннем объеме гидрофильных волокон размещаются не только одиночные молекулы красителя, но и их ассоциаты и иногда даже кристаллы.

Способность натуральных и химических волокон к набуханию в воде зависит от гидрофильности полимера, плотности упаковки макромолекулярных цепей, т. е. от степени готовности этих цепей к межмолекулярному взаимодействию.

Для волокон из гидрофильных полимеров (хлопка, льна, вискозных, медноаммиачных), а также в некоторой степени для поливинилспиртовых и полиамидных волокон межмолекулярные взаимодействия ослабевают при обработке волокон водой или другими соединениями, содержащими гидроксильные группы (растворами щелочей, спиртов, фенолов и т. п.).

Такие же изменения наблюдаются при обработке ацетатных и полиэфирных волокон кетонами, фенолами, концентрированными растворами некоторых органических кислот, при обработке полиакрилонитрильных волокон диметилформамидом и амидами других кислот или концентрированными растворами лиофильных солей и минеральных кислот.

Во всех перечисленных случаях происходит сольватация активных функциональных групп волокнообразующего полимера, ослабевают межмолекулярные взаимодействия, и макромолекулы или отдельные сегменты макромолекул приобретают способность изменять свою ориентацию в волокне и занимают по-

ложение, благоприятное для проникновения молекул или ионов красителей.

Важным фактором, определяющим поведение волокнистого материала в процессах крашения водными растворами красителей, являются электрокинетические свойства поверхности этих волокон. Большинство волокнистых материалов, будучи погруженными в водный раствор, приобретают отрицательный заряд, который в очень сильной степени зависит от вида волокна, его предварительной подготовки и степени окисления исходных функциональных групп. Возникновение заряда обусловлено, отчасти, диссоциацией соответствующих функциональных групп волокна и, главным образом, неравномерным поглощением волокном из раствора гидроксильных и водородных ионов. Значения электрокинетического потенциала для различных текстильных волокон колеблются от 12—15 до 75—80 мВ.

Обычно действие сил электростатического отталкивания распространяется на расстояние ~ 10 нм от отрицательно заряженной поверхности волокна. Силы же взаимного притяжения анионов красителей и соответствующих активных участков или функциональных групп волокна проявляют свое специфическое влияние только при сближении реагирующих компонентов на расстояние до 0,2—0,5 нм. Поэтому для нормального протекания адсорбции красителя и формирования поверхностного граничного слоя необходимо экранировать влияние сил электростатического отталкивания. Для этого в красильную ванну добавляют нейтральный электролит или изменяют соответствующим образом рН раствора. Количество электролита и кислотность среды необходимо регулировать очень строго, так как при избытке электролита лишённые отрицательного заряда частицы красителя легко ассоциируют в крупные агрегаты, неспособные непосредственно участвовать в образовании поверхностного слоя и, тем более, в процессе перераспределения красителя из этого слоя внутрь волокна.

При наличии в растворе соли электрический потенциальный барьер резко снижается и анионы красителя могут приблизиться к поверхности волокон на такое расстояние, на котором уже начинают действовать силы взаимного притяжения, и краситель поглощается волокнистым материалом.

Попав на волокно, краситель повышает его отрицательный заряд и тем самым может сдерживать дальнейшую адсорбцию. Для предотвращения этого нежелательного явления адсорбция анионов красителей должна сопровождаться поглощением эквивалентного количества противоионов, чаще всего ионов натрия, компенсирующих отрицательный заряд красителя. Таким образом, компенсирующие ионы становятся частью красильной системы, и без них эта система не может активно функционировать. Следовательно, нейтральный электролит нужен не только для снижения потенциального энергетического барьера (рис. 3) при перемещении аниона красителя к поверхности волокна, но

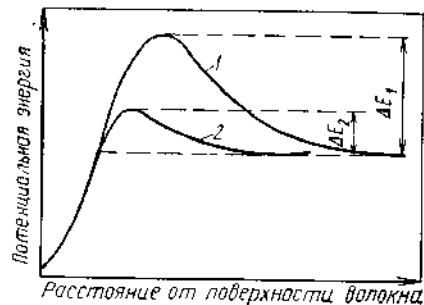


Рис. 3. Влияние нейтрального электролита на потенциальный энергетический барьер (ΔE) при переходе красителя из раствора на волокно: 1 — в отсутствие NaCl (ΔE_1); 2 — при введении в раствор NaCl (ΔE_2).

и как источник компенсирующих ионов, необходимых для адсорбции красителя.

Гидрофобные синтетические волокна отличаются от

гидрофильных природных и химических волокон прежде всего тем, что они не набухают в воде и водных растворах, поэтому требуются какие-то иные способы повышения восприимчивости гидрофобных синтетических волокон к красителям, например повышение температуры. В обычных условиях ($20-25^\circ\text{C}$) макромолекулы термопластичных синтетических полимеров находятся как бы в замороженном, застеклованном состоянии и не способны к каким-либо перемещениям. При повышении температуры в определенный момент происходит расстекловывание полимера, т. е. возникает явление сегментальной подвижности макромолекул, что приводит к образованию в аморфных областях волокна свободных пространств, достаточных для прохода молекул красителя. Температура, при которой происходит изменение сегментальной подвижности макромолекул волокнообразующего гидрофобного полимера, называется температурой стеклования. О том, насколько эффективен температурный фактор при крашении гидрофобных синтетических волокон в водной среде, можно судить по следующим экспериментальным данным. При 100°C коэффициент диффузии красителя в полиэфирном волокне, характеризующий скорость проникновения красителя в волокно, составляет $10^{-12}-10^{-13}$ см²/с. Повышение температуры до $150-230^\circ\text{C}$ приводит к увеличению этого показателя до $10^{-10}-10^{-9}$ см²/с. С примерно такими же скоростями диффундируют красители в набухшие в воде гидрофильные волокна при 100°C .

Другим эффективным средством активирования гидрофобных синтетических волокон является замена обычной водной среды, предназначенной для проведения крашения, на систему специально подобранных органических растворителей. Эти растворители действуют на гидрофобные волокнообразующие полимеры так же, как вода на гидрофильные. Проникая внутрь гидрофобных волокон, растворители сольватируют их макромолекулы, вследствие чего повышается подвижность структурных элементов полимера, происходит эффективное и обратимое набухание волокна, сопровождающееся образованием системы субмикроскопических пор, вполне достаточных для диффузии молекул красителя и размещения его в возникающих свободных объемах надмолекулярной структуры волокнистого материала.

Например, если проводить крашение полиэфирного волокна не в водной среде, а в дихлорметане, то коэффициент диффузии красителя в волокне при 25°C равен 10^{-9} см²/с, что соответствует коэффициенту диффузии при температуре $200-220^\circ\text{C}$. Это означает, что дихлорметан, сольватируя макромолекулы волокна, уже при 25°C производит тот же самый эффект активирования полиэфира, как и воздействие тепла при 220°C .

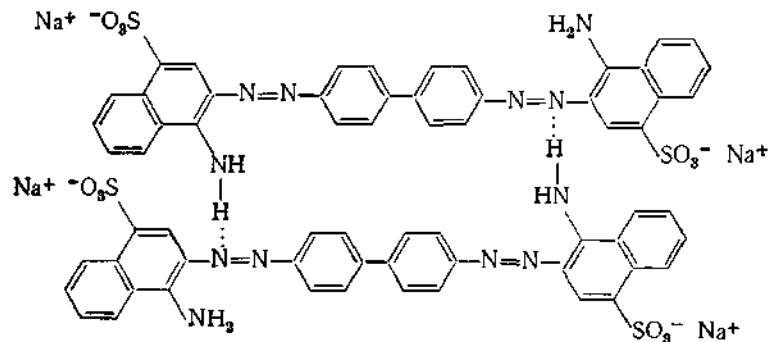
3.2. РАСТВОРЫ КРАСИТЕЛЕЙ

Растворы красителей в воде обычно представляют собой полидисперсные системы, в которых в состоянии подвижного равновесия одновременно присутствуют молекулы, ионы и их смешанные ассоциаты различного состава. Состояние подвижного равновесия в таких системах зависит прежде всего от природы красителя, способности его молекул к электролитической диссоциации на ионы, от наличия или отсутствия в составе молекул группировок, определяющих тенденцию диссоциированных или недиссоциированных окрашенных частиц к ассоциации. Смещение подвижного равновесия в распределении окрашенных частиц в растворе по их дисперсности возможно и при действии внешних факторов, таких, как температура, концентрация красителя и электролита в растворе, наличие или отсутствие в нем текстильных вспомогательных веществ, растворителей и других препаратов, используемых при крашении.

На состояние подвижного равновесия в растворе существенное влияние оказывает и окрашиваемый волокнистый материал. Помещенное в раствор красителя волокно действует как молекулярное сито, избирательно поглощая только ионы и молекулы красителя, так как ограниченный размер субмикроскопических пор в волокне не позволяет проникать в него крупным ассоциатам красителя. Уменьшение концентрации ионов и молекул красителя в растворе нарушает состояние равновесия в статистическом распределении окрашенных частиц по их размерам и приводит к распаду крупных ассоциатов красителя на более мелкие, вплоть до молекул или ионов.

При характеристике состояния красителей в растворе лучше всего было бы знать действительную картину изменения содержания в нем окрашенных ионов, молекул и их ассоциатов при изменении температуры, концентрации красителя и электролита, pH раствора, добавлении текстильных вспомогательных веществ. Однако на практике такой дисперсионный анализ красильных растворов в настоящее время невозможен. Поэтому оценивают лишь тенденцию красителей к образованию в растворе ассоциатов большей или меньшей величины. Для этого определяют «степень ассоциации» (A), которая показывает, из скольких молекул или ионов состоит ассоциированная частица красителя. Тенденция к ассоциации и строение возникающих ассоциатов зависят от многих факторов и, в частности, от природы красителя и наличия в растворе других компонентов.

Силы, вызывающие ассоциацию красителя, во многом аналогичны тем силам, которые действуют между волокном и красителем и обуславливают избирательную адсорбцию красителя из раствора волокнистыми материалами в процессах крашения. Это силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, дисперсионные силы. Так, например, в образовании ассоциированных частиц приведенного ниже прямого красителя участвуют водородные связи:



При увеличении концентрации красителя в растворе и особенно при введении в него постороннего электролита, например хлорида натрия, возрастают размеры ассоциатов и уменьшается содержание ионов и отдельных молекул, так как при этом резко подавляется диссоциация полярных групп, чаще всего сульфо-

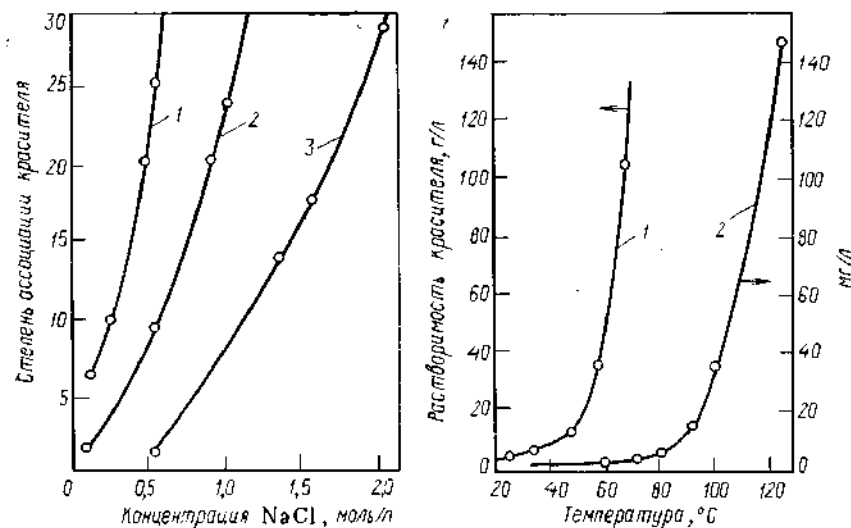


Рис. 4. Зависимость степени ассоциации красителя Прямого чисто-голубого от концентрации NaCl:

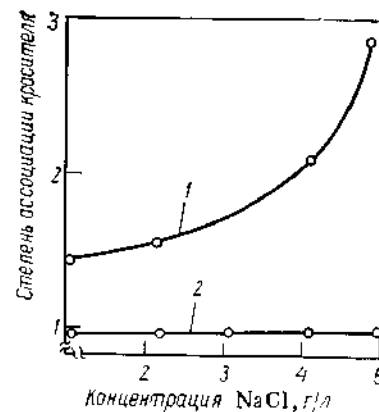
1 — при 25°C; 2 — при 60°C; 3 — при 98°C.

Рис. 5. Зависимость растворимости красителей от температуры:

1 — Метиленовый оранжевый; 2 — Дисперсный красный 2С.

Рис. 6. Зависимость степени ассоциации красителя Прямого зеленого ЖХ (водный раствор, 80°C) от концентрации NaCl:

1 — в отсутствие триэтанолamina; 2 — при введении в раствор триэтанолamina (10 г/л).



групп, в молекуле красителя. В результате снижается одноименный заряд ионов красителя и ослабевают силы их взаимного отталкивания. Повышение температуры оказывает противоположное действие (рис. 4).

Распад ассоциатов красителей при повышенных температурах четко обнаруживается при анализе экспериментальных данных по растворимости красителей в воде. При низких температурах (20—80°C) растворимость красителя с повышением температуры линейно увеличивается, а при достижении определенной температуры резко возрастает (рис. 5). Такой характер изменения растворимости свидетельствует о том, что при низких температурах краситель растворяется в воде главным образом в результате гидратации его диссоциированных и недиссоциированных полярных групп. При высоких же температурах происходит разрыв связей между отдельными молекулами или ионами красителя, входящими в ассоциат, и, соответственно, резко повышается концентрация красителя в растворе. Такая зависимость наблюдается для красителей, имеющих как ионное (см. рис. 5, кривая 1), так и неионное (кривая 2) строение. Различия проявляются только в абсолютных значениях растворимости и в температурах, при которых краситель переходит из ассоциированного состояния в неассоциированное.

Наличие в водных растворах красителей текстильных вспомогательных веществ и некоторых гидрофильных органических растворителей тормозит процессы образования ассоциированных частиц красителей даже при высоких концентрациях их в растворе и при введении в него нейтрального электролита. Так, при наличии в растворе красителя Прямого зеленого ЖХ триэтанолamina не только меняется характер зависимости степени ассоциации от концентрации NaCl, но и снижается ее абсолютное значение (рис. 6).

Введение в водный раствор красителя гидрофильных растворителей или текстильных вспомогательных веществ изменяет природу ассоциированных частиц. Высокосольватированные ионы и молекулы красителей утрачивают способность к образованию крупных ассоциатов. Это в свою очередь сказывается на диффузионной подвижности красителя в растворе и на его способности взаимодействовать с волокнистыми материалами. Вначале под влиянием гидрофильных растворителей диффузи-

онная подвижность красителей возрастает, а затем, достигнув максимума, медленно снижается. Это объясняется тем, что уже небольшие добавки растворителей разрушают крупные ассоциаты красителей. Увеличение же содержания гидрофильных растворителей в растворе приводит к возрастанию степени сольватации молекул или ионов красителей, выделившихся из состава ассоциатов, и замедлению вследствие этого диффузии сольватированных частиц.

При переходе от водных растворов к неводным прежде всего резко сужается ассортимент красителей, способных растворяться в гидрофобных растворителях и других неводных средах. Наиболее изучены в настоящее время неводные растворы нейонных дисперсных красителей. Эти красители при 20—50 °С в воде практически нерастворимы, но очень хорошо растворяются в различных гидрофобных органических растворителях, причем тем лучше, чем выше полярность растворителя.

Спектрофотометрические исследования и изучение диффузии красителей в неводных средах показало, что агрегатное состояние красителей в гидрофобных растворителях и водных растворах различно. В неводной среде красители практически не ассоциированы и не образуют полидисперсных систем. Рассчитанные по коэффициентам диффузии условные радиусы частиц очень близко соответствуют теоретическим размерам молекул дисперсных красителей, определенным по межатомам расстояниям в соответствии со строением молекулы красителя.

Большая часть красителей (прямые, кислотные, активные, катионные) в отличие от дисперсных практически полностью нерастворимы в гидрофобных органических растворителях. Эти красители можно перевести в неводный раствор только с помощью соразтворителей, например некоторых спиртов, диметилформамида, диметилсульфоксида.

Наиболее универсальным неводным растворителем является жидкий аммиак. Он легко и быстро растворяет красители многих классов с образованием молекулярно-дисперсных растворов. Жидкий аммиак совмещается со многими гидрофильными и гидрофобными органическими растворителями.

3.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

3.3.1. Процессы крашения

Крашение текстильных материалов представляет собой самопроизвольный переход молекул или ионов красящего вещества из раствора в волокно. Поскольку этот процесс осуществляется в гетерогенной среде, его можно условно подразделить на несколько физико-химических стадий: диффузию и конвективный перенос красителя в растворе к поверхности волокна, адсорб-

цию молекул красителя этой поверхностью и диффузию их внутрь волокнистого материала. Вполне естественно, что в реальных процессах крашения все названные выше стадии осуществляются одновременно и четких границ между ними не существует.

Роль каждой стадии не всегда однозначна и определяется условиями проведения процесса крашения, природой красящего вещества и окрашиваемого волокна, а также средой, в которой осуществляется этот процесс.

Переход красителя из раствора в волокно. С определенной степенью приближения любой волокнистый материал можно представить в виде модели, которая состоит из волокон, пронизанных системой субмикроскопических пор, и межволоконных пространств. При погружении волокнистого материала в красильную ванну в первый момент происходит впитывание раствора и заполнение им межволоконных пространств. Одновременно начинается расширение субмикроскопических пор в волокне вследствие его набухания. Из раствора, непосредственно прилегающего к поверхности волокна, краситель постепенно проникает внутрь волокна через раскрывающиеся при набухании субмикроскопические поры. В результате поверхностный микрослой раствора обедняется красителем, и для успешного протекания процесса крашения его необходимо непрерывно пополнять молекулами красителя путем диффузии их из внешнего раствора или конвективного обмена путем перемешивания. Чем эффективнее перемешивание, тем менее важна стадия диффузии красителя в растворе.

Коэффициент диффузии в растворе составляет 10^{-5} — 10^{-6} см²/с. Ускорить процесс диффузии можно только путем повышения температуры, вызывающего снижение вязкости раствора, уменьшение степени ассоциации частиц красителя и повышение кинетической энергии молекул или ионов красителя, выделившихся из состава ассоциатов. При использовании водных растворов красителей повышение температуры на каждые 10 °С приводит в зависимости от степени начальной ассоциации красителя к возрастанию скорости его диффузии на 20—30%.

В отличие от молекулярной диффузии красителя в растворе конвективный обмен обедненных слоев красильного раствора можно производить с любой степенью интенсивности. На практике конвективный обмен раствора красителя вблизи поверхности окрашиваемых волокон осуществляют путем вакуум-прососа или прокачивания раствора красителя через окрашиваемый материал. Используют также принцип эжекции красильного раствора и перемешивания его током воздуха или пара. Хорошие результаты достигаются при создании у поверхности волокнистой массы турбулентных и пульсирующих потоков красильного раствора. Для этого окрашиваемый волокнистый материал пропускают с большой скоростью через красильную ванну, выполненную в форме узких щелей, заполненных раство-

ром красителя. Существуют и другие способы эффективного обмена раствора красителя вблизи поверхности волокна.

Особенно заметно сказывается перемешивание раствора красителя при непрерывных процессах крашения, когда время пребывания окрашиваемого материала в красильной ванне очень невелико и исчисляется секундами и даже долями секунды. В этих условиях краситель, находящийся во внешнем растворе, в основном не принимает участие в процессе крашения, так как его молекулы за малый промежуток времени нахождения волокна в красильной ванне не успевают продиффундировать через увлекаемые волокнистым материалом слои обедненного раствора и достичь поверхности волокон. Поэтому при непрерывных способах крашения конвективный обмен поверхностных слоев красильного раствора совершенно необходим.

Из двух других физико-химических стадий процесса крашения — адсорбции молекул красителя поверхностью волокна и диффузии их внутри волокнистого материала — наиболее медленной является стадия диффузии и в большинстве известных технологических процессов она определяет общее содержание и распределение красителя в волокне.

Адсорбция красителей волокнистыми материалами. Движущую силу самопроизвольного перехода молекул красителя из красильного раствора в волокно при погружении его в красильную ванну обычно выражают в виде разности химических потенциалов красителя в волокне и в растворе в стандартных условиях, иными словами, стандартным сродством красителя к волокну (уравнение 1).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K \quad (1)$$

где $-\Delta\mu^\circ$ — сродство красителя к волокну, т. е. изменение энергии Гиббса (в кДж/моль) системы при переходе красителя из красильного раствора в волокно; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; K — константа адсорбционного равновесия.

В общем случае величина K характеризует распределение красителя между раствором и волокном в момент достижения равновесия в красильной системе и равна отношению соответствующих активностей (уравнение 2).

$$K = A_v/A_p \quad (2)$$

где A_v и A_p — активность красителя соответственно в волокне и в растворе.

Действительное распределение красителей различных классов в разнообразных волокнистых материалах, которое достигается в процессе адсорбции, неизвестно, поэтому в зависимости от принятого в каждом конкретном случае механизма процесса крашения величины A_v и A_p могут быть выражены по-разному.

1. В простейшем варианте величины A_v и A_p приравниваются к соответствующим концентрациям красителя в волокне и в растворе. При этом предполагают, что в обеих фазах краситель

не диссоциирован. Стандартное сродство красителя к волокну в этом случае может быть вычислено по уравнению (3).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln [Kp]_v - RT \ln [Kp]_p \quad (3)$$

где $[Kp]_v$ и $[Kp]_p$ — равновесные концентрации красителя в волокне и растворе в моль/кг и моль/л, соответственно.

Если обозначить $[Kp]_v/[Kp]_p$ через K , то уравнение (3) примет вид (4).

$$K = e^{-\Delta\mu^\circ/RT} \quad (4)$$

В реальной практике крашения такой процесс адсорбции наиболее близко отвечает крашению гидрофобных синтетических волокон дисперсными красителями. Равновесные изотермы адсорбции в этом случае имеют линейный вид, и коэффициент распределения красителя между фазами волокна и раствора является величиной постоянной, численно равной тангенсу угла наклона таких прямых. Принято считать, что адсорбированный по этому механизму краситель образует в фазе гидрофобного волокна твердый раствор, т. е. переходя из красильной ванны в волокно, краситель как бы растворяется в нем. Однако такой процесс с равным успехом можно относить и к типично адсорбционному, когда степень насыщения волокна молекулами дисперсного красителя очень невысока. Краситель в волокне удерживается силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями и диполь-дипольным взаимодействием.

2. Если краситель типа $KpNa_z$ полностью диссоциирован в растворе и в волокне на ионы Kp^{z-} и ионы натрия, которые в процессе адсорбции диффузно распределяются в эффективном объеме волокна, то активность красителя в растворе и в эффективном объеме волокна выражается в этом случае через произведения концентраций соответствующих ионов (уравнения 5, 6).

$$A_v = \left(\frac{[Na^+]_v}{V} \right)^z \left(\frac{[Kp^{z-}]_v}{V} \right) = \frac{[Na^+]_v^z [Kp^{z-}]_v}{V^{z+1}} \quad (5)$$

$$A_p = [Na^+]_p^z [Kp^{z-}]_p \quad (6)$$

где $[Kp^{z-}]_v$ и $[Na^+]_v$ — концентрации анионов красителя и катионов натрия в волокне, моль/кг; $[Kp^{z-}]_p$ и $[Na^+]_p$ — концентрации тех же ионов в растворе, моль/л; z — заряд аниона красителя; V — эффективный объем волокна, л/кг, т. е. объем, доступный для диффузного размещения в волокне анионов красителя и компенсирующих ионов натрия.

Движущая сила переноса ионов из красильной ванны в эффективный объем волокна определяется в этом случае уравнением (7).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{[Na^+]_v^z [Kp^{z-}]_v}{V^{z+1}} - RT \ln [Na^+]_p^z [Kp^{z-}]_p \quad (7)$$

Уравнение (7) вполне подходит для описания процесса адсорбции большинства красителей анионного типа различными

целлюлозными волокнами. При этом необходимо, чтобы процесс поглощения красителя волокном был обратимым. При использовании активных или кубовых красителей требование соблюдения равновесности процесса адсорбции выполняется не на всех стадиях технологического цикла крашения. Оно нарушается при фиксировании активного красителя целлюлозой с образованием ковалентной связи и при переводе лейкосоединений кубовых красителей в волокне в нерастворимое состояние.

Расчет сродства по уравнению (7) основан на допущении, что в процессе крашения переход анионов красителя из раствора в волокно обусловлен одновременным действием двух типов сил: сил избирательного притяжения анионов красителя к активным центрам волокна в пределах его эффективного объема и сил электростатического отталкивания этих анионов от одноименно заряженной поверхности волокна. В результате проявления действия этих противоположных влияний и устанавливается диффузное распределение анионов красителя в эффективном объеме волокна. Ионы натрия локализуются в нем для компенсации отрицательного заряда, возрастающего в результате адсорбции анионов красителя.

Концентрацию ионов натрия в волокне, необходимую для вычисления сродства анионов красителя к целлюлозе, обычно рассчитывают по уравнению (8).

$$[Na^+]_v = [Kp^{z-}]_v \left\{ \frac{z}{2} + \left(\frac{z^2}{4} + \frac{[Na^+]_p [Cl^-]_p V^2}{[Kp^{z-}]_p^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (8)$$

где $[Cl^-]_p$ — концентрация в растворе ионов хлора, которые образуются в результате диссоциации хлорида натрия, используемого при крашении в качестве нейтрального электролита.

Соответствующие эффективные объемы (см. уравнения 7 и 8) составляют (в л/кг): 0,3 (хлопок), 0,45 (вискозное волокно и мерсеризованный хлопок), 0,65 (медноаммиачное волокно).

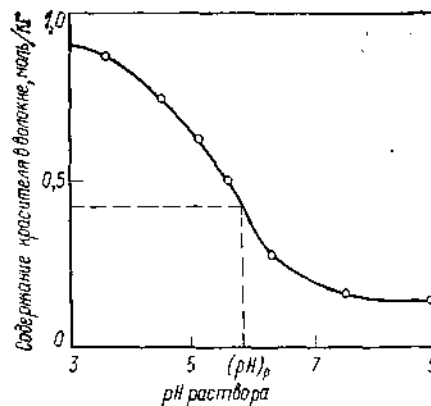
При наличии в красильной ванне одновременно неокрашенных анионов нескольких типов, как, например, при крашении целлюлозных волокон кубовыми красителями по восстановительному способу, в уравнение (8) необходимо ввести соответствующую поправку: вместо концентрации ионов хлора $[Cl^-]_p$ нужно брать суммарную концентрацию всех имеющихся в растворе неорганических анионов ($[Cl^-]_p + 2[S_2O_4^{2-}]_p + K[OH^-]_p$).

Если считать, что анионы красителя локализуются в эффективном объеме волокна не диффузно, а адсорбируются в форме мономолекулярного слоя, то активность красителя в фазе волокна A_v следует выражать как функцию числа занятых им активных центров θ_{kp} (уравнение 9). В этом случае уравнение (7) принимает вид (10).

$$A_v = \theta_{kp} / (1 - \theta_{kp}) \quad (9)$$

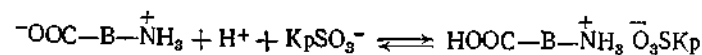
$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \left[\frac{\theta_{kp}}{1 - \theta_{kp}} \left(\frac{[Na^+]_v}{V} \right)^z \right] - RT \ln \{ [Kp^{z-}]_p [Na^+]_p^z \} \quad (10)$$

Рис. 7. Зависимость поглощения кислотного красителя шерстью от рН красильной ванны.



При этом предусматривается, что при мономолекулярной адсорбции анионов красителя в волокне катионы натрия распределяются в нем диффузно.

3. Если в волокне имеются диссоциированные амино- и карбоксигруппы, способные обратимо реагировать с соответствующими анионами красителя и катионами водорода



то выражения для активности красителя в фазах волокна и раствора принимают следующий вид:

$$A_v = [\theta_{H^+} / (1 - \theta_{H^+})]^z [\theta_{kp} / (1 - \theta_{kp})]_v \quad (11)$$

$$A_p = [H^+]_p^z [Kp^{z-}]_p \quad (12)$$

По мере протекания процесса хемосорбции прореагировавшие с анионами красителя аминогруппы «выбывают» из сферы реакции, и в тот момент, когда прореагируют все группы, наступает насыщение волокна красителем. Степень завершенности реакции и весь ход процесса адсорбции регулируется концентрацией водородных ионов в системе. При их избытке подавляется диссоциация всех карбоксильных групп волокна, а аминогруппы приобретают положительный заряд. Только в этом случае достигается максимальное поглощение красителя волокном (рис. 7).

Для белковых волокон шерсти и шелка максимальное поглощение красителей анионного типа составляет соответственно 0,8—0,9 и 0,2—0,3 моль/кг, для полиамидных оно равно 0,04—0,06 моль/кг. Это позволяет вычислить значения θ_{H^+} и θ_{kp} и определить активность красителя в волокне по уравнению (11).

Сродство красителей анионного типа, в первую очередь кислотных красителей, к белковым, полиамидным и другим волокнам, содержащим аминогруппы, может быть определено по уравнению (13).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \left[\left(\frac{\theta_{H^+}}{1 - \theta_{H^+}} \right)^z \left(\frac{\theta_{kp}}{1 - \theta_{kp}} \right)_v \right] - RT \{ \ln [H^+]_p^z [Kp^{z-}]_p \} \quad (13)$$

В ряде частных случаев это уравнение очень упрощается. Например, если допустить, что краситель является однооснов-

ной кислотой $KpSO_3H$, т. е. $z=1$ и $[H^+]_p = [Kp]_p$, и что число активных центров в волокне, предназначенных для поглощения анионов красителя, равно числу активных центров для поглощения ионов водорода ($\theta_{H^+} = \theta_{Kp}$), то это уравнение примет вид (14).

$$-\Delta\mu^\circ = 4,6RT \{ \lg [\theta_{Kp}/(1 - \theta_{Kp})] + (pH)_p \} \quad (14)$$

Если, кроме того, ограничиться рассмотрением только такого варианта сорбции, когда поглощение красителя волокном составляет 50% от максимально возможного поглощения, то $\theta_{Kp} = 0,5$ и уравнение (14) примет вид (15).

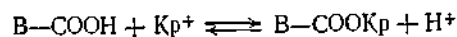
$$-\Delta\mu^\circ = 4,6RT (pH)_p \quad (15)$$

Это означает, что для определения сродства одноосновного кислотного красителя к белковому волокну достаточно экспериментально измерить значение pH красильного раствора, соответствующее достижению половинного уровня насыщения волокна красителем. Чаще всего значение $(pH)_p$ находят графически (см. рис. 7).

В том случае, если окрашиваемое волокно содержит в качестве активных группировок для хемосорбции красителя карбоксигруппы и если оно способно поглощать одновременно с одновалентными катионами красителя и соответствующие неорганические анионы (X^-), уравнение (16) для расчета сродства мало отличается от уравнения (13).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \left[\left(\frac{\theta_{X^-}}{1 - \theta_{X^-}} \right)_v \left(\frac{\theta_{Kp}}{1 - \theta_{Kp}} \right)_v \right] - RT \ln [X^-]_p [Kp^+]_p \quad (16)$$

Если сорбция катионного красителя волокном проходит по схеме



то константа равновесия этого процесса может быть выражена следующим образом:

$$K = [Kp^+]_v [H^+]_p / ([H^+]_v [Kp^+]_p) \quad (17)$$

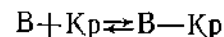
Суммарная концентрация катионов красителя и ионов водорода в волокне должна быть равна общему содержанию в нем кислотных групп $L = [Kp^+]_v + [H^+]_v$. При соблюдении этого условия уравнение для расчета сродства красителя к волокну при ионообменной адсорбции приобретает вид (18).

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{[Kp^+]_v [H^+]_p}{(L - [Kp^+]_v) [Kp^+]_p} \quad (18)$$

Уравнения (16) и (18) используют при интерпретации результатов равновесного крашения полиакрилонитрильных волокон катионными красителями.

В подавляющем большинстве известных технологических процессов крашения различных волокнистых материалов взаи-

модействие красителя с полимером происходит с выделением тепла. Это означает, что при повышении температуры процесса адсорбционное равновесие



будет сдвигаться влево, т. е. в сторону понижения окрашиваемости. С повышением температуры снижается также значение $\Delta\mu^\circ$.

Все сказанное относится только к такому процессу крашения, который доведен до состояния равновесия, когда при длительном времени пребывания волокна в красильной ванне скорости адсорбции красителя волокном и десорбции его из волокна выравниваются. В реальных же процессах крашения, когда волокно находится в красильном растворе в течение очень ограниченного времени, состояние равновесия практически никогда не достигается, и влияние температуры на результаты крашения может проявляться по-разному в зависимости от степени удаленности процесса от состояния равновесия. Чаще всего в реальных процессах крашения, особенно если они проводятся по непрерывной схеме, повышение температуры приводит не к понижению, а к возрастанию окрашиваемости волокнистых материалов. Происходит это потому, что повышение температуры одновременно сказывается как на адсорбционной, так и на диффузионной стадиях общего физико-химического цикла крашения. Под влиянием температуры эффективность адсорбции снижается, скорость же диффузии резко возрастает, и если процесс сильно удален от состояния равновесия, то окрашиваемость волокна увеличивается.

Как отмечалось ранее, гидрофильные органические растворители и текстильно-вспомогательные вещества сольватируют молекулы или ионы красителя, что затрудняет их адсорбционное взаимодействие с волокном. В результате этого как и при повышении температуры адсорбционное равновесие смещается влево, уменьшается сродство красителя к волокну и снижается равновесная окрашиваемость. Если же процесс крашения не доведен до состояния равновесия, то в зависимости от концентрации вспомогательных веществ в красильном растворе можно наблюдать либо повышение, либо понижение окрашиваемости.

В отличие от действия температуры, гидрофильных растворителей и текстильных вспомогательных веществ введение в красильную ванну электролитов приводит к смещению адсорбционного равновесия вправо. Это наблюдается при крашении целлюлозных волокон прямыми и некоторыми другими красителями. Однако при большом избытке электролита в красильной ванне происходит ассоциация красителя, которая тем выше, чем ниже температура крашения. Поэтому эффективность адсорбции и общая окрашиваемость волокна возрастают при небольшом содержании электролита в растворе и уменьшаются при

таких его концентрациях, когда начинается ассоциация молекул или ионов красителя и замедляется вследствие этого их диффузия в волокно.

Важно отметить, что хотя равновесное распределение красителя между волокном и раствором и смещается под действием электролита в сторону волокна, сродство красителя к волокну при этом практически не изменяется. Это обусловлено тем, что наличие нейтральной соли в красильной ванне увеличивает концентрацию ионов натрия как в растворе, так и в волокне. В результате возрастают соответствующие значения активности красителя в волокне и растворе (см. уравнения 5, 6), отношение же их и, следовательно, значения K и $\Delta\mu^\circ$ практически не изменяются.

Влияние температуры, гидрофильных органических растворителей, текстильных вспомогательных веществ и электролитов на общие результаты крашения будут рассмотрены при описании физико-химической сущности технологических процессов крашения конкретных волокнистых материалов красителями различных классов.

Зависимость сорбции красителя волокном от температуры чаще всего характеризуется тепловым эффектом и изменением энтропии этого процесса. Тепловой эффект с определенными ограничениями характеризует прочность связи красителя с функциональными группами волокнообразующего полимера. Эти ограничения обусловлены тем, что тепловой эффект адсорбции включает не только те тепловые изменения в системе, которые соответствуют образованию какой-либо связи между красителем и полимером, но и ряд других составляющих, таких, как тепловой эффект дегидратации волокна и молекул или ионов красителя, разрыва межмолекулярных связей в волокне, ассоциации и распада ассоциатов красителей.

Для расчета тепловых эффектов адсорбции красителей волокнистыми материалами (ΔH°) в процессах крашения чаще всего используют зависимость (в дифференциальной форме) константы равновесия или сродства от температуры (уравнение 19).

$$\Delta H^\circ = \frac{d(\Delta\mu^\circ/T)}{d(1/T)} \quad (19)$$

После интегрирования уравнения (19) при допущении, что тепловой эффект не зависит от температуры, получим уравнение (20).

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{\Delta\mu_1^\circ}{T_1} - \frac{\Delta\mu_2^\circ}{T_2} \right) \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right. \quad (20)$$

где $\Delta\mu_1^\circ$ и $\Delta\mu_2^\circ$ — сродство красителя к волокну соответственно при температурах крашения T_1 и T_2 .

По значениям сродства красителя к волокну и теплового эффекта адсорбции можно вычислить изменение энтропии ΔS° (уравнение 21).

$$-\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (21)$$

Стандартная энтропия крашения характеризует изменение упорядоченности в красильной системе при переходе одного моля красителя в фазу волокна из внешней фазы раствора. В растворе молекулы или ионы красителя гидратированы или сольватированы, но могут свободно перемещаться во всех направлениях и вращаться. Они находятся в состоянии беспорядочного распределения, т. е. в наиболее вероятном состоянии. Попадая в волокно и находясь в адсорбированном состоянии, молекулы красителя располагаются более или менее ориентированно и имеют значительно меньшую свободу движения, что отрицательно сказывается на запасе их кинетической энергии и, следовательно, на тепловом состоянии системы в целом. Это в свою очередь означает, что изменение энтропии в процессе крашения можно рассматривать как меру степени ориентирования и уплотнения молекул красителя при локализации их в волокне по сравнению с раствором. Немалую роль в энтропийных изменениях занимают и процессы дегидратации. В момент, когда молекулы красителя адсорбируются активными группами или участками макромолекул волокна, гидратные оболочки как полимера, так и красителя разрушаются, и молекулы гидратной воды становятся свободными, приобретая такую же подвижность, как и во внешнем растворе. В результате кинетическая энергия молекул воды увеличивается, а вклад этого фактора в общие энтропийные изменения, происходящие при крашении, уменьшается.

Учет энтропийных изменений в процессах крашения может оказаться особенно полезным при оценке поведения различных красителей при адсорбции их на одном и том же волокне или при анализе адсорбционной восприимчивости различных волокон по отношению к какому-то одному красителю.

Диффузия красителя в волокнистых материалах. Диффузия красителя в волокне, моделируемом в виде неограниченного цилиндра, обычно описывается вторым законом Фика (уравнение 22).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} D \frac{\partial c}{\partial r} \quad (22)$$

где c — концентрация красителя внутри волокна в момент времени t ; r — радиус волокна; D — кажущийся, наблюдаемый экспериментально, коэффициент диффузии молекул красителя в субмикроскопических порах волокна, учитывающий торможение диффузии за счет проявления действия сил специфического притяжения (адсорбции) движущихся молекул красителя активными центрами макромолекул полимера.

Решения дифференциального уравнения (22) обычно даются в форме степенных рядов. Их сложность зависит от того, ме-

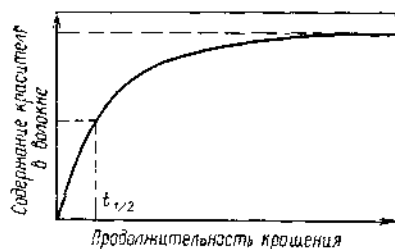


Рис. 8. Кинетическая кривая поглощения красителя волокном:

$t_{1/2}$ — время половинного окрашивания.

няется ли концентрация красителя в красильной ванне в процессе крашения или остается постоянной в течение всего времени крашения. По это-

му признаку различают крашение в красильных ваннах постоянного или переменного состава. На практике первый вариант достигается тогда, когда небольшое количество окрашиваемого материала обрабатывают в большом объеме красильного раствора, и когда поглощение волокном незначительного количества красителя практически не изменяет остаточную концентрацию его в ванне. Близкие к таким условия создаются при непрерывных способах крашения текстильных материалов. Второй вариант осуществляется при крашении больших количеств волокнистого материала в красильных ваннах ограниченного объема, например при периодических способах крашения.

В простейшем случае, когда коэффициент диффузии постоянен и концентрация красителя в ванне практически не меняется в течение времени крашения, решение уравнения (22) имеет вид (23).

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - 0,692 \left[\exp \left(-5,785 \frac{Dt}{r^2} \right) + 0,190 \exp \left(-30,5 \frac{Dt}{r^2} \right) + 0,0775 \exp \left(-74,9 \frac{Dt}{r^2} \right) + 0,0415 \exp \left(-139 \frac{Dt}{r^2} \right) + \dots \right] \quad (23)$$

где c_t и c_∞ — количества красителя, поглощенного волокном соответственно за время t и при достижении равновесия, когда содержание красителя в волокне перестает изменяться при увеличении продолжительности крашения (рис. 8).

Для красильных ванн с изменяющейся во времени концентрацией красителя решение уравнения (22) при допущении постоянства коэффициента диффузии приобретает вид (24).

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{4\beta(1+\beta)}{4+4\beta+\beta^2 q_1^2} \exp \left(-q_1^2 \frac{Dt}{r^2} \right) - \frac{4\beta(1+\beta)}{4+4\beta+\beta^2 q_2^2} \exp \left(-q_2^2 \frac{Dt}{r^2} \right) \quad (24)$$

где β — параметр, характеризующий выбираемость красителя волокном из ванны в процессе крашения и связанный с равновесной выбираемостью a уравнением $\beta = (100-a)/a$; q_1 , q_2 и т. д. — величины, также зависящие от выбираемости красителя из ванны.

Для упрощения расчетов при пользовании уравнением (24) составлены таблицы, в которых приведены значения q для различных β .

В начале процесса крашения сразу же после погружения окрашиваемого материала в красильную ванну на его поверхности откладывается достаточно большое количество красящего вещества, скорость же перемещения молекул красителя в волокне еще очень незначительна, так как волокнистый материал не успевает мгновенно набухать в водных растворах и, следовательно, он еще не подготовлен для перемещения красителя из поверхностного слоя в глубь волокна. В этом случае при характеристике скорости диффузии красителей в волокне лучше пользоваться так называемым временем половинного окрашивания $t_{1/2}$, которое соответствует времени, в течение которого содержание красителя в волокне достигает 50% от максимального в данных условиях крашения (см. рис. 8). Этот параметр связан с коэффициентом диффузии красителя в волокне уравнениями (25) и (26) соответственно для красильных ванн постоянного и переменного состава.

$$D = 0,063 r^2 / t_{1/2} \quad (25) \quad D = (0,063 r^2 / t_{1/2}) (1 - 0,01a)^{1,68} \quad (26)$$

Как уже отмечалось, диффузия красителя в субмикроскопических порах волокна затормаживается притяжением движущихся молекул активными центрами макромолекул волокнообразующего полимера. Степень заторможенности диффузии тем больше, чем сильнее это притяжение. Непосредственно измерить эффективность такого притяжения невозможно, поэтому его обычно характеризуют константой равновесия адсорбционного процесса $Kp + V \rightleftharpoons Kp - V$.

Для описания процесса диффузии красителя в волокне, осложненного действием сил адсорбции и стерических препятствиями, часто используют уравнение (27).

$$D = (D_0 P / \delta) [1 / (K + 1)] \quad (27)$$

где D_0 — коэффициент молекулярной диффузии красителя в растворе, заполняющем субмикроскопические поры волокна; K — константа адсорбционного равновесия; P — пористость волокна; δ — коэффициент извитости пор.

Исследование диффузии в инертных, не адсорбирующих красители пористых материалах показало, что в том случае, когда диффузионный процесс сдерживается только стерическими препятствиями, кажущийся (D) и истинный (D_0) коэффициенты диффузии различаются между собой в 100—1000 раз. Если же перемещение молекул красителя в порах волокна тормозится еще и действием сил притяжения их активными центрами макромолекул волокна, то разница в значениях D и D_0 увеличивается до 10^5 — 10^6 раз. Это означает, что при уменьшении K (иными словами, при ослаблении эффективности взаимодействия молекул красителя с активными центрами волокна) значение кажущегося коэффициента диффузии возрастает на несколько порядков и приближается к значению коэффициента свободной диффузии красителя в растворе в субмикроскопических порах волокна D_0 .

Поскольку адсорбционное взаимодействие молекул красителя с активными центрами волокна является равновесным процессом и сопровождается выделением тепловой энергии, то эффективность этого взаимодействия можно уменьшить путем повышения температуры процесса крашения. Другим средством эффективного снижения склонности диффундирующих молекул красителя к взаимодействию с активными центрами волокнообразующего полимера является сольватирование как молекул красителя, так и активных центров волокна органическими растворителями и текстильными вспомогательными веществами, используемыми в процессах крашения. Об эффективности влияния температуры и гидрофильных органических растворителей на диффузию прямых красителей в волокнах при крашении в водных красильных ваннах можно судить по данным, представленным на рис. 9 и 10.

Интересно отметить, что наиболее сильно влияние температуры на диффузию красителей в волокне проявляется в диапазоне температур выше 100 °С. Этот факт успешно используют при создании различных вариантов технологии высокотемпературного крашения, особенно крашения изделий из синтетических волокон. Как будет показано позднее, на этих же волокнах наиболее благоприятно сказывается переход от обычных водных к неводным красильным системам.

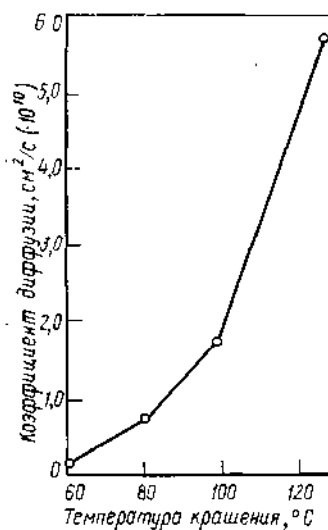


Рис. 9. Зависимость коэффициента диффузии красителя Прямого диазо-черного С в вискозное волокно от температуры крашения.

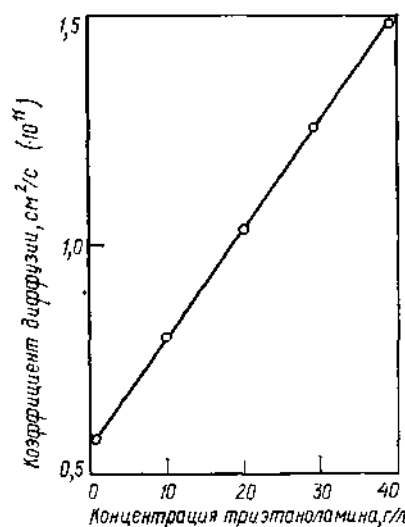


Рис. 10. Зависимость коэффициента диффузии красителя Прямого чисто-голубого в вискозное волокно от концентрации триэтаноламина.

Для описания влияния температуры на скорость диффузии красителей в волокне обычно используют уравнение (28).

$$D = N \exp(-E/RT) \quad (28)$$

где D — кажущийся коэффициент диффузии при температуре T (К); N — постоянная для данного объекта и температуры величина; E — энергия активации диффузии; R — универсальная газовая постоянная.

Согласно этому уравнению, в волокно могут проникать и перемещаться в нем только те молекулы красителя, энергия которых выше энергии активации процесса диффузии. Эта избыточная энергия сообщается диффундирующим молекулам путем повышения температуры процесса крашения.

Действие температуры на ускорение диффузии молекул красителя в волокне обусловлено не только повышением запаса их кинетической энергии, но и возрастанием подвижности макромолекул волокнообразующего полимера. Это особенно характерно для синтетических волокон, которые в исходном состоянии не обладают субмикроскопическими порами, достаточными для диффузии красителей. Свободный объем V , необходимый для размещения молекул красителей, образуется в таких волокнах в результате смещения отдельных сегментов макромолекулярных цепей полимера при повышении температуры. Влияние температуры на возникновение свободного объема в волокне можно представить уравнением (29).

$$V = V_c + \alpha(T - T_c) \quad (29)$$

где T_c — температура стеклования; V_c — свободный объем в волокне при T_c ; α — изменение коэффициента расширения полимера при превышении температуры стеклования.

Используя ряд упрощений, можно перейти от описания действия температуры на сегментальную подвижность макромолекул волокна непосредственно к характеристике диффузионной подвижности красителя в волокне (уравнение 30).

$$\ln(D_1/D_2) = -A(T - T_c)/B + (T - T_c) \quad (30)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии красителя в волокне при температурах T и T_c , соответственно; A и B — константы.

Уравнение (30) наглядно показывает, что ускорение процесса диффузии однозначно связано с увеличением разности $T - T_c$. Это достигается либо путем повышения температуры обработки T , либо понижением температуры стеклования волокна, например при крашении в среде растворителей, пластифицирующих волокно.

Состояние красителя в растворе, заряд волокна и сдвиг подвижного адсорбционного равновесия в сторону усиления взаимодействия активных центров волокнообразующего полимера с молекулами красителя зависят от наличия в красильной ванне нейтрального электролита. Это сказывается и на скорости диффузии красителя в волокне (рис. 11). Своеобразный экстре-

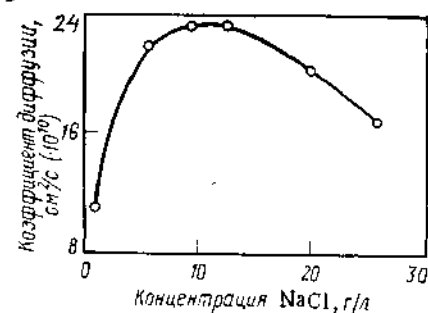


Рис. 11. Зависимость коэффициента диффузии красителя Прямого чисто-голубого в вискозное волокно от концентрации NaCl.

мальный характер представленной зависимости объясняется тем, что при небольших концентрациях электролита уменьшаются одноименные отрицательные заряды волокна

и анионов красителя; это приводит к повышению скорости диффузии его в волокно. При высоких концентрациях соли скорость диффузии резко снижается вследствие ассоциации красителя в растворе и сдвига адсорбционного равновесия в сторону усиления взаимодействия красителя с гидроксильными группами целлюлозы.

3.3.2. Процессы печатания

В процессах печатания осуществляется локальное окрашивание определенных участков ткани в соответствии с заранее заданным рисунком. Для того чтобы наносимый на ткань красильный раствор не растекался за контуры рисунка, в состав раствора обычно вносят загустители. Роль таких препаратов выполняют различные высокомолекулярные вещества: крахмал и его эфиры, эфиры целлюлозы, синтетические полимеры с низкой степенью сшивки; продукты, извлекаемые из водорослей, например альгинат натрия, и т. д. В присутствии этих веществ раствор красителя становится достаточно вязким и хорошо отделяется от гравюры печатного вала или легко продавливается через сетчатый шаблон и устойчиво сохраняет на ткани форму заданного рисунка.

Основные физико-химические закономерности, определяющие состояние красителей и волокнистых материалов, а также их взаимодействие, рассмотренные ранее применительно к процессам крашения, сохраняют свою значимость и для процессов печатания. Однако наличие в составе печатной краски загустителей накладывает специфические особенности на все физико-химические стадии процесса образования рисунка на ткани.

В отличие от процессов крашения при печатании тканей стадия диффузии молекул красителя в растворе и накопления их на поверхности волокна утрачивает свое практическое значение. Краситель приходит в контакт с поверхностью волокна сразу же после нанесения на ткань печатного состава. Однако такое упрощение физико-химической картины процесса является кажущимся, так как, во-первых, молекулы красителя в зависимости от его химической природы и строения более или менее прочно удерживаются макромолекулами загустителя, что пре-

пятствует диффузии красителя в волокно, и, во-вторых, ткань после нанесения на нее печатной краски высушивают, что практически прекращает процесс диффузии красителя в волокно. Происходит разрыв единого физико-химического цикла накопления красителя на поверхности волокна и перемещения его во внутренние слои, где молекулы красителя фиксируются в результате реакции с функциональными группами волокнообразующего полимера или путем превращения в нерастворимую форму.

В высушенной ткани молекулы красителя «цементируются» в пленке загустителя, и для того чтобы процесс диффузии возобновился, эту пленку необходимо размягчить. Это достигается длительным запариванием ткани в атмосфере насыщенного водяного пара или прогреванием при высокой температуре, если в печатном составе присутствуют расплавливающие вещества, пластифицирующие пленку загустителя и являющиеся в расплавленном состоянии средой для проникновения красителя внутрь волокна.

В настоящее время еще не разработаны прямые методы оценки характера и результатов взаимодействия красителей с различными загустителями. Предложен косвенный метод такой оценки путем сравнения тепловых эффектов «плавления» ($\Delta H_{пл}$) гелей загустителей в присутствии красителя и без него. Метод основан на том, что часть молекул красителя взаимодействует с макромолекулами загустителя и образует между ними поперечные мостики, в результате чего изменяется теплота плавления гелей загустителей. Подразумевается, что речь идет об обратимых взаимодействиях и об образовании только таких поперечных мостиков или продуктов присоединения красителя к макромолекулам загустителя, которые сравнительно легко разрушаются в тот момент, когда необходимо высвободить молекулы красителя из макромолекулярной сетки загустителя и предоставить ему возможность диффундировать в волокно. Загустители, образующие с красителем прочные ковалентные связи, непригодны для загущения печатных красок при использовании обычных способов печатания.

Для загустки без красителя $\Delta H_{пл}$ составляет всего 5,7 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что пространственная сетка в водных гелях загустителей образуется в результате слабого взаимодействия между их макромолекулами, вероятнее всего посредством сил Ван-дер-Ваальса. Введение в загустку красителя сопровождается повышением $\Delta H_{пл}$ до 22,3 кДж/моль и внешне проявляется в резком увеличении вязкости раствора. Это дает основание полагать, что при взаимодействии красителя с макромолекулами загустителя образуются мостики из водородных связей, средняя энергия которых составляет 21,0—29,0 кДж/моль.

Повышение концентрации красителя в загустке сопровождается упрочнением ее структуры, но значение $\Delta H_{пл}$ остается

практически постоянным. Это означает, что несмотря на рост числа мостиков, образуемых красителем, средняя энергия возникновения одной мостиковой группировки не меняется. Таким образом, концентрация красителя здесь влияет лишь на число образующихся мостиков, но не на их строение.

Наибольшей склонностью к взаимодействию с растворимыми в воде красителями анионного типа обладают такие загустители, в молекулах которых отсутствуют одноименно заряженные группы. Загустители с упорядоченным расположением карбоксильных групп вдоль цепи макромолекулы, например альгинат натрия, практически не реагируют с красителями.

Четко выраженной тенденцией к взаимодействию с загустителями обладают и нерастворимые в воде красители, в частности кубовые. Это подтверждается тем, что при наличии их в составе загустки резко возрастают ее вязкость и нагрузка, при которой наблюдается пластическое течение загустки (P_T). Последняя величина характеризует суммарный эффект структурирования загустки и определяется как средней прочностью отдельной мостиковой связи, так и их общим числом.

Интересно отметить, что при введении мочевины и других аналогичных веществ в загущенный раствор того или иного красителя $\Delta H_{пл}$ практически не изменяется, а P_T резко падает. Это означает, что мочевина не влияет на природу мостиковых групп, образующихся между макромолекулами загустителя, но ее наличие в печатной краске приводит к разрыву части поперечных водородных связей и высвобождению макромолекул загустителя и красителя из образованных ими ранее сеток. Это снижает вязкость системы и значение P_T . Таким образом, мочевина и подобные ей препараты являются очень эффективными регуляторами взаимодействия красителей с загустителями и поэтому широко используются при приготовлении печатных красок.

Вследствие лабильного взаимодействия макромолекул загустителя с красителем скорость диффузии его в волокнистый материал при печатании гораздо меньше, чем при крашении. В ряде случаев разница в скоростях диффузии красителя в процессах крашения и печатания может быть существенно сокращена путем выбора соответствующего загустителя и способа фиксации красителя в волокне.

Фиксация красителей, т. е. процесс переноса их из слоя печатной краски в волокно и взаимодействия с макромолекулами волокнообразующего полимера, традиционно осуществляется в среде водяного пара путем длительной (от 10 до 60 мин) обработки напечатанной ткани в запарных аппаратах непрерывного или периодического действия. В последнее время начали развиваться принципиально новые приемы и способы фиксирования красителей различных классов на текстильных материалах из природных и химических волокон. Из них в первую очередь следует назвать высокотемпературные способы фиксирования

красителей на целлюлозных и синтетических волокнах и способы, основанные на применении вместо паров воды паров органических растворителей или паров азеотропной смеси органических растворителей и воды.

Особенностью процесса термической фиксации красителей является отсутствие молекул воды в реакционной среде. Поэтому диффузия красителя и взаимодействие его с волокном могут протекать только в слое расплавленных веществ, в качестве которых чаще всего выступает мочевина или амиды других карбоновых кислот, а также некоторые специальные препараты. При повышенной температуре в отсутствие влаги расплав этих веществ, с одной стороны, обеспечивает высокую диффузионную подвижность сольватированных молекул красителя, а с другой, — активизирует волокнистый материал, повышая реакционную способность функциональных групп и способствуя появлению субмикроскопических пустот, необходимых для размещения молекул красителя.

Об эффективности способа термической фиксации можно судить по данным для красителей двух классов — активных и дисперсных. Первые широко используют при печатании тканей из целлюлозных волокон, вторые — для печатания изделий из синтетических волокон.

При термическом фиксировании активных красителей при 170 °С константа скорости реакции их с целлюлозой возрастает в 100 и более раз по сравнению с запарным способом, осуществляемым в среде водяного пара при 100 °С. Длительность процесса при термической фиксации составляет 60—90 с, при запаривании 5—10 мин.

В условиях термической фиксации дисперсных красителей при печатании тканей из полиэфирных волокон коэффициент диффузии красителя в волокне при 200—220 °С составляет 10^{-8} — 10^{-9} см²/с. Если же фиксирование проводить насыщенным водяным паром при 100 °С, то коэффициент диффузии красителя в полиэфирном волокне не превышает 10^{-11} — 10^{-12} см²/с. Про-

Таблица 1. Сравнение различных способов фиксирования дисперсных красителей при печатании ткани из волокна лавсан

Способ фиксации	Температура, °С	Длительность, мин	Коэффициент диффузии D , см ² /с	Степень фиксации красителя, %
Насыщенный водяной пар	100	30	$1,0 \cdot 10^{-12}$	54
Горячий воздух	200	1	$2,6 \cdot 10^{-9}$	90
Перегретый водяной пар	200	1	$2,8 \cdot 10^{-9}$	92
Азеотропная смесь паров бензилового спирта и воды	98	1	$3,2 \cdot 10^{-9}$	95

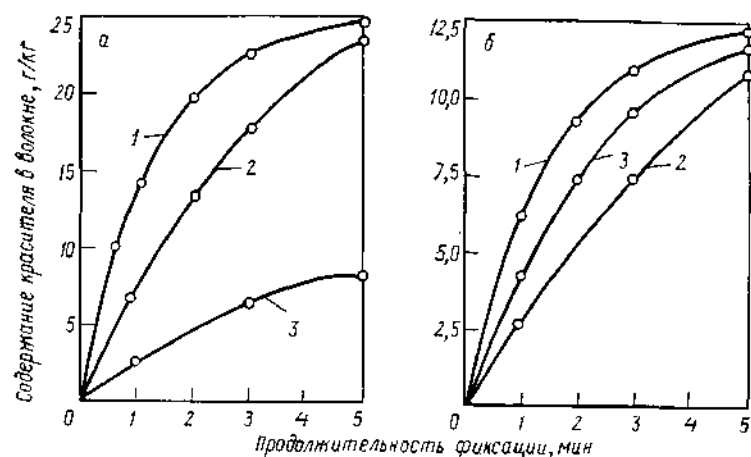


Рис. 12. Зависимость содержания красителя в волокне при печатании хлопколавсановой ткани от продолжительности фиксации при 100°C:

а — Дисперсный фиолетовый К на полиэфирной составляющей; б — Активный фиолетовый 4К на целлюлозной составляющей
1 — в парах азеотропной смеси бензилового спирта и воды; 2 — в парах бензилового спирта; 3 — в парах воды.

должительность операции фиксирования в первом случае 30—90 с, во втором 30—60 мин.

Преимущества использования паров азеотропных смесей некоторых органических растворителей и воды по сравнению с другими способами фиксирования красителей в волокне в процессах печатания лучше всего выявляются при рассмотрении печатания тканей из гидрофобных полиэфирных волокон дисперсными красителями (табл. 1).

Из анализа данных, приведенных в табл. 1, видно, что фиксация красителей парами азеотропной смеси бензилового спирта и воды превосходит другие сравниваемые методы по всем показателям. Причина столь эффективного действия азеотропных смесей паров органических растворителей и воды при фиксировании красителей на текстильных материалах состоит в том, что в условиях обработки напечатанной ткани растворитель очень быстро проникает в полиэфирное волокно, образуя в нем субмикроскопические поры и сольватируя активные центры на поверхности этих пор. Поры заполняются азеотропной смесью воды и органического растворителя, и в этой среде осуществляется диффузия молекул красителя.

Особый интерес двухкомпонентные азеотропные системы представляют при фиксировании красителей различных классов на тканях, изготовленных из смеси гидрофобных и гидрофильных волокон, например полиэфирных и целлюлозных. Пары органического растворителя и воды активируют, соответственно, полиэфирную и целлюлозную составляющие смеси. Так, при использовании для печатания хлопколавсановой ткани смеси Дис-

персного фиолетового К и Активного фиолетового 4К наибольшая скорость и полнота фиксации первого красителя на полиэфирной составляющей и второго — на целлюлозной составляющей наблюдаются при использовании паров азеотропной смеси бензилового спирта и воды (рис. 12). Коэффициенты диффузии как дисперсного красителя в полиэфирном волокне, так и активного красителя в целлюлозном волокне составляют $\sim 10^{-8}$ см²/с, что позволяет получать равномерные и однотонные окраски при печатании смешанной ткани этими красителями.

3.4. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

Описанные выше физико-химические процессы, протекающие при крашении и печатании текстильных материалов, осуществляют по различным технологическим схемам.

Процесс крашения проводят по периодическому или непрерывному способам.

Периодическими называют такие способы крашения, при которых партия волокна, пряжи или ткани в течение более или менее продолжительного времени (например, 20—90 мин, а иногда и более) окрашивается в одной красильной ванне. При этом все физико-химические стадии (диффузия красителя в растворе или конвективный обмен обедненных красителем слоев растворов в межволоконных пространствах окрашиваемого материала, адсорбция молекул красителя волокном и диффузия их с поверхности внутрь волокна) протекают одновременно, но с разными скоростями. Чаще всего лимитирующей стадией является диффузия красителя в волокне, особенно в первые моменты процесса крашения.

Объем красильного раствора при периодическом способе крашения рассчитывают в зависимости от массы окрашиваемого материала. Отношение объема красильного раствора к массе окрашиваемого материала называют модулем красильной ванны.

К числу параметров, посредством которых можно управлять процессом крашения, относятся: 1) концентрации красителя, электролита, текстильных вспомогательных веществ, pH красильной ванны; 2) модуль ванны; 3) длительность процесса крашения и его температурный режим; 4) механические воздействия (циркуляция, размешивание, давление, вакуум).

Модуль ванны влияет на ровноту окраски и степень выбора красителя волокном из раствора. При прочих равных условиях крашение из ванны с малым модулем (5—10) определяет более высокую выбираемость красителя, чем крашение из ванны с большим модулем (30—40); однако при большом модуле ванны окраска получается более равномерной. Оптимальное значение модуля красильной ванны определяется типом оборудования и устанавливается экспериментально в зависимо-

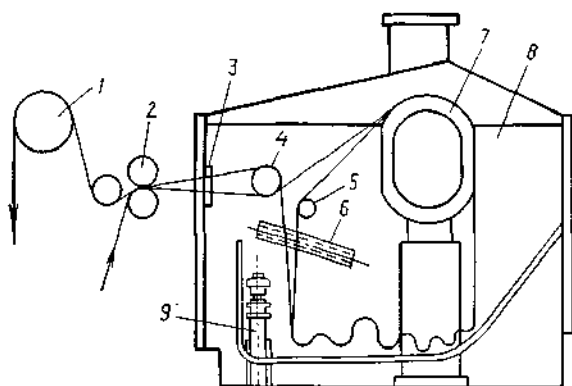


Рис. 13. Схема красильной барки:

1 — выборочный барабан; 2 — заправочно-выборочное устройство; 3 — направляющее кольцо; 4 — выборочный ролик; 5 — приемный ролик; 6 — жгуторазделительный барабан; 7 — ведущий барабан; 8 — ванна; 9 — циркуляционный насос.

сти от свойств красителя: его растворимости, сродства к волокну и диффузионной подвижности.

Необходимую концентрацию красителя и других вспомогательных веществ в красильном растворе устанавливают в соответствии с требуемой интенсивностью окраски и красящей способностью красителя. Обычно количество красителя, необходимое для достижения заданной интенсивности окраски текстильного материала, определяют в процентах от массы материала. Так, например, для получения интенсивной окраски количество красителя должно составлять 3—5% от массы материала (3—5%-ные выкраски), для крашения в светлые тона — не более 1%.

Продолжительность процесса крашения и его температурный режим регулируют таким образом, чтобы за меньшее время достичь наибольшего выбирания красителя из красильной ванны и получить при этом как можно более равномерные и устойчивые окраски.

Крашение по периодическому способу обычно проводят в красильных барках (рис. 13). В барку заправляется до 14 жгутов ткани общей длиной до 1000 м. Жгуты ткани в виде бесконечных свободных петель приводятся в движение вращающимся эллиптическим барабаном и погружаются в ванну, в которой обрабатываются красильным раствором. После завершения крашения раствор из барки спускают и ткань промывают.

Существуют и другие аппараты для крашения пряжи, волокна и ткани, в том числе такие, которые работают под избыточным давлением при повышенной температуре. Эти аппараты предназначены для крашения синтетических волокон.

Непрерывными называют такие способы крашения, при которых окрашиваемый материал непрерывным потоком проходит через красильную ванну, находясь в растворе красителя

очень ограниченное время. При практическом осуществлении непрерывных процессов крашения стадии нанесения красильного раствора на текстильный материал и фиксирования красителя в волокне чаще всего разделяют. На первой стадии текстильный материал пропитывают в течение 1—3 с концентрированным раствором красителя при максимально высокой температуре. Верхний предел ее определяется конструкцией пропиточного устройства, а также устойчивостью красителя и окрашиваемого волокна к действию повышенных температур. В целях интенсификации процесса пропитки используют различные методы воздействия на окрашиваемый материал; вакуумирование его перед поступлением в пропиточную ванну, просос и продавливание красильного раствора через ткань, интенсивное перемешивание пропиточного раствора.

Для фиксирования красителя в волокне текстильный материал после пропитки красильным раствором и отжима подвергают кратковременной (30—90 с), но очень интенсивной тепловой обработке, которую осуществляют следующими методами: 1) насыщенным водяным паром при $\sim 100^\circ\text{C}$; 2) перегретым водяным паром при $150\text{—}180^\circ\text{C}$; 3) горячим воздухом при $180\text{—}220^\circ\text{C}$; 4) смесью паров воды и органических растворителей при 100°C ; 5) ИК-лучами или посредством использования других видов высоких энергий.

Таким образом, единый цикл физико-химических явлений, обуславливающих доставку в волокно молекул красителя и фиксирование их активными группами волокнообразующего полимера, при крашении по непрерывным схемам нарушается. На стадии пропитывания волокнистого материала в основном происходит принудительное перемещение молекул или ионов красителей из пропиточной ванны в раствор, заполняющий межволоконные пространства, и лишь в очень незначительной степени начинается заторможенная адсорбцией диффузия красителя в субмикроскопических порах волокна. При увеличении продолжительности пропитки или при иницировании на этой технологической стадии адсорбционно-диффузионных процессов степень проиикновения красителя внутрь волокна может существенно возрасти. В основном же диффузионные процессы и фиксирование красителя в волокне протекают на стадии тепловой обработки после пропитки и отжима текстильного материала.

При непрерывных процессах крашения общее количество красителя, нанесенного на волокно, зависит от степени отжима текстильного материала после его пропитки и от концентрации красителя в пропиточном растворе. Последующие процессы тепловой обработки обуславливают эффективность и полноту прохождения физико-химических процессов диффузии красителя в волокне, адсорбции и в некоторых случаях реакции молекул красителя с активными группами волокна. Незафиксированный в процессе тепловой обработки краситель удаляют из окрашиваемого материала при его последующей промывке. От полноты

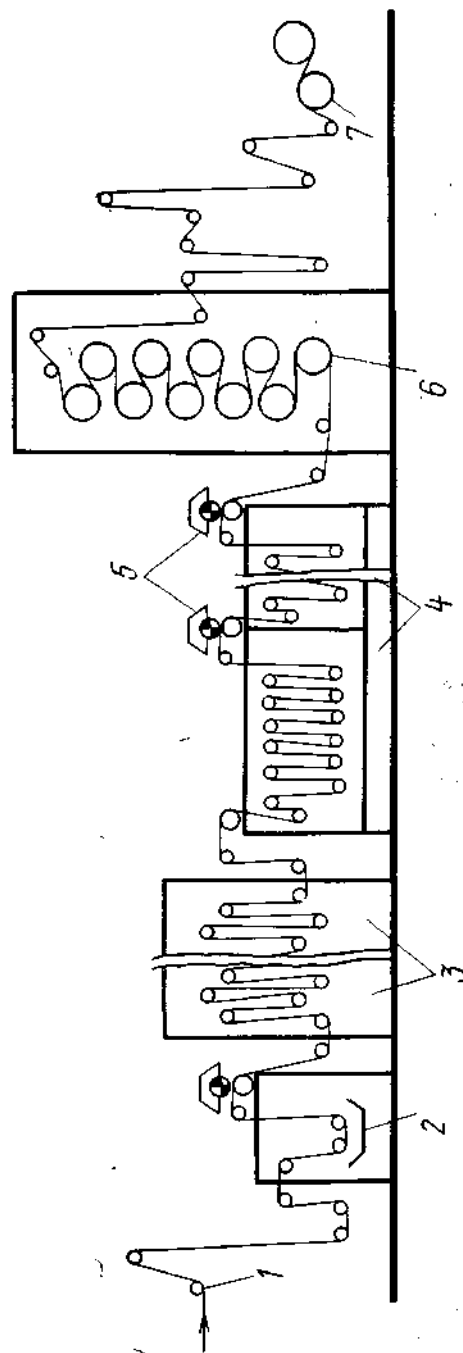


Рис. 14. Схема красильной линии: 1 — заправочное устройство; 2 — пропиточная ванна; 3 — запарная камера; 4 — промывные ванны; 5 — отжимные валы; 6 — сушильная камера; 7 — накатное устройство.

фиксации красителя при тепловой обработке зависит экономичность непрерывных процессов крашения. Для повышения прочности окрасок на стадии промывки текстильного материала часто осуществляют операции закрепления красителя на волокне.

Крашение осуществляют на красильных линиях (рис. 14) по запарному способу, т. е. фиксирование красителя в волокне осуществляют в среде насыщенного водяного пара. Если крашение проводят по схеме термической фиксации красителя волокном, то вместо запарной камеры в поточную линию включают сушилку и камеру термической обработки или облучения ИК-лучами. При фиксации красителей в смеси паров органических растворителей и воды используют герметизированную запарную камеру, заполненную этими парами.

Большим преимуществом непрерывных процессов крашения является значительно более высокая (в 5—10 раз) производительность труда и оборудования, чем при крашении по периодическим способам. Вместе с тем, непрерывным технологическим процессам присущи и очень существенные недостатки: повышенный расход химикатов, в первую очередь красителей, и ухудшение условий прокрашивания волокна вследствие ограниченного времени крашения.

При печатании тканей вначале на них наносят печатную краску, а затем на последующих стадиях технологического процесса создают условия для выхода молекул красителей из слоя печатной краски, их диффузии и закрепления в волокне. Процессы диффузии и фиксации начинаются уже при высушивании тканей после печатания, достигают наибольшей эффективности при запаривании или других способах специальной тепловой обработки и заканчиваются иногда при осуществлении операций промывки.

Нанесение печатной краски на ткань осуществляют на печатной машине (рис. 15) с помощью медных валов с выгравированным на них рисунком. Печатные валы располагаются вокруг грузовика, покрытого слоем специальной ткани — лапинга, и прижимаются к нему с помощью специального устройства. Краска наносится на печатный вал вращающейся щеткой, установленной в корыте с загущенным раствором красителя. К печатному валу по ходу вращения прижимается ровная, хорошо заточенная пластина (нож) из высококачественной стали, называемая раклей; она очищает вал от излишков краски, оставляя ее лишь в углублениях гравюры. С противоположной стороны вала устанавливают другую пластину, называемую контрраклей, которая служит для очистки печатного вала от пуха. Печатаемая ткань заправляется в машину и накладывается на чехол, под которым находится слой кирзы. Лапинг, кирза и чехол образуют на поверхности грузовика упругую прослойку, которую можно рассматривать как своеобразный печатный стол. Чехол защищает лапинг и кирзу от загрязнения избытком печатной краски, проникающей через печатаемую ткань.

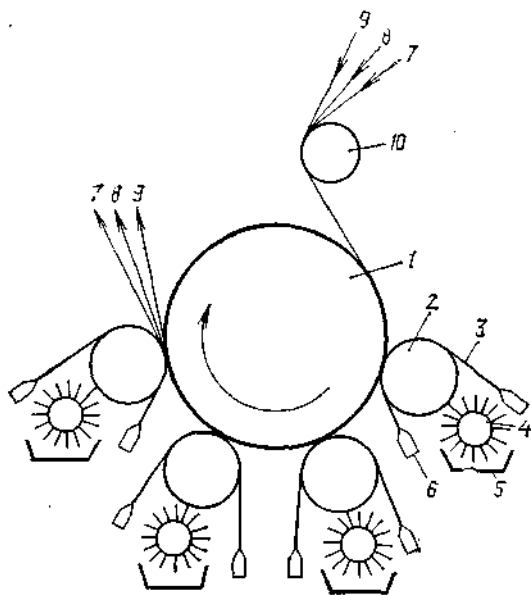


Рис. 15. Схема тканепечатной машины с медными гравированными валами:
1 — тканепечатный грузовик, покрытый слоем лапине-ткани; 2 — печатные валы; 3 — ракля; 4 — вращающиеся щетки; 5 — корыта для красок; 6 — контр-ракля; 7 — ткань; 8 — челнок; 9 — кирза; 10 — заправочный ролик.

В настоящее время вместо печатных машин с медными гравированными валами широко применяют машины с цилиндрическими сетчатыми шаблонами (рис. 16). Они более совершенны по конструкции и обеспечивают получение на тканях рисунков очень высокого качества.

Получение высококачественного отпечатка на ткани обуславливается также реологическими свойствами печатной краски, что в свою очередь определяется выбором загустителей, вспомо-

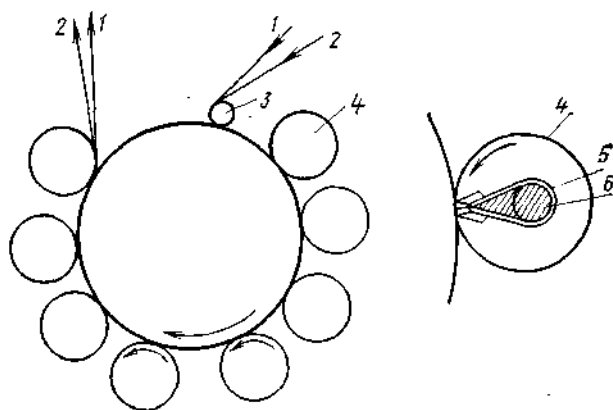
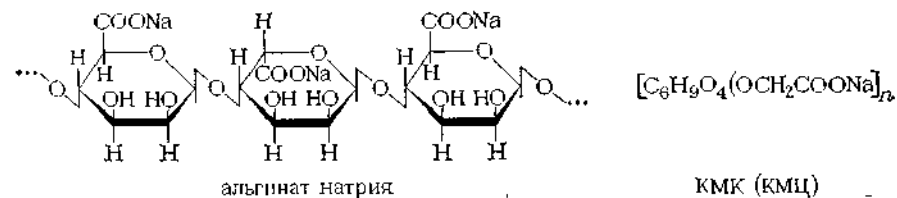


Рис. 16. Схема тканепечатной машины с цилиндрическими сетчатыми шаблонами:
1 — крзза; 2 — ткань; 3 — заправочный ролик; 4 — цилиндрический сетчатый шаблон; 5 — раклея; 6 — печатная краска.

печатных веществ и других препаратов, входящих в состав печатных красок. Хорошими свойствами печатные краски обладают только тогда, когда загустители отвечают ряду требований: 1) обеспечивают заданную консистенцию печатной краски, соответствующую принятой технологии печатания и свойствам печатаемой ткани; 2) обладают определенным комплексом свойств: клейкостью, структурированностью, пластичностью; 3) эффективно удерживают краситель в момент нанесения рисунка на ткань, обеспечивая получение четких контуров отпечатка, и минимально тормозят процесс перехода красителя из печатной краски в волокно на стадии тепловой обработки напечатанной ткани при фиксировании красителя; 4) легко вымываются из ткани по окончании процесса печатания.

В отдельных случаях загустители должны удовлетворять ряду специфических требований. Например, при использовании активных красителей загустители не должны реагировать с ними с образованием ковалентных связей. При печатании кубовыми красителями по двухфазному способу загустки должны коагулировать при действии концентрированных щелочных проявительных растворов. Загустители для печатания пигментами не должны взаимодействовать со связующими препаратами, предназначенными для фиксирования пигментов на волокне.

В качестве загустителей широко применяют крахмал и продукты его частичного гидролиза, а также альгинат натрия и некоторые другие продукты, получаемые при переработке морских водорослей. Хорошие результаты дает использование эфиров крахмала и эфиров целлюлозы, например карбоксиметилкрахмала (КМК) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) ($n = 350-500$; степень этерификации 70-90).



Из синтетических продуктов в качестве загустителей используют поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ и полиакриламид $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$. Наиболее перспективными являются «редкосшитые» полиэлектролиты, синтезируемые на основе α -ненасыщенных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, итаконовой, винилсульфоновой), а также малеинового ангидрида. Получаемые из этих мономеров полиэлектролитные загустители содержат ионогенные группы, способствующие набуханию и растворению полимеров, а наличие редких «сшивок» между макромолекулами обуславливает их асимметричность и способствует достижению высокого загущающего эффекта при

незначительном содержании загустителя в растворе. Подобные загустители пригодны при печатании красителями различных классов.

Весьма перспективными являются загустители на основе биомассы, получаемой из парафинов нефти. Реологические и печатно-технические свойства таких загусток соответствуют свойствам крахмальных загусток; их применение позволит сократить расход пищевого сырья.

Некоторое распространение, в частности при печатании тканей пигментами, получили эмульсионные загустки, представляющие собой эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле». В качестве гидрофобной составляющей такой эмульсионной загустки используют некоторые сорта бензина, например уайт-спирит, или минеральные масла. Для их эмульгирования в воде применяют эмульгаторы неионогенного типа.

Особое место занимают пенные загустки. В качестве основных компонентов при получении устойчивых пенных загусток с нужными свойствами используют карбоксиметилцеллюлозу, полиакриламид, стеарокс (продукт конденсации стеариновой кислоты с этиленоксидом) и другие высокомолекулярные соединения. В смеси с моногидроксиэтиламидами жирных кислот C_{10} — C_{16} и при очень интенсивном перемешивании они образуют густые пены, пригодные для загущения растворов красителей или высокодисперсных суспензий пигментов.

Для печатания целесообразно применять красители, дающие наиболее прочные и яркие окраски (кубовые, активные, нерастворимые азокрасители, пигменты и некоторые другие). В наибольших объемах печатание производят по хлопчатобумажным и вискозным штапельным тканям.

Для получения расцветок насыщенных тонов обычно готовят концентрированную печатную краску. Для окраски в более светлые тона концентрированную краску разбавляют той же загусткой, которая входит в ее состав и содержит все компоненты кроме красителя. Таким путем получают печатные краски требуемой консистенции, но с меньшим содержанием красителя. Степень разбавления отмечается дробью ($1/2$, $1/3$, $1/4$ и т. д.), числитель которой означает число массовых частей концентрированной краски, а знаменатель — число частей загустки (разбавителя).

Различают три вида печатания: 1) *прямая печать*, когда печатную краску наносят на белую ткань; при этом получают либо так называемые белоземельные рисунки с малой площадью покрытия поверхности белой ткани, либо грунтовые рисунки, когда большая часть или вся поверхность ткани покрывается печатной краской; 2) *вытравная печать*, когда на предварительно окрашенную ткань наносят вытравной печатный состав; в условиях последующего запаривания на напечатанных местах происходит разрушение окраски и получаются на окрашенной ткани белые узоры, если вытравной состав не содержит

красителя, или цветные узоры при наличии в составе вытравной печатной краски неразрушающегося красящего вещества; 3) *резервная печать* осуществляется путем нанесения на белую ткань специального печатного состава (резерва), после чего она поступает на крашение; при этом краситель фиксируется на всей ткани, за исключением тех мест, на которые нанесен резервирующий состав, препятствующий вытравливанию красителя из красильной ванны и фиксации его волокном; таким путем можно получить цветные или белые узоры в зависимости от того, содержит или не содержит резервирующий состав красящее вещество.

3.5. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССАХ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

В технологических процессах подготовки, крашения и печатания текстильных материалов, кожи и меха широко применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ): смачиватели, эмульгаторы, диспергаторы, моющие вещества, выравниватели окрасок, антистатика, смягчители.

ПАВ широко применяют и в процессах заключительной отделки текстильных материалов, например для придания тканям гидрофобных, водоотталкивающих, антистатических свойств.

Молекулы ПАВ состоят из гидрофобного, не имеющего сродства к воде углеводородного радикала (алифатическая цепь, иногда включающая и ароматическую группу), и одной или нескольких гидрофильных полярных групп, способных гидратироваться и придающих веществу растворимость. Такая структура, называемая дифильной, обуславливает способность ПАВ адсорбироваться на поверхности раздела фаз. Образуя мономолекулярный адсорбционный слой на поверхности раздела вода — воздух и вода — твердое тело, ПАВ уменьшают поверхностное натяжение воды. Снижением поверхностного натяжения воды и сродством гидрофобных частей молекул ПАВ к нерастворимым в воде волокнообразующим полимерам объясняются смачивающие, эмульгирующие, моющие и другие свойства этих соединений.

Поскольку многие физико-химические явления при процессах крашения волокнистых материалов, кожи и меха протекают на поверхности раздела фаз между объектами крашения и водными растворами красящих веществ, введение ПАВ в систему позволяет регулировать скорость крашения вследствие изменения (повышения) смачивающей способности красильных растворов, а также изменения состояния красителей в растворе.

По характеру электролитической диссоциации различают: анионоактивные ПАВ, которые диссоциируют с образованием анионов, содержащих гидрофобные радикалы; катионоактивные ПАВ, которые диссоциируют с образованием катионов, содержащих гидрофобные радикалы; неионогенные ПАВ, практически не диссоциирующие в водном растворе; амфолитные ПАВ,

проявляющие свойства катионоактивных или анионоактивных веществ в зависимости от pH среды. Наибольшее практическое значение имеют ПАВ первых трех групп. Их выпускают в виде порошков, водных паст или концентрированных водных растворов.

К анионоактивным ПАВ относятся мыла, алкилсульфаты и сульфонаты.

Мыла являются натриевыми, калиевыми или аммониевыми солями высших жирных кислот. В процессах подготовки волокнистых материалов, а также при промывке окрашенных или напечатанных изделий применяют олеат натрия или аммония $C_{17}H_{33}COOM$ ($M=Na$ или NH_4), а также мыло, содержащее смесь стеарата натрия $C_{17}H_{35}COONa$ и пальмитата натрия $C_{15}H_{31}COONa$. Мыла отличаются хорошим моющим и эмульгирующим действием. Однако они весьма чувствительны к действию электролитов — солей жесткости воды, а также к действию кислот.

Алкилсульфаты $ROSO_3Na$ — натриевые соли эфиров серной кислоты и высших жирных спиртов — проявляют несколько более слабые эмульгирующие и моющие свойства по сравнению с мылами, но более устойчивы к солям жесткости. К алкилсульфатам относятся препарат ТМС, сульфирол-8, авироль, ализаринное масло.

Препарат ТМС — смесь натриевых солей алкилсульфатов, в которой преобладает гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}OSO_3Na$; применяется как смачиватель, диспергатор, моющее вещество.

Сульфирол-8 $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OSO_3Na$ (2-этилгексилсульфат натрия) устойчив в сильнощелочной среде, поэтому может быть использован в качестве смачивателя при мерсеризации, а также в качестве смачивателя и эмульгатора при крашении и печатании. Выпускают в виде водного раствора.

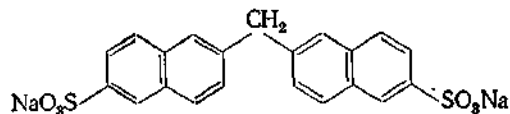
Ализаринное масло содержит в качестве главной составной части динатриевую соль сульфата гидроксиполеиновой кислоты $CH_3(CH_2)_5CH(OSO_3Na)CH_2CH=CH(CH_2)_7COONa$. Применяется в качестве смачивателя, эмульгатора, в частности, при приготовлении растворов азотолов.

Сульфонаты RSO_3Na являются солями сульфокислот. Они весьма разнообразны по составу и включают соли алкиларилсульфонатов, циклоалкилсульфонатов, продуктов конденсации высших жирных кислот с гидрокси- или аминосульфокислотами и другие. К сульфонатам относятся также широко применяемые ПАВ, как сульфонолы, смачиватель НБ, диспергатор НФ и др.

Сульфонолы представляют собой алкилбензолсульфонаты натрия $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=12-18$); применяются как смачиватели и эмульгаторы при крашении тканей, обладают высокой моющей способностью.

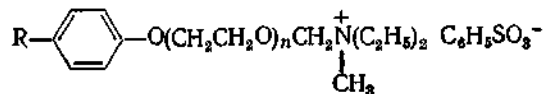
Смачиватель НБ $C_4H_9C_{10}H_6SO_3Na$ (бутилнафталинсульфонат натрия) используют в качестве смачивателя в текстильной, меховой и кожевенной промышленности.

Диспергатор НФ [2,2'-метиленис (нафталин-6-сульфонат) натрия] применяют как диспергатор, солюбилизатор и выравниватель в текстильной и кожевенной промышленности.



Катионоактивные вещества, применяемые в текстильной, меховой и кожевенной промышленности, обычно являются солями четвертичных аммониевых оснований $R_4N^+ X^-$. К ним относятся выравниватели А и А-20, бетаналь П, алкамоны и другие препараты.

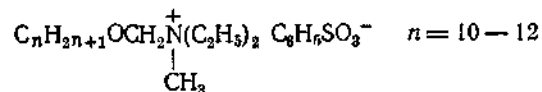
Выравниватели А и А-20 — бензолсульфонаты [алкилфеноксиполи(этоксиметил)метилдиэтиламмония [$n=10$ (выравниватель А) и 20 (выравниватель А-20)]].



Их применяют в качестве выравнивателей при крашении кислотными, кислотными металлсодержащими, однокромовыми, а также катионными красителями. Выравниватель А обладает хорошими смачивающими свойствами и способствует удалению жировых загрязнений при промывке текстильных материалов.

Бетаналь П применяют при крашении текстильных материалов из хлопка, льна и вискозного волокна кубовыми красителями.

Алкамоны Д, ОС-2 и Н представляют собой смеси солей (алкоксиметил)метилдиэтиламмония. Например, алкамон Д содержит четвертичную аммониевую соль состава



Их применяют в основном как мягчители и антистатик. В меховой промышленности алкамон Д используют в качестве смачивателя и выравнивателя окраски при крашении меха однокромовыми и кислотными металлсодержащими красителями.

Из неионогенных ПАВ наиболее широкое применение находят продукты конденсации этиленоксида с высшими жирными спиртами, алкилфенолами, высшими карбоновыми кислотами и их амидами, представляющими собой полигликолевые эфиры. Неионогенные ПАВ обладают хорошими смачивающими, диспергирующими, эмульгирующими и моющими свойствами, стойкостью к действию солей жесткости. По способности к биохимическому окислению их подразделяют на легкоокисляемые и трудноокисляемые (производные алкилфенолов, препарат ОП-7). Трудности биохимической очистки сточных вод в присут-

ствии этих препаратов ограничивают их применение в промышленности.

К неионогенным ПАВ, являющимся продуктами конденсации высших спиртов с этиленоксидом, относятся: препарат ОС-20, синтанолы, превоцеллы W-OF и P-FO (ГДР), словасол О (ЧССР).

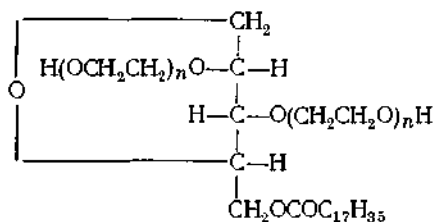
Препарат ОС-20 содержит в основном полигликолевый эфир октадецилового спирта $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{19}CH_2CH_2OH$. Применяют в качестве антистатика при переработке полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон, выравнивателя при крашении кубовыми и сернистыми красителями, в качестве эмульгатора жиров, масел, восков.

Синтанол ДС-10 — смесь продуктов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ ($n=10-18$, $m=8-10$). Применяют при отварке, отбеливании и крашении текстильных материалов, при обработке кожи и меха. Продукт обладает хорошей моющей, эмульгирующей и диспергирующей способностью.

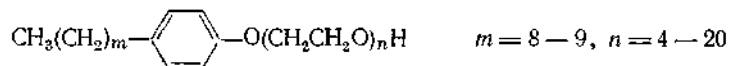
К продуктам конденсации высших жирных кислот с этиленоксидом относятся стеарокс-6, стеарокс-920, ксилитали.

Стеарокс-6 и стеарокс-920 — продукты конденсации стеариновой кислоты с этиленоксидом состава $C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_mH$, где m соответственно равно 6 и 20. Применяют как антистатики, смягчители, эмульгаторы.

Ксилитали О-10 и О-15 являются продуктами конденсации моноолеата ксилитана с этиленоксидом. Применяют как антистатики, смягчители, эмульгаторы.



К продуктам конденсации алкилфенолов с этиленоксидом относятся вспомогательные вещества ОП-4, ОП-7, ОП-10 и ОП-20.



Препараты ОП-7 и ОП-10 растворимы в воде и обладают хорошими эмульгирующими, смачивающими, моющими, выравнивающими и антистатическими свойствами; препарат ОП-4 плохо растворим в воде и используется в качестве эмульгатора в замасливающих смесях, содержащих минеральные масла. Препарат ОП-20 применяется как смачиватель, солюбилизатор, выравниватель и антистатик. Эти вещества находят ограниченное применение из-за трудности их биохимического окисления.

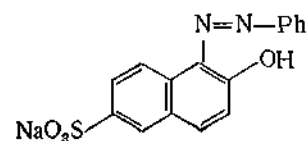
ГЛАВА 4

КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

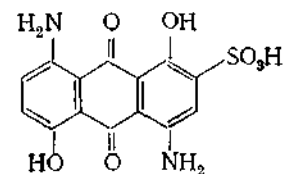
4.1. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТНЫХ, ХРОМОВЫХ И КИСЛОТНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ

4.1.1. Кислотные красители

Весьма многочисленный класс кислотных красителей объединяет соединения с различной химической структурой. Большей частью это сульфопроизводные моноазокрасителей (например, Кислотный ярко-оранжевый Ж), дисазокрасителей, триарилметановых и антрахиноновых (например, Кислотный синий антрахиноновый) красителей, а также отдельные представители сульфопроизводных ксантеновых, азиновых и хинофталоновых красителей.



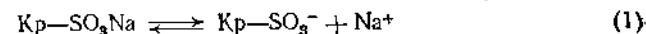
Кислотный
ярко-оранжевый Ж



Кислотный
синий антрахиноновый

Кислотные красители окрашивают белковые (шерсть, натуральный шелк) и полиамидные волокна. Они дают окраски широкой гаммы цветов и оттенков, отличающихся чистотой и яркостью. Окраски в большинстве случаев обладают относительно высокой устойчивостью к мокрым обработкам и удовлетворительной устойчивостью к свету.

Кислотные красители, являясь натриевыми солями сульфокислот, хорошо растворяются в воде, диссоциируя на ионы (уравнение 1). В водных растворах кислотные красители обычно не образуют ассоциаты даже в присутствии электролитов; в случае образования ассоциатов степень ассоциации равна 2—3.



Кислотные красители проявляют сродство к белковым и полиамидным волокнам, которое колеблется в довольно широких пределах (42—113 кДж/моль) и зависит от числа и положения в молекуле красителя сульфогрупп, наличия ациламиногрупп и алкильных остатков. Оно уменьшается в ряду: шерсть > шелк > полиамидное волокно.

Кислотные красители, обладая сродством к указанным волокнам, сорбируются на поверхности волокна, диффундируют

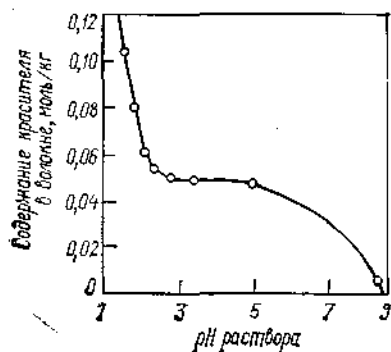
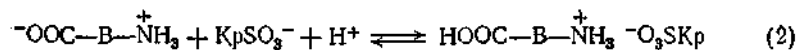


Рис. 17. Зависимость поглощения кислотного красителя полиамидным волокном от pH красильной ванны.

через субмикроскопические поры в глубь волокна и закрепляются на активных центрах его внутренней поверхности силами межмолекулярных связей, главным образом ионных связей, образующихся между ионизированными аминогруппами волокнообразующего полимера и отрицательно заряженным анионом красителя (уравнение 2). При наличии в молекулах кислотных красителей гидрокси- или аминогрупп, а также больших алкильных остатков красители могут фиксироваться на волокне и путем образования водородных связей, а также силами Ван-дер-Ваальса.



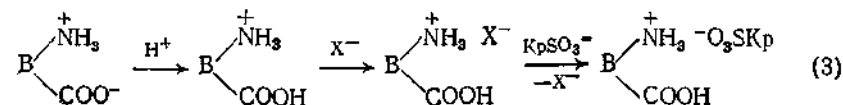
Поскольку при взаимодействии кислотных красителей с волокном наибольшее значение имеют ионные связи, накрашиваемость волокна в данном случае зависит от числа и доступности аминогрупп в макромолекуле полимера, а также от положительного заряда волокна, который в свою очередь определяется кислотностью красильной ванны.

При избытке водородных ионов в системе ($\text{pH} \approx 2-3,5$) все аминогруппы белковых волокон заряжаются положительно и в этом случае наблюдается максимальное поглощение красителя волокнами. Зависимость сорбции кислотного красителя шерстяным волокном от pH красильной ванны представлена на рис. 7. В практических условиях крашения шерсти и натурального шелка не происходит насыщения всех ионизированных аминогрупп.

В отличие от белковых волокон в полиамидном волокне число аминогрупп, способных связывать кислотные красители, невелико и зависит от условий получения полимера. Максимальное поглощение кислотных красителей этим волокном составляет 0,04—0,06 моль/кг. Влияние pH красильной ванны на поглощение кислотных красителей полиамидным волокном показано на рис. 17. Как можно видеть, при изменении pH от 8,0 до 5,0 поглощение красителя повышается в результате непрерывного роста числа положительно заряженных аминогрупп в волокне. В интервале pH 5,0—2,0 количество связанного волокном красителя остается постоянным и составляет 0,04—0,06 моль/кг, т. е. соответствует максимальному числу аминогрупп в полимере, способных взаимодействовать с красителем. При $\text{pH} < 2,7$ поглощение красителя из ванны резко повышается. Это может

быть отчасти связано с гидролизом полиамидного волокна, при котором возникают новые первичные аминогруппы, или с протонированием в сильноокислой среде амидных групп волокна. Появление большого числа новых положительно заряженных центров повышает кислотную емкость волокна и резко увеличивает восприимчивость его к красителям анионного типа. Аналогичное явление в сильноокислой среде возможно при крашении шерстяного волокна, однако pH красильной ванны должно быть при этом значительно ниже ($< 0,8$). Крашение в сильноокислых красильных ваннах при $\text{pH} < 2$ обычно не проводят, так как это может привести к разрушению волокна, сопровождающейся потерей его прочности.

Изучение механизма крашения белковых волокон кислотными красителями показало, что анионы кислот, всегда присутствующие в красильной ванне, вследствие своих малых размеров быстрее проникают в волокно, чем медленно диффундирующие анионы красителя. После достижения максимума поглощения анионов кислоты начинается вытеснение их с активных центров волокна анионами красителя (уравнение 3), что объясняется более высоким сродством последних к волокну. Таким образом, процесс перехода кислотного красителя на белковое волокно рассматривается как обмен ионов.



Несмотря на значительно более высокое сродство анионов красителя по сравнению со сродством неорганических ионов, между ними все же проявляется конкуренция за активные центры в волокне. Поэтому введение в подкисленную красильную ванну нейтрального электролита, а следовательно, увеличение концентрации неорганических ионов приводит к сдвигу равновесия в распределении красителя между раствором и волокном в сторону раствора. Это замедляет процесс крашения и способствует тем самым выравниванию окраски.

Кислотные красители значительно различаются между собой по скорости перехода на волокно, по выравнивающей способности, т. е. способности быстро и легко перераспределяться с интенсивно окрашенных участков волокнистого материала на светлоокрашенные, и по устойчивости получаемых окрасок к мокрым обработкам. Эти свойства красителей тесно связаны с их сродством к волокну и диффузионной способностью. Кислотные красители принято подразделять на три группы: хорошо-, средне- и плоховыравнивающиеся.

Хорошоравнивающиеся красители обладают относительно малым сродством к волокну и высокой диффузионной подвижностью. Они медленно выбираются волокном даже из сильноокислых ванн, сравнительно легко переходят с окрашенного во-

локна в раствор, легко перераспределяются в волокнистом материале в процессе крашения. В результате получаемые окраски отличаются высокой равномерностью, но низкой устойчивостью к мокрым обработкам.

Плоховыравнивающиеся красители обладают высоким сродством к волокну и низкой диффузионной подвижностью. Они быстро выбираются волокном из слабокислых ванн и закрепляются на волокне, не успевая равномерно распределиться в нем. Это обеспечивает получение устойчивых к мокрым обработкам, но недостаточно равномерных окрасок.

Средневыравнивающиеся красители по своим свойствам занимают промежуточное положение между красителями первых двух групп.

В практическом отношении наиболее ценными являются плоховыравнивающиеся красители, так как получаемые окраски наиболее устойчивы к мокрым обработкам и к валке. Их низкую способность образовывать равномерные окраски преодолевается, создавая такие условия крашения, при которых замедляется скорость перехода красителя из ванны на текстильный материал.

Процесс крашения белковых волокон кислотными красителями можно регулировать следующим образом: а) установлением оптимального значения рН красильной ванны; б) введением в нее нейтральных электролитов; в) соблюдением определенного температурного режима крашения; г) добавкой в красильную ванну выравнивателей, что особенно важно при использовании плоховыравнивающихся красителей.

Уменьшение кислотности красильного раствора, а также введение в ванну хлорида или сульфата натрия способствуют замедлению выбора красителя и повышению ровноты окраски. Крашение хорошевыравнивающимися красителями проводят в присутствии серной кислоты, средневыравнивающимися — в умеренно кислых средах, используя органические кислоты; плоховыравнивающимися красителями — с применением потенциально кислых реагентов, таких, как сульфат или ацетат аммония, при гидролизе которых выделяющийся аммиак улетучивается и кислотность среды постепенно увеличивается.

Скорость крашения можно уменьшить и соблюдением определенного температурного режима крашения: процесс начинают при относительно низкой температуре, а затем ее постепенно повышают.

В ваннах с плоховыравнивающимися красителями рекомендуют добавлять выравниватели, в качестве которых могут быть использованы анионоактивные (смачиватель НБ, сульфенол) и катионоактивные (выравниватели А и А-20) ПАВ, а также некоторые неионогенные ПАВ, например препарат ОС-20, синтанол ДС-10.

Действие анионоактивных выравнивателей основано на том, что анионы этих препаратов могут взаимодействовать с ионизи-

рованными амфигруппами белкового волокна и тем самым препятствовать фиксации на них анионов красителя, замедляя переход красителя из ванны на волокно. Свойственное этим препаратам смачивающее действие также способствует выравниванию окраски. Влияние выравнивателей катионного типа определяется их способностью вступать в реакцию с анионами красителя и тем самым задерживать их взаимодействие с волокном. Выравнивающее влияние неионогенных препаратов связано с эффектом сольватации ими как молекул красителей, так и активных центров волокна.

Для крашения шерстяного волокна и тканей из него кислотными красителями чаще используют периодические способы. Крашение шерстяной ткани кислотными красителями по периодической схеме осуществляется следующим образом. Ткань замачивают водой при 40 °С, затем в ванну вводят раствор красителя и сульфата натрия и половинное по рецепту количество кислоты. Постепенно ванну доводят до кипения, и выдерживают ткань в кипящем растворе в течение 40 мин. Далее вводят вторую половину необходимого количества кислоты и продолжают крашение еще 40 мин в кипящей ванне, затем охлаждают и ткань тщательно промывают. Кислоту вводят в два приема для снижения начальной скорости поглощения красителя и получения более равномерной окраски.

Для крашения натурального шелка кислотные красители применяют ограниченно, так как большинство из них образует на этом волокне недостаточно устойчивые окраски и уступает в этом отношении красителям других классов. Крашение шелка проводят, как правило, в присутствии 30%-ной уксусной кислоты (2% от массы материала) при температуре около 95 °С. Крашение шелка плоховыравнивающимися красителями рекомендуют проводить в присутствии ацетата аммония при 60—70 °С.

Устойчивость окрасок кислотными красителями к свету на полиамидном волокне близка к аналогичным показателям на шерсти, а устойчивость к мокрым обработкам даже выше. Однако вследствие низкого поглощения красителей этим волокном на нем невозможно получение насыщенных интенсивных окрасок. Неравномерная физическая структура полиамидного волокна затрудняет получение ровных окрасок. При крашении текстильных материалов из полиамидного волокна необходимо применять специальные выравниватели. При этом следует использовать такие красители, которые имеют только одну сульфогруппу: в этом случае молекула красителя занимает в волокне всего один активный центр. Если же использовать красители с двумя или тремя сульфогруппами, то одной молекулой красителя могут блокироваться два или три активных центра полимера, что приведет к получению менее интенсивных окрасок. Кроме того, повышенная растворимость таких красителей также способствует сдвигу адсорбционного равновесия в системе волокно — красильный раствор в сторону раствора.

Кислотными красителями можно окрашивать полиамидные волокна по режимам, разработанным для крашения шерсти. Для повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам окрашенное волокно после промывки обрабатывают раствором танина и рвотного камня в уксусной кислоте при 70—75 °С в течение 20—30 мин, после чего промывают холодной водой.

Кислотные красители применяют и для печатания по тканям из шерстяных и полиамидных волокон. Печатная краска обычно содержит помимо красителя гидротропные вещества, сульфат аммония (или уксусную кислоту) и загустку. Для улучшения фиксации кислотных красителей при печатании тканей из полиамидных волокон в состав печатной краски рекомендуют вводить интенсификаторы — диэтиленгликоль, тиодиэтиленгликоль, тиоцианат аммония, бензиловый спирт, резорцин. В качестве загустителей могут быть использованы трагант, декстрин, альгинат натрия, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза.

Напечатанную и высушенную ткань запаривают при 102—104 °С в течение 20—30 мин (для полиамида) и 1,5—2 ч (для шерсти), после чего тщательно промывают.

4.1.2. Хромовые красители

Хромовые красители по химическому строению и свойствам близки к кислотным красителям. Они растворимы в воде и окрашивают белковые волокна из кислых ванн подобно обычным кислотным красителям. Однако в отличие от последних они способны благодаря присутствию в их молекулах гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп образовывать комплексные соединения с ионами металлов и тем самым прочно закрепляться на волокне. Комплексообразующим металлом обычно служит хром, который наносится на волокнистый материал в составе хромовой протравы. При крашении шерсти в качестве протравы используют бихроматы калия или, реже, натрия ($K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$).

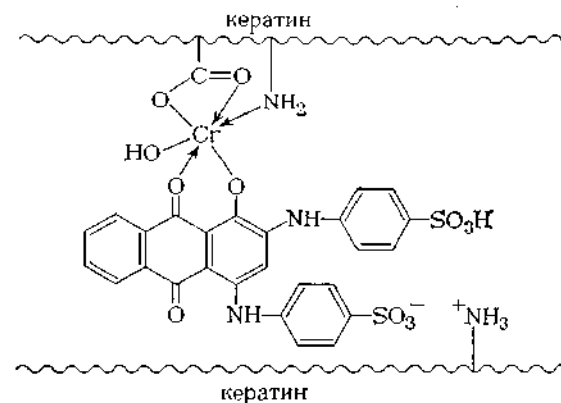
Хромовые красители широко применяют для крашения шерстяного волокна. Получаемые окраски исключительно устойчивы ко всем видам физико-химических воздействий; цветовая гамма этих красителей достаточно широка, хотя и не отличается яркостью оттенков. Для крашения шелка и полиамидного волокна эти красители применяются ограниченно.

Участвующий в реакции комплексообразования атом хрома(III) взаимодействует как с красителем, так и с белковым веществом шерсти. В состав комплексов могут входить и координационно связанные молекулы воды.

Шерстяное волокно обрабатывают раствором хромовой протравы при кипячении. Первоначально бихромат ион присоединяется к положительно заряженным аминогруппам волокна, а затем адсорбированный хром(VI) восстанавливается до хро-

ма(III). Это сопровождается изменением первоначально приобретенной шерстью желтой окраски до серо-зеленоватой.

Хром(III) очень прочно фиксируется волокном, образуя координационные связи с неионизированными аминогруппами кератина, а также ковалентные связи с карбоксильными группами. При этом хром сохраняет способность к образованию комплексных соединений состава 1:1, 1:2 и, реже, 1:3 с хромовыми красителями, обеспечивая их прочное закрепление на волокне. Комплексообразование сопровождается, как правило, углублением первоначального цвета красителя. Следует отметить, что данные красители могут присоединяться к кератину шерсти и ионными связями по механизму, обычному для кислотных красителей. Взаимодействие хромовых красителей с волокном можно представить следующим образом:



Крашение шерсти хромовыми красителями можно осуществлять с предварительным, последующим или одновременным хромированием.

Крашение с предварительным хромированием находит ограниченное применение из-за большой длительности процесса. При хромировании шерстяного волокна используют растворы бихромата калия, содержание которого составляет не более 25—50% от массы красителя. С целью предотвращения разрушения шерсти при восстановлении хрома(VI) до хрома(III) в раствор вводят слабые восстановители, например тиосульфат натрия, тиомочевину (тиокарбамид), тиоцианат аммония, муравьиную или щавелевую кислоту (1—1,5% от массы волокна). Обработку шерсти начинают при 40 °С, в течение 1 ч раствор нагревают до кипения и хромируют при кипении около 1,5 ч. Затем волокно тщательно промывают и окрашивают в условиях, принятых для обычных кислотных красителей.

Наиболее широкое распространение получил способ крашения с последующим хромированием. Он проще и менее длителен по сравнению с крашением с предварительным хромированием.

Однако в этом случае окончательная окраска образуется не в процессе крашения, а лишь после хромирования, что затрудняет подгонку цвета под заданный образец. Крашение шерсти по этому способу осуществляют в растворе, содержащем (в % от массы волокна): 0,5—3,0% красителя, 10% сульфата натрия, 3—5% уксусной кислоты (30%-ной). Красильный раствор нагревают до кипения в течение 30—40 мин и красят при этой температуре еще 45 мин. Затем ванну охлаждают до 70—80°C и вводят раствор бихромата калия (0,5—1,5% бихромата от массы волокна). Хромирование проводят при кипении в течение 20—30 мин. После этого ванну охлаждают и промывают окрашенное волокно.

Для крашения с одновременным хромированием применяют лишь определенную группу так называемых однохромовых красителей, которые могут фиксироваться волокном в нейтральной или слабокислой среде до образования в красильной ванне труднорастворимых комплексов. К ним обычно относятся моноазокрасители, содержащие две гидроксильные группы или гидроксигруппу и аминогруппу в *орто*-положениях к азогруппе и имеющие такие заместители, как атомы галогенов, нитрогруппы. Эти заместители, дезактивирующие ароматические соединения, вводят в состав молекулы красителя для снижения его реакционной способности и замедления тем самым процесса комплексообразования. В молекулах однохромовых красителей обычно содержится не более одной сульфогруппы. Однохромовые красители могут и совсем не содержать сульфогрупп, в этом случае их кислотные свойства обуславливаются наличием гидроксигруппы, в *орто*- и *пара*-положениях к которой находятся нитрогруппы. Ниже приведены формулы двух типичных однохромовых красителей.



Крашение шерсти однохромовыми красителями осуществляют в слабокислой среде при pH 6; вместо бихромата калия в качестве протравы применяют бихромат аммония, который труднее восстанавливается и медленнее вступает в реакцию комплексообразования. В результате этого краситель успевает перейти из раствора в волокно до того, как начнется образование труднорастворимого комплекса в красильной ванне. Вместо бихромата аммония можно применять смесь бихромата калия и сульфата аммония. При нагревании происходит разложение соли аммония, выделяющийся при этом аммиак улетучивается,

вследствие чего ванна становится слабокислой (pH 5—7). В состав красильного раствора входят (в % от массы волокна):

Краситель	0,5—3	Бихромат калия	0,4—1,5
Сульфат натрия	10	Сульфат аммония	3—7

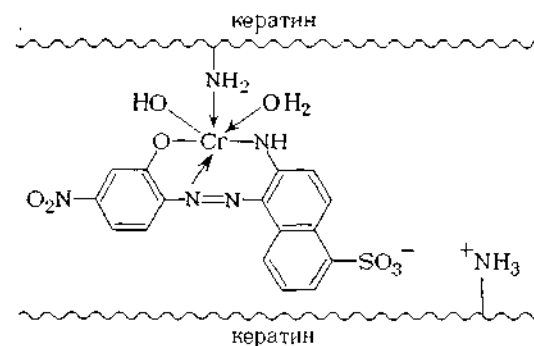
Крашение начинают при 30—40°C, в течение 30 мин раствор нагревают до кипения и красят еще 30—45 мин. По окончании крашения ванну охлаждают и промывают окрашенное волокно.

4.1.3. Кислотные металлсодержащие красители

Металлсодержащие красители представляют собой готовые внутрикомплексные соединения моноазокрасителей с металлами — хромом или кобальтом. В зависимости от числа молекул красителя, приходящихся на 1 атом металла, различают комплексы состава 1:1 или 1:2.

Кислотные металлсодержащие красители, являющиеся комплексами состава 1:1, позволяют получать окраски с более высокой светостойкостью и устойчивостью к мокрым обработкам, чем обычные кислотные красители. Их применяют для крашения шерсти, полиамидного волокна и их смесей в средние и светлые тона. С увеличением интенсивности окраски ее устойчивость к мокрым обработкам и трению снижается.

Вследствие наличия в их молекулах сульфогрупп такие красители хорошо растворимы в воде и диссоциируют на ионы подобно обычным кислотным красителям. Они могут взаимодействовать с полиамидными и белковыми волокнами путем образования как ионных связей между сульфогруппами красителя и ионизированными аминогруппами, а также амидными группами волокна (как при крашении обычными кислотными красителями), так и координационных связей между атомом хрома и неонизированными амино- и гидроксигруппами. Так, например, Кислотный зеленый ЖМ взаимодействует с кератином шерсти следующим образом:



Для красителей, содержащих в молекуле одну сульфогруппу, преобладающее значение имеют силы координационных свя-

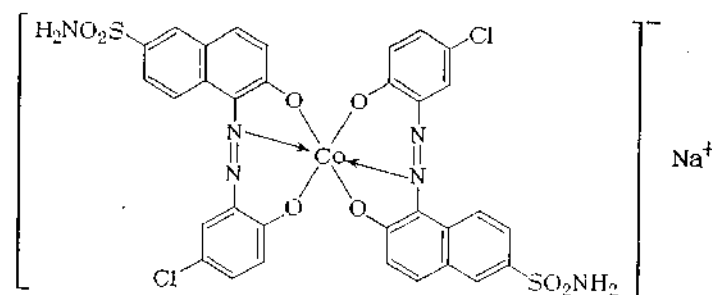
зей; для красителей же с большим числом сульфогрупп возрастает роль ионных связей. Если эти оба вида связей образуются одновременно, краситель прочно фиксируется волокном, резко теряя свою подвижность, в результате чего окраска получается очень неравномерной. Для получения равномерной окраски процесс крашения осуществляют по режиму, обеспечивающему последовательное образование ионных и координационных связей.

Крашение проводят в сильноокислой среде при pH 1,9—2,2. В этих условиях практически все аминогруппы волокна ионизируются, в результате чего образование координационных связей с атомом хрома становится невозможным. На этой стадии красители закрепляются на волокне только ионными связями. Выбравимость красителей замедляется, что и способствует выравниванию окрасок. При промывке окрашенной шерсти кислота удаляется, часть аминогрупп волокна снова переходит в неионизированное состояние. При этом возникают необходимые условия для комплексообразования, что и влечет за собой более прочное закрепление красителя в полимере. Поскольку крашение в сильноокислых растворах при повышенных температурах в течение длительного времени приводит к разрушению волокна, в красильную ванну обычно вводят выравниватели, что позволяет несколько снизить кислотность ванны и получать ровную окраску.

Крашение шерстяного волокна осуществляют следующим образом. В красильную ванну, нагретую до 40—50°C, вводят выравниватель и серную кислоту. Шерсть замачивают в этой ванне, затем вливают раствор красителя. В течение 30—40 мин ванну нагревают до температуры кипения и красят в этих условиях не менее 1,5—2 ч. Далее ванну охлаждают, окрашенное волокно тщательно промывают, причем в последнюю промывную воду для нейтрализации остатков кислоты добавляют 25%-ный водный аммиак (1—2 мл/л) и 5%-ный раствор ацетата натрия (1—2 мл/л).

Кислотные металлсодержащие красители, являющиеся комплексами состава 1:2, применяют для крашения шерсти и полиамидного волокна, а также для печати по шерстяным и полиамидным тканям. Крашение красителями этой группы проводят в нейтральной или слабоокислой среде, что способствует сохранению механической прочности волокна. Окраски такими красителями обладают высокой устойчивостью к свету даже в светлых тонах. Они устойчивы ко всем мокрым обработкам, кроме заварки. Данные красители хорошо комбинируются между собой, а также с красителями некоторых других классов, что дает возможность получать широкую гамму цветов. К недостаткам этих красителей следует отнести невысокую яркость получаемых окрасок. Комплексы состава 1:2 относятся к комплексам анионного типа, однако в отличие от комплексов состава 1:1 отрицательный заряд у них обусловлен не наличием суль-

фо- или карбоксигрупп, а делокализован по всему комплексу. В качестве примера ниже приведена формула одного из таких красителей — Кислотного рубинового H2CM:



Натриевые, калиевые и аммониевые соли этих комплексов растворимы в воде. Повышению растворимости красителей способствует введение в их молекулы сульфонамидных ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) или метилсульфонильных ($-\text{SO}_2\text{CH}_3$) групп.

В качестве металлов-комплексообразователей при получении этих красителей обычно используют хром или кобальт, реже — никель, железо. Обычно цвет кобальтовых комплексов выше цвета соответствующих хромовых комплексов, а светостойкость окрасок несколько больше. Поскольку атом металла в комплексе состава 1:2 координационно насыщен, при крашении не происходит комплексообразования с волокном. Несмотря на это красители комплекса 1:2 имеют высокое сродство к шерстяному волокну. Краситель удерживается волокном силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями. В кислой среде образуются также и ионные связи между положительно заряженными центрами волокна ($+\text{NH}_3$) и отрицательно заряженным комплексом красителя. Однако этот процесс может осуществляться при pH 5—6, что очень важно для предотвращения деструкции волокна.

С целью получения равномерных окрасок при крашении шерсти и полиамидного волокна комплексами состава 1:2 применяют выравниватели типа препарата ОС-20. Кроме того, скорость перехода красителя из красильной ванны на волокно регулируют изменением температурного режима. Красители плохо выбираются до 70°C и только после 75—80°C начинается заметный переход их на волокно. Поэтому медленное повышение температуры от 70 до 100°C обеспечивает получение ровной окраски. Оптимальное значение pH красильной ванны составляет 5,5—6. Данные красители весьма неустойчивы в сильноокислой среде и могут выпадать в осадок. Введение в красильную ванну нейтральных электролитов также способствует коагуляции красителя.

Крашение такими красителями осуществляют следующим образом. В красильную ванну, нагретую до 30—40°C, вводят растворы сульфата или ацетата аммония или уксусную кислоту

и выравниватель и обрабатывают в ней волокнистый материал в течение 15 мин. Далее в ванну вливают раствор красителя, медленно нагревают красильную ванну до температуры кипения и красят в этих условиях не менее 1 ч. По окончании крашения волокнистый материал тщательно промывают теплой и холодной водой.

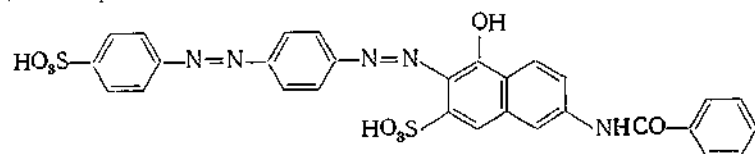
Как уже отмечалось, кислотные металлсодержащие красители, являющиеся комплексами состава 1:2, могут быть использованы для печати по шерстяным и полиамидным тканям. Ниже приведен состав печатной краски (г/кг) для печати по ткани из полиамидного волокна:

Краситель	20	Загустка трагант-	720
Мочевина	50	ная, 8%-ная	
Сульфат аммония	30	Вода (80°C)	160
Резорцин	20		

Резорцин в составе печатной краски выполняет роль ускорителя фиксации красителя на гидрофобном синтетическом волокне. Напечатанную ткань после сушки запаривают при 102—104°C в течение 20—25 мин, затем промывают.

4.2. КРАШЕНИЕ ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Прямые красители по химическому строению чаще всего относятся к моно-, дис- или полиазосоединениям, их выпускают в виде натриевых солей сульфо- или карбоновых кислот. Прямые красители являются отдельные представители других групп красителей — производные диоксазина и фталоцианина. В качестве типичного примера ниже приведена формула одного из дисазокрасителей:



Прямой красный светопрочный 2С

Прямые красители окрашивают целлюлозные волокна непосредственно из нейтральных или слабощелочных ванн в присутствии электролитов (хлорида или сульфата натрия). Такой способ крашения называют прямым, отсюда и название самих красителей. Цветовая гамма прямых красителей очень широка и охватывает цвета от желтого до черного; они хорошо комбинируются друг с другом. Данные красители обладают хорошей ровняющей способностью. Окраски большинства из них вытравляются, т. е. под действием восстановителя краситель восстанавливается до бесцветных продуктов, которые затем могут быть смыты с волокна. Это позволяет использовать их для создания фонов на тканях при выравной печати.

Благодаря простоте способов применения прямые красители широко используют для крашения целлюлозных волокнистых материалов, а также натурального шелка, полиамидного волокна, тканей из смеси шерсти и целлюлозных волокон. Недостатком этих красителей является низкая устойчивость получаемых окрасок к мокрым обработкам, а у красителей некоторых марок — и к свету.

Наличие в молекулах прямых красителей сульфогрупп обеспечивает их растворимость в воде. В водных растворах они диссоциируют с образованием окрашенных анионов, способных к ассоциации. Присутствие в растворе ионов красителей и их ассоциатов различного состава зависит от температуры раствора, концентрации красителя и нейтрального электролита.

Способность прямых красителей самопроизвольно переходить из водного раствора на целлюлозное волокно, образуя окраски различной устойчивости к физико-химическим воздействиям, обусловлена спецификой их химического строения. Проявлению сродства к целлюлозе способствуют: увеличение молекулярной массы красителя, линейность и планарность его молекулы, наличие длинной цепочки сопряженных двойных связей, а также присутствие в молекуле группировок, способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы. Сродство красителей к целлюлозе тем выше, чем длиннее цепочка сопряжения в его молекуле, включающая электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Сродство прямых красителей к целлюлозе уменьшается при нарушении плоскостной конфигурации молекулы красителя, а также при накоплении в ней сульфогрупп, вызывающих повышение растворимости красителя и снижение его адсорбции волокном вследствие проявления эффекта отталкивания одноименных зарядов этих групп в красителе и на поверхности волокна.

Взаимодействие прямых красителей с целлюлозным волокном осуществляется за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. В образовании водородных связей могут участвовать все три гидроксильные группы каждого элементарного звена целлюлозы (преимущественно гидроксигруппа у С-6) и гидроксимино-, ациламино- и азогруппы красителей, а также гетероатомы в циклических соединениях, например в триазине. Проявлению межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса способствуют большие размеры молекулы красителя, ее линейность и плоскостное строение. Вследствие разнообразия в химическом строении прямые красители могут значительно отличаться друг от друга по выбираемости их целлюлозными волокнами. По этому показателю они подразделяются на три подгруппы: красители с низкой выбираемостью (за 1 ч из раствора выбирается до 50% красителя), со средней выбираемостью (50—80%) и с высокой выбираемостью (более 80%). Регулировать процесс крашения текстильных материалов прямыми красителями можно путем варьирования концентрации красителя и нейтрального электро-

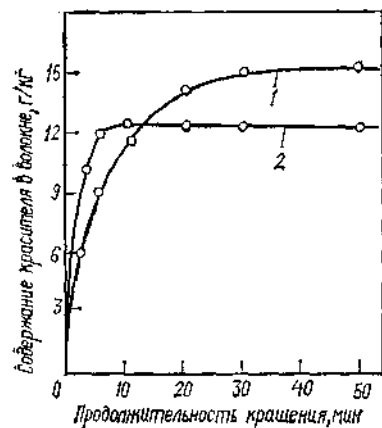


Рис. 18. Зависимость поглощения красителя Прямого голубого К хлопковым волокном от продолжительности крашения:

1 — при 60 °C; 2 — при 90 °C.

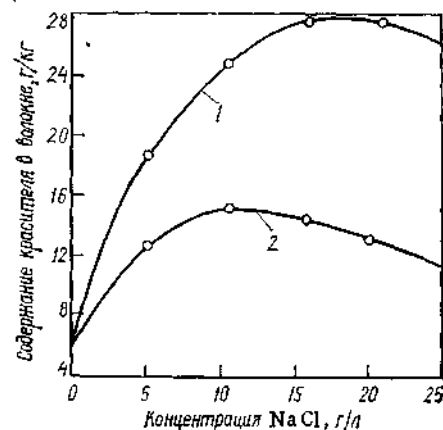


Рис. 19. Зависимость поглощения прямого красителя хлопковым волокном от концентрации NaCl при периодическом (1) и непрерывном (2) способах крашения.

лита в красильной ванне, а также путем изменения температурного режима, модуля красильной ванны и введения в раствор различных текстильных вспомогательных веществ (ТВВ) и гидрофильных органических растворителей.

О влиянии температуры на процесс крашения прямыми красителями целлюлозных волокон можно судить по данным рис. 18. При малом времени пребывания волокнистого материала в красильной ванне поглощение красителя волокном тем больше, чем выше температура крашения. Если же время пребывания волокна в красильном растворе весьма продолжительно и достаточно для достижения состояния, близкого к насыщению волокнистого полимера красителем, то выгоднее становится осуществлять процесс крашения при более низкой температуре (см. рис. 18). Это обусловлено неодинаковым влиянием температурного фактора на диффузионные и сорбционные явления, определяющие процесс крашения: скорость диффузии красителя в волокне при повышении температуры резко возрастает, тогда как его сорбционная активность падает. Следовательно, при кратковременных (5—60 с) непрерывных процессах крашения, когда преобладающее влияние на количество красителя, проникшего в волокно, оказывают диффузионные процессы, температуру крашения следует поддерживать на самом высоком уровне. При длительных (1—1,5 ч) периодических способах крашения, когда процесс приближается к состоянию равновесия и роль сорбционных факторов усиливается, температуру красильной ванны нельзя поднимать выше 100 °C, так как это при-

ведет к резкому снижению окрашиваемости текстильного материала. Однако в этом случае нельзя полностью исключать и диффузионные явления, определяющие переход молекул красителя внутрь волокна, поэтому температура крашения не должна быть и слишком низкой. Конкретные значения оптимальных температур для отдельных красителей зависят от их строения, состава красильной ванны и обычно приводятся в колористических справочниках.

Крашение целлюлозных волокнистых материалов прямыми красителями обычно проводят в слабощелочной среде при pH 8—10, иногда в нейтральной среде при pH 6—8. Для создания слабощелочной среды обычно используют карбонат натрия.

Снижение модуля ванны при крашении повышает экономичность процесса (уменьшается объем ванны, снижается расход электроэнергии, повышается скорость крашения). При одинаковом количестве красителя в растворе получаемые окраски тем светлее, чем выше модуль ванны.

Существенное влияние на переход прямых красителей из раствора в целлюлозное волокно оказывает введение в красильную ванну нейтрального электролита (рис. 19). Количество электролита в ванне необходимо строго контролировать, так как при его избытке лишённые отрицательного заряда частицы красителя легко ассоциируют в крупные агрегаты, не способные непосредственно принимать участие в процессе крашения. Это приводит к снижению содержания красителя в волокне. Оптимальная концентрация электролита в красильной ванне зависит от температуры крашения, природы электролита, наличия в ванне гидрофильных органических растворителей или текстильно-вспомогательных веществ и некоторых других факторов. При непрерывном способе крашения оптимальные концентрации электролита меньше, чем при периодическом (см. рис. 19). Повышение температуры крашения, введение в красильный раствор органических растворителей или текстильно-вспомогательных веществ противодействуют ассоциации анионов красителя; в этих случаях оптимальное значение концентрации нейтрального электролита повышается. Увеличение валентности катиона электролита позволяет снизить оптимальную концентрацию соли.

Введение в красильную ванну гидрофильных органических растворителей (моно-, ди- и триэтаноламинов, целлозольва) приводит к сольватированию красителя и волокна. Образование сольватных оболочек способствует снижению степени ассоциации красителя, повышению его растворимости и в то же время препятствует возникновению межмолекулярных связей между молекулами красителя и макромолекулами волокнообразующих полимеров, снижая сродство красителя к волокну. Результатом этого является ускорение диффузионных процессов, достижение полноты прокрашивания и равномерности окраски. Таким образом, гидрофильные органические растворители целесообразно

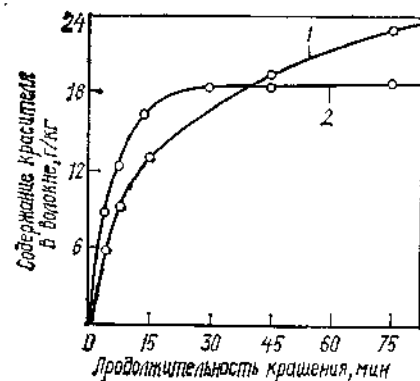


Рис. 20. Зависимость поглощения красителя прямого чисто-голубого вискозного волокном при 50°C от продолжительности крашения:

1 — в отсутствие растворителя; 2 — при введении в краильную ванну триэтанол-амина (20 г/л).

использовать при крашении волокнистых материалов по непрерывному методу, когда общее содержание красителя в волокне определяется процессами диффузии. При уве-

личении продолжительности крашения снижение сродства красителя к целлюлозному материалу под влиянием растворителя приводит к уменьшению окрашиваемости (рис. 20).

Крашение целлюлозных волокнистых материалов прямыми красителями можно осуществлять по периодическому и непрерывному способам.

При крашении по периодическому способу в состав краильной ванны входят (в % от массы волокна):

Краситель	1—4	Хлорид натрия	5—20
Карбонат натрия	1—2	или	
		Сульфат натрия	10—40

Крашение начинают при 30—40°C, далее краильный раствор нагревают до оптимальной для данного красителя температуры (70—90°C) и красят при этой температуре 45—60 мин. Модуль ванны зависит от типа выбранного оборудования и составляет 10—50.

При непрерывном способе крашения ткань пропитывают в течение 4—6 с при 80—90°C в растворе красителя (5—20 г/л), содержащем хлорид натрия (25 г/л и более) и гидрофильный органический растворитель, например триэтанолламин (10—20 г/л). Далее ткань отжимают и запаривают при 100°C в течение 60 с, а затем тщательно промывают.

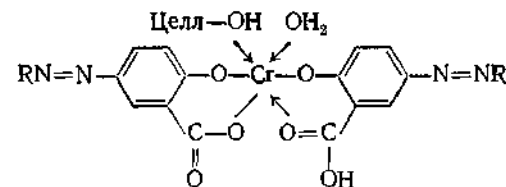
Как уже отмечалось, недостатком прямых красителей является низкая устойчивость получаемых окрасок к мокрым обработкам и действию света. В связи с этим на стадии промывки обычно проводят специальную обработку текстильного материала с целью упрочнения полученных окрасок. Из существующих способов упрочнения окрасок прямыми красителями наиболее широкое применение нашли следующие: обработка окрашенных изделий препаратами ДЦУ, ДЦМ и Устойчивым-2; обработка солями металлов (меди, хрома, алюминия, никеля). Наибольший интерес представляет первый способ, так как он несложен и наиболее универсален.

Препарат ДЦУ представляет собой соль уксусной кислоты и продукта конденсации 1-цианогванидина с формальдегидом,

закрепитель ДЦМ — комплексную медную соль закрепителя ДЦУ. Закрепитель Устойчивый-2 является солью уксусной кислоты и продукта конденсации 1-цианогванидина с формальдегидом и гексаметилентетрамином. В основе действия этих препаратов лежит образование на окрашенных изделиях соединений с красителями, плохо растворимых в воде. При этом анион красителя занимает в соответствующем препарате место аниона уксусной кислоты. Кроме того, закрепитель образует на поверхности окрашенного волокна пленку высокомолекулярного соединения, которая выполняет функцию защитного экрана. Все три препарата повышают устойчивость окрасок к мокрым обработкам и трению, а препарат ДЦМ, в состав которого входит атом меди, — и к действию света.

При непрерывном способе крашения упрочнение окраски осуществляют путем пропитки ткани в растворе, содержащем 20—40 г/л закрепителя и 0,5 г/л 60%-ной уксусной кислоты, при 60—70°C. Далее ткань без промывки подвергают сушке.

Упрочнение окрасок обработкой солями двух- и трехвалентных металлов возможно в том случае, когда в молекуле красителя имеются гидроксид- и карбоксигруппы, расположенные в орто-положении друг к другу или к азогруппе. Такие красители могут образовывать с металлами на волокне комплексные соединения, устойчивые к действию света и мокрым обработкам:



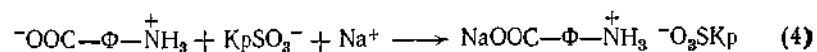
Кроме того, при обработке красителей, содержащих сульфогруппы, солями меди или никеля возможно образование труднорастворимых сульфонов этих металлов, что способствует повышению устойчивости окрасок к мокрым обработкам.

Для упрочнения окрасок применяют сульфат меди, бихроматы натрия и калия, сульфат и ацетат никеля и алюминия и другие. Наиболее эффективное упрочнение дают соли никеля и меди; при их использовании устойчивость окрасок к свету возрастает на 1—2 балла. Недостатком такого способа является снижение чистоты тона, а иногда и резкое изменение цвета окраски после упрочнения.

Прямые красители широко применяются для крашения натурального шелка, так как позволяют получать на этом волокне достаточно устойчивые окраски, способные вытравляться.

При крашении натурального шелка краситель закрепляется на волокне не только посредством сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, но и ионными связями (уравнение 4; Ф — остаток фиброина).

Этим и объясняется более высокая устойчивость окрасок прямыми красителями на шелковых тканях по сравнению с целлюлозными.



Применяют четыре варианта крашения натурального шелка: в слабощелочной среде, в нейтральной среде с добавкой нейтрального электролита или без него, в слабокислой среде.

В светлые тона шелк красят в слабощелочном растворе, содержащем 2—3% (от массы материала) 60%-ного олеинового мыла и, иногда, 5—10% хлорида натрия, или в нейтральной ванне без добавки соли; в средние и темные тона — в нейтральной ванне в присутствии электролита. Крашение начинают при 40°C, постепенно нагревают раствор до 90—95°C и красят при этой температуре 1 ч. Затем ткань промывают теплой и холодной водой и обрабатывают в течение 15 мин в ванне, содержащей 5 г/л 30%-ной уксусной кислоты.

Некоторые прямые красители, например Прямой чисто-голубой, плохо сорбируются шелком в нейтральной среде. В этом случае крашение осуществляют в ваннах, содержащих 2—5% уксусной или муравьиной кислоты и 10—20% сульфата натрия. Иногда для достижения лучшей равномерности окрасок и более полного выбирания красителя из ванны кислоту заменяют ацетатом или сульфатом аммония.

Для крашения изделий из чистой шерсти прямые красители применяют очень редко. В основном их используют для крашения целлюлозных составляющих тканей из смеси шерсти и целлюлозного волокна.

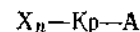
Полиамидные волокна подобно белковым можно окрашивать прямыми красителями в нейтральной или слабокислой ванне. Режим крашения аналогичен режиму крашения натурального шелка, однако более гидрофобное полиамидное волокно медленно окрашивается прямыми красителями, в связи с чем продолжительность крашения увеличивается. Получаемые окраски обладают высокой устойчивостью к мокрым обработкам, хотя вследствие замедленной диффузии краситель почти не проникает внутрь волокна и локализуется во внешнем слое. При крашении изделий из полиамидных волокон резко проявляются различия в выравнивающей способности отдельных прямых красителей, что отрицательно сказывается на развитии перспективного ассортимента прямых красителей для полиамидных волокон.

4.3. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Активные красители в отличие от красителей всех других классов взаимодействуют с волокнистыми материалами путем образования ковалентной химической связи, обеспечивающей высо-

кую устойчивость получаемых окрасок, особенно их устойчивость к мокрым обработкам. Активные красители широко применяют в крашении и печатании изделий из целлюлозных, белковых и полиамидных волокон, а также из смеси этих волокон с другими химическими волокнами. По цветовой гамме они превосходят прямые и кубовые красители, по яркости — близки к кислотным и основным. Эти свойства активных красителей наряду с простотой применения позволяют считать их одним из наиболее перспективных классов красителей.

В общем виде строение активных красителей можно представить формулой:



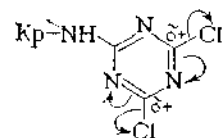
где Kp — хромофорная часть молекулы красителя; X_n — группы, придающие красителю растворимость; A — активный центр молекулы красителя.

Хромофорная часть молекулы красителя с группами, сообщаемыми красителю растворимость (SO₃H, COOH, OSO₃Na), определяет не только его цвет и растворимость, но и сродство к волокну, способность к диффузии, устойчивость окраски к свету, действию окислителей и восстановителей. В активный центр молекулы красителя входят группировки, обеспечивающие взаимодействие красителя с волокном. В молекулах многих активных красителей имеется мостиковая группа (—NH—, —NCH₃—, —NHCO—, —SO₂NH—), соединяющая хромофорную часть молекулы с активным центром.

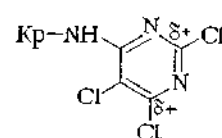
Активными красителями могут быть моноазо- и дисазокрасители и их комплексы с металлами, антрахиноновые, фталоцианиновые, кубовые красители.

Все активные красители в зависимости от механизма их реакции с волокнистыми материалами можно разделить на две группы: 1) красители, реагирующие по механизму нуклеофильного замещения; 2) красители, реагирующие по механизму нуклеофильного присоединения.

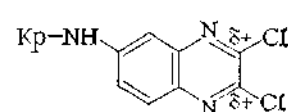
Красители первой группы содержат группировки, легко отщепляющиеся при взаимодействии с волокном. Наибольшее практическое значение имеют ди- и монохлортриазиновые, ди- и трихлорпиримидиновые и дихлорхиноксалиновые красители (в приводимых ниже формулах буквами Kp обозначена хромофорная часть молекулы красителя с группами, придающими растворимость).



дихлортриазинный краситель



трихлорпиримидиновый краситель

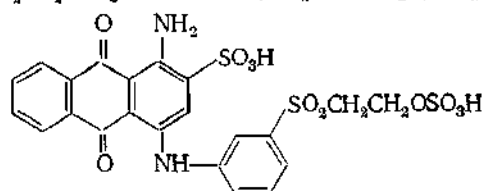
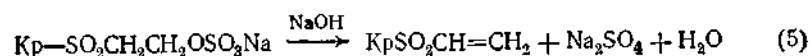


дихлорхиноксалиновый краситель

Реакционная способность таких красителей обусловлена тем, что в гетероциклах, входящих в их состав, наблюдается смещение электронной плотности от атомов углерода к атомам азота и хлора, вследствие чего эти атомы углерода приобретают положительный заряд, а атом хлора становится подвижным.

Дихлортриазиновые красители более активны, чем монохлортриазиновые, содержащие вместо одного из атомов хлора такие заместители, как NH_2 , NHAlk и NHAr , которые способствуют повышению электронной плотности гетероцикла и снижению тем самым положительного заряда на атоме углерода. Атомы хлора в хлорпиримидинах менее подвижны и труднее замещаются в реакциях с волокном, чем у хлортриазинов, поскольку замена одного атома азота в цикле на атом углерода резко снижает избыточный положительный заряд на атомах углерода. В хлорпиримидиновых красителях способны замещаться атомы хлора у С-2 и, в меньшей степени, у С-6. Атом хлора у С-5 практически не участвует в реакциях с волокном. Дихлорхиноксалиновые красители по своей реакционной способности занимают промежуточное положение между ди- и монохлортриазиновыми красителями.

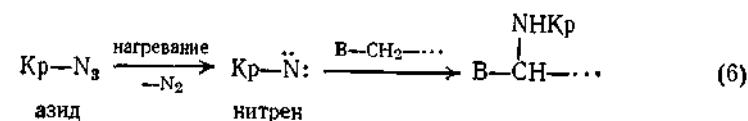
Красители второй группы часто содержат активные центры в пассивной форме, которая превращается в активную в определенных условиях (температура, pH). Наибольшее практическое значение из них имеют винилсульфоновые красители, типичным представителем которых является Активный ярко-голубой 2КТ. Винилсульфоновые красители содержат β -сульфатоэтилсульфонильную группу, которая под действием щелочи превращается в активную винилсульфонильную группу (уравнение 5).



Активный ярко-голубой 2КТ

Существующие активные красители могут быть использованы для окрашивания волокон, содержащих такие группы, как OH , NH_2 , SH , NH , по которым происходит образование ковалентной связи красителя с волокном. Однако в настоящее время уже сделаны первые попытки создания активных красителей «универсального типа». Так, дисперсные красители, содержащие азидные группы, при нагревании до $140\text{--}170^\circ\text{C}$ превращаются в нитрены, образующие ковалентные связи с полиамидами, полиэфирами, полипропиленом (уравнение 6). Красители этого типа реагируют с волокнами по принципиально иному механиз-

му, с внедрением по связи $\text{C}-\text{N}$. Появление таких красителей еще более расширит возможности применения активных красителей.



Следует отметить, что реакционная способность активных красителей определяется строением как активного центра, так и хромофорной части молекулы, оказывающей влияние на распределение электронной плотности в активном центре. Поэтому внутри каждой группы отдельные красители по своей реакционной способности могут отличаться друг от друга в 10 и более раз.

При крашении активными красителями краситель из внешней фазы (красильный раствор) диффундирует во внутренний объем волокна, сорбируется на внутренней поверхности волокна, а затем вступает в необратимую химическую реакцию с функциональными группами волокна с образованием прочной ковалентной связи.

Активные красители отличаются более высокой скоростью диффузии в целлюлозных волокнах, чем красители других классов, например прямые и кубовые. Так, в частности, коэффициенты диффузии активных красителей в 5—10 раз выше коэффициентов диффузии прямых красителей. Это обусловлено их меньшей молекулярной массой. Скорость диффузии активных красителей в белковых и полиамидных волокнах сравнима со скоростью диффузии кислотных красителей. В ряду одной группы активных красителей коэффициенты диффузии могут изменяться более, чем в 100 раз, что указывает на определяющую роль хромофорной части молекулы в диффузионных свойствах красителей.

Существенное влияние на скорость диффузии оказывает и состояние активного красителя в растворе. Факторы, способствующие распаду ассоциатов красителя в растворе (температура, диспергирующие вещества, щелочная среда), ускоряют диффузию красителя в волокне, а факторы, усиливающие ассоциацию (повышение концентрации красителя и электролита), снижают скорость диффузии.

Вторая стадия процесса крашения — сорбция красителя внутренней поверхностью волокна — в целлюлозных волокнах осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, в белковых и полиамидных — за счет ионных связей. Количественной характеристикой сорбционной способности красителей является значение равновесной сорбции и сродство красителя к волокну. Сродство активных красителей к целлюлозе ниже, чем прямых и кубовых, и равно $6,30\text{--}16,80$ кДж/моль в зависимости от строения хромофора. Процесс сорбции

протекает со значительно большей скоростью, чем процесс диффузии красителя в волокно.

Заключительная стадия процесса крашения — фиксация красителя на активных центрах волокна является наиболее ответственной, определяющей эффективность всего процесса в целом. В реальных условиях крашения реакция красителя с волокном всегда сопровождается гидролизом красителя. Так, при крашении целлюлозного волокна, например, дихлортриазиновыми красителями возможно протекание различных реакций (схема 7).

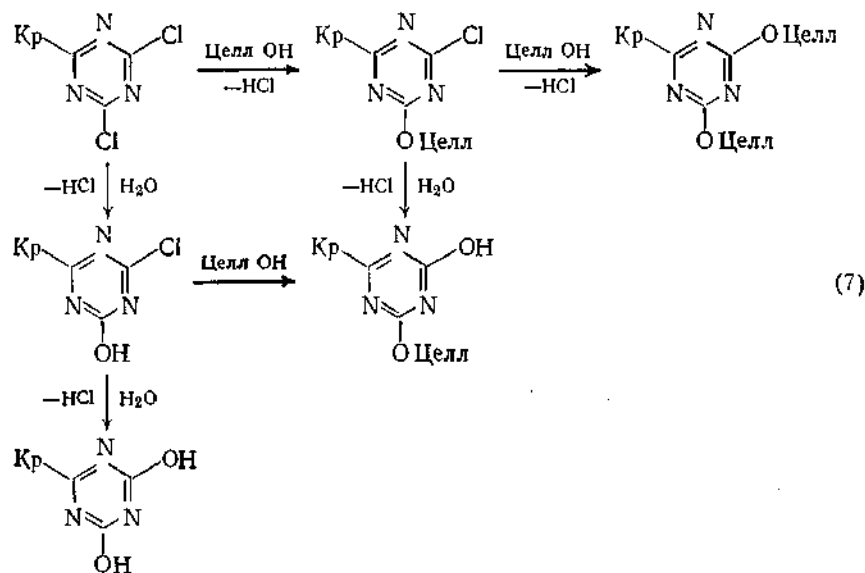
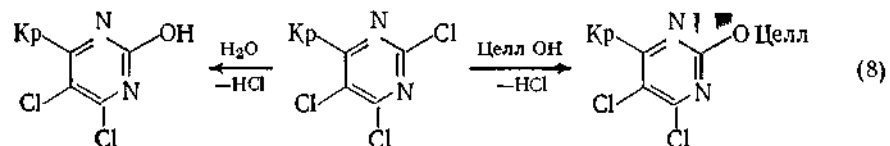


Схема реакций монохлортриазиновых красителей в процессе крашения значительно проще, так как каждая молекула красителя может реагировать либо с волокном, либо с молекулой воды. У хлорпиримидиновых красителей, как уже отмечалось, наиболее реакционноспособен атом хлора при С-2, поэтому для них возможны реакции, показанные на схеме (8).

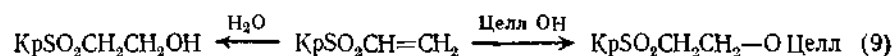


Скорость реакции взаимодействия активных красителей с волокном зависит от реакционной способности самих красителей, их диффузионных и сорбционных свойств, а также от физической структуры волокнистого материала, нуклеофильности его функциональных групп, pH среды, температуры.

В процессе взаимодействия красителя с волокном и водой выделяется кислота. Для связывания ее, а следовательно, и ускорения процесса образования окрашенного соединения в систему необходимо вводить щелочной реагент. Щелочная среда способствует также диссоциации гидроксильных групп целлюлозы ($\text{Целл}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{Целл}-\text{O}^-$), что облегчает их реакцию с красителем.

Следует отметить, что с активными красителями способны взаимодействовать как первичные, так и вторичные гидроксильные группы элементарных звеньев целлюлозы, однако преимущественно реакция идет с первичными гидроксильными группами и в меньшей степени — со вторичными. В случае белковых и полиамидных волокон нейтральная или слабощелочная среда способствует переходу заряженных аминогрупп в незаряженную форму, которая и обладает нуклеофильными свойствами благодаря наличию свободной электронной пары на атоме азота.

Активные формы винилсульфоновых красителей в процессе крашения вступают в реакции, показанные на схеме (9). В этих реакциях нуклеофильного присоединения кислота не выделяется, поэтому добавление щелочи в ванну при крашении необходимо лишь для превращения исходного красителя в реакционноспособную форму.



Большое влияние на скорость и полноту взаимодействия активных красителей с волокном оказывает температура. При 25—30 °С в реакциях участвует лишь один атом хлора дихлортриазинового и дихлорхиноксалинового красителей, при повышении температуры возможен обмен и второго атома хлора. Монохлортриазиновые красители взаимодействуют с волокном только при 70—90 °С. Пиримидиновые красители реагируют с целлюлозой в еще более жестких условиях.

При выборе оптимального режима взаимодействия активного красителя с волокном необходимо учитывать, что повышение температуры и щелочности ванны ускоряет и нежелательную реакцию красителя с водой. Гидролиз красителя возможен как на стадии диффузии красителя к поверхности волокна, так и во время диффузии его в волокно. Присутствие на волокне гидролизованной формы красителя, удерживающейся лишь за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, снижает устойчивость окраски к мокрым обработкам и трению. Поэтому гидролизванный краситель необходимо удалить с волокна в процессе промывки.

Гидролиз красителя — процесс гомогенный и должен был бы протекать значительно быстрее, чем гетерогенная реакция красителя с функциональными группами волокна. Однако в реальных условиях скорость образования ковалентной связи красителя с волокном в десятки раз превышает скорость гидролиза

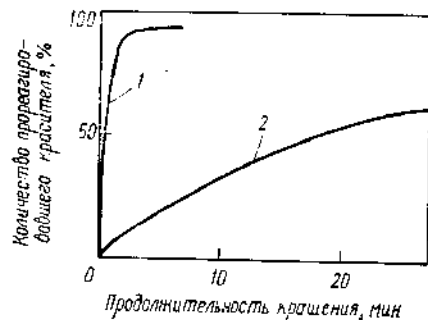


Рис. 21. Зависимость количества красителя, вступившего в реакцию с целлюлозой (1) и водой (2) от продолжительности крашения.

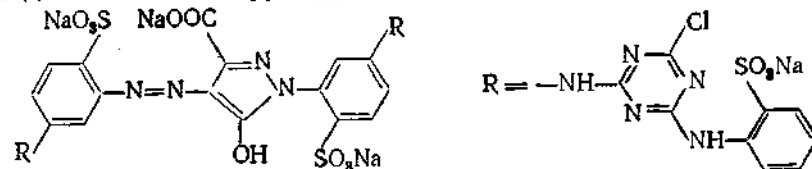
(рис. 21), вследствие чего степень полезного использования красителя достигает 80—90%. Основными причинами преимущественного протекания реакции активного красителя с целлюлозой, а не его гидролиза являются следующие:

1) высокое сродство активных красителей к волокну, что обуславливает значительно большую концентрацию сорбированного красителя внутри волокна по сравнению с его концентрацией во внешнем растворе; 2) пространственная затрудненность гидролиза сорбированного красителя; 3) более высокая (примерно в 30 раз) по сравнению с водой степень ионизации гидроксильных групп целлюлозы при pH 8—11,5; 4) более высокая нуклеофильность гидроксильных групп глюкозного остатка целлюлозы по сравнению с гидроксильными группами воды.

Некоторая часть красителя все же гидролизуеться как при хранении приготовленных растворов, так и в процессе крашения. Наибольшая скорость гидролиза наблюдается для высоко-реакционноспособных красителей, в частности дихлортриазино-вых. Пиримидиновые красители, обладающие значительно меньшей активностью, относительно мало чувствительны к гидролизу. У дихлорхиноксалиновых красителей высокая реакционная способность по отношению к целлюлозе сочетается с малой скоростью гидролиза, что делает эту группу красителей весьма ценной для применения в печатании текстильных материалов. Хиноксалиновый цикл отличается от триазинового более выраженной гидрофобной структурой, что, вероятно, обуславливает интенсивное взаимодействие данных красителей с целлюлозой за счет неполярных сил Ван-дер-Ваальса. Это является причиной их высокой реакционной способности и устойчивости к гидролизу. Скорость гидролиза активных красителей в общем случае возрастает при повышении температуры, pH ванны и концентрации красителя в растворе. Удаление гидролизованной формы красителя с окрашенного волокна требует значительных затрат, причем эта форма удаляется тем труднее, чем выше сродство красителя к волокну.

Высокая степень полезного использования красителя достигается рациональным построением технологического процесса, выбором оптимального состава красящей ванны. Кроме того, в настоящее время синтезированы специальные активные красители («супра») со степенью фиксации 90—95%. Такая высокая степень полезного использования красителя достигается

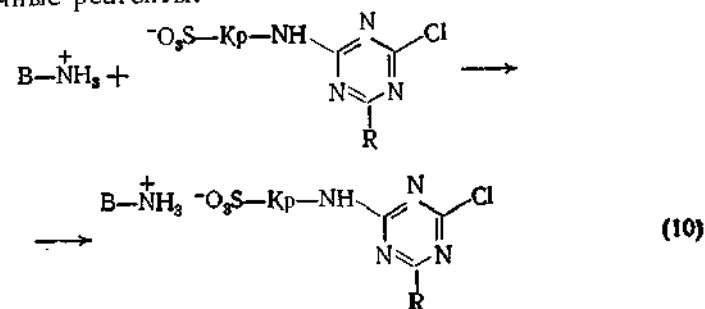
введением в его структуру двух активных центров, например:



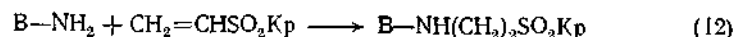
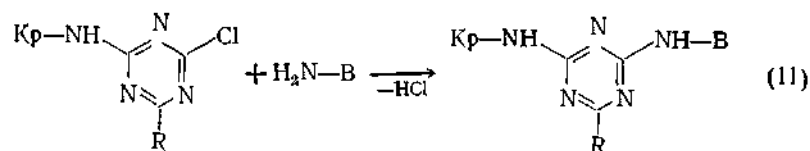
Для красителей этого типа характерны низкие значения сродства к волокну, поэтому удаление гидролизованного красителя с текстильного материала не вызывает затруднений.

Активные красители, как уже отмечалось, применяют для крашения не только целлюлозных волокнистых материалов, но и белковых, и полиамидных волокон. В реакцию с активными красителями вступают в основном непротонированные аминогруппы этих волокон. Однако в зависимости от реакционной способности красителя и условий крашения, прежде всего температуры и pH среды, в реакции могут участвовать гидроксильные, имино- и меркаптогруппы белковых волокон. Меркаптогруппы, содержание которых в белках по сравнению с аминокгруппами невелико, активно взаимодействуют с красителем в широком интервале значений pH, в том числе и в кислой среде; реакционная способность первичных аминокгрупп проявляется в нейтральной и щелочной средах. Однако в ряде исследований показано, что ковалентные связи активных красителей с аминокгруппами могут образовываться и в кислой среде. Считают, что в этом случае незаряженные аминокгруппы образуются в процессе крашения в результате депротонизирующего действия красителя.

Крашение белковых и полиамидных волокон чаще всего проводят в две стадии. На первой стадии в кислой среде (добавка уксусной кислоты, сульфата аммония, ацетата аммония) волокно приобретает положительный заряд и анионы активных красителей подобно анионам кислотных красителей сорбируются ионизированными аминокгруппами с образованием ионных связей (уравнение 10). Краситель, перешедший на волокнистый материал, в дальнейшем образует с ним ковалентную связь. Эта реакция легче идет в нейтральной или слабощелочной среде, поэтому на второй стадии крашения в красящий раствор вводят щелочные реагенты.



Взаимодействие активных красителей с белковыми и полиамидными волокнами с образованием ковалентных связей можно представить уравнениями (11; для красителей, содержащих активный гетероцикл) и (12; для винилсульфоновых красителей).

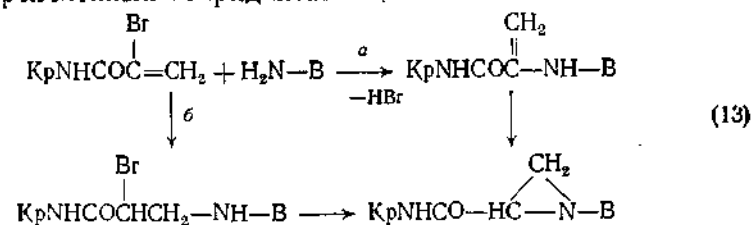


Активные красители, предназначенные для крашения целлюлозных волокон, на белковых и полиамидных волокнах не всегда дают достаточно ровные окраски и высокую степень фиксации. Вследствие повышенного сродства красителей анионного типа к шерсти практически невозможно полное удаление с волокна гидролизованного красителя, что не позволяет получать устойчивые окраски, присущие активным красителям. С целью решения этих проблем создан специальный ассортимент активных красителей для шерсти, при разработке которого руководствовались следующими принципами: 1) реакционная способность красителя по отношению к шерсти должна проявляться не в щелочной или нейтральной, а в кислой среде; в этом случае не происходит десорбции значительной части красителя, связанного с шерстью в кислой среде ионными связями; 2) ковалентная фиксация красителя волокном должна проходить в несколько иных условиях (температура, pH среды), чем сорбция красителя, однако разница эта не должна быть существенной; 3) степень фиксации красителя должна составлять 90—98%; 4) незафиксированный краситель должен обладать высоким сродством к волокну, чтобы исключить необходимость тщательной промывки после фиксации.

Этим требованиям удовлетворяют красители, активными центрами которых являются бромакриламидные или дифторхлорпиримидиновые группировки, а также красители с металлокомплексными хромофорными системами.

Активные бромакриламидные красители могут взаимодействовать с функциональными группами шерстяного волокна (схема 13) как по механизму нуклеофильного замещения (а), так и по механизму нуклеофильного присоединения (б). В умереннокислой среде (pH 4,5—5) в кератине шерсти всегда имеется некоторое число незаряженных аминогрупп, которые и принимают участие в этих реакциях. Образующиеся в обоих случаях

окрашенные соединения могут превращаться в продукт, содержащий трехчленный азиридиновый цикл.



Бромакриламидные красители, в частности Ланазоли (Швейцария), отличаются высокой устойчивостью окрасок даже в насыщенных тонах, яркостью и чистотой оттенков. Эти красители содержат, как правило, более одной сульфогруппы, что обеспечивает им высокую растворимость в воде. Оптимальные значения pH при крашении шерсти ланазолевыми красителями составляют 4,5—5; эти красители можно применять при температурах около 80 °C и выше 100 °C.

Для повышения ровноты окрасок шерсти активными красителями широко используют выравниватели; иногда хорошие результаты дает модификация самих красителей. Так, например, в этилсульфонильную группу винилсульфоновых красителей вводят группировку $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, которая при pH 5 и 100 °C медленно отщепляется, способствуя образованию в красителе винилсульфонильной группы, реагирующей с волокном. Постепенная фиксация красителя позволяет получать ровную окраску.

Трудности достижения равномерных окрасок вследствие неоднородности физической и химической структуры волокна сдерживают применение водорастворимых активных красителей для крашения полиамидных волокон. Значительно лучшие результаты дают специально синтезированные для полиамидных волокон активные дисперсные красители. Будучи нерастворимыми в воде, эти красители подобно обычным дисперсным красителям в слабокислой среде (pH 4) равномерно и полно прокрашивают полиамидное волокно, а затем при подщелачивании ванны до pH 10,0—10,5 ковалентно фиксируются полимером. В результате на волокне образуется ровная и прочная окраска. Ковалентную химическую связь дисперсный активный краситель образует как с концевыми аминогруппами полиамида, так и с амидными группировками, хотя скорость взаимодействия с последними значительно ниже.

Активными группами в молекулах дисперсных активных красителей чаще всего являются следующие: галогеналкиламиногруппы [обычно 2-гидрокси-3-хлорпропиламиногруппа $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$], галогенацильные, галогеналкиламиносульфонильные (например, 2-хлорэтиламиносульфонильная группа $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), галогенгетероциклические (хлортриазинил, хлорпиримидинил) группировки.

4.3.1. Крашение целлюлозных волокнистых материалов

Крашение активными красителями может осуществляться по периодическим, полунепрерывным и непрерывным способам.

В зависимости от реакционной способности красители подразделяются на три группы: 1) окрашивающие при 20—25 °С (активные красители с индексом X, Проионы М, Остазины S и др.); 2) окрашивающие в теплой красильной ванне при 40—60 °С (активные красители с индексом Т, Левафиксы, Ремазоли, Остазины V); 3) окрашивающие в горячей (>60 °С) красильной ванне (активные красители без индекса, Проионы Н, Цибакроны, Остазины Н).

Существует много вариантов процесса крашения активными красителями целлюлозных волокнистых материалов. Рассмотрим основные наиболее часто применяемые способы.

Периодический способ крашения. Для крашения по периодическому способу пригодны активные красители всех групп. Хотя температура и щелочность красильной ванны выбираются в зависимости от свойств красителя, общая схема технологического процесса одинакова для всех красителей: 1 стадия — крашение в нейтральной среде в присутствии электролита; 2 стадия — фиксация красителя волокном в щелочной среде.

На первой стадии процесса краситель, обладающий сродством к целлюлозе, переходит из раствора в волокно и сорбируется им. Назначение этой стадии крашения состоит в том, чтобы обеспечить максимальный переход красителя из ванны в волокно и добиться равномерного распределения его в волокнистом материале, т. е. создать оптимальные условия для успешного осуществления ковалентной фиксации красящего вещества волокном. Если крашение сразу начать в присутствии щелочного реагента, то основная часть красителя будет находиться в растворе и в результате реакции с водой перейдет в гидролизованную форму. Для снижения потенциального энергетического барьера между анионами активного красителя и отрицательно заряженным целлюлозным волокном и облегчения тем самым перехода красителя в волокно в красильную ванну необходимо вводить нейтральный электролит (хлорид или сульфат натрия).

На второй стадии для обеспечения ковалентной фиксации красителя волокном в красильную ванну вводят щелочной реагент (карбонат натрия, гидроксид натрия). Следует учитывать, что и на этой стадии концентрация электролита играет большую роль, обеспечивая компенсацию отрицательного заряда волокна, появляющегося за счет ионизации в щелочной среде гидроксильных групп целлюлозы, и тем самым облегчая сорбцию дополнительного количества красителя из раствора.

При крашении по периодическому способу волокнистый материал обрабатывают в течение 20—30 мин в ванне, содержа-

щей активный краситель (до 5% от массы материала) и нейтральный электролит (30—50 г/л). Далее в красильную ванну вводят щелочной реагент, например карбонат натрия (1—10 г/л), и продолжают процесс еще в течение 60 мин. После крашения волокнистый материал тщательно промывают. Крашение дихлортриазиновыми красителями ведут при 30—40 °С, в случае менее активных красителей — при 60—80 °С.

Непрерывные способы крашения. Непрерывные способы крашения тканей из целлюлозных волокон активными красителями подразделяются на одно- и двухваннные. При однованном способе ткань пропитывают щелочным раствором красителя, высушивают и подвергают тепловой обработке, в процессе которой происходит ковалентная фиксация красителя волокном. При двухванном способе ткань пропитывают нейтральным раствором красителя, высушивают, пропитывают раствором щелочного реагента и нейтрального электролита, а затем подвергают тепловой обработке.

Поскольку при двухванном способе предусматривается раздельная пропитка волокнистого материала растворами красителя и щелочного реагента, гидролиз красителя сводится к минимуму. В связи с этим расширяются возможности применения активных красителей различных типов, получения окрасок разной интенсивности, широкой гаммы цветов, использования более сильных щелочных реагентов и ускорения тем самым фиксации красителей на волокне.

Тепловая обработка волокнистого материала с целью быстрой фиксации красителя в непрерывных методах крашения может осуществляться в среде насыщенного или перегретого пара, горячего воздуха, обогревом ИК-лучами; продолжительность обработки составляет от 15 с до 3 мин.

Рассмотрим некоторые варианты непрерывного крашения целлюлозных волокнистых материалов активными красителями.

Однованный запарной способ. Чаще всего по этому способу осуществляют крашение тканей в светлые и средние тона с помощью дихлортриазинового красителя, хотя возможно применение и менее реакционноспособных красителей. В зависимости от активности красителя выбирают концентрацию щелочного реагента и даже его тип, а также продолжительность тепловой обработки.

Ткань пропитывают раствором, содержащим краситель, гидрокарбонат натрия (5—20 г/л) и сульфат натрия (20 г/л), высушивают и запаривают (10—15 с для дихлортриазинового красителя, 1—3 мин для медленно фиксирующихся красителей). После крашения ткань промывают холодной и теплой водой, раствором моющего препарата (1—3 г/л) при температуре, близкой к температуре кипения, и вновь горячей водой.

В качестве щелочного реагента при однованном способе крашения используют гидрокарбонат натрия, растворы которо-

го имеют рН 7,5—8,0. При таком значении рН и низкой температуре дихлортриазиновые красители устойчивы к гидролизу. В условиях же запаривания или сушки гидрокарбонат натрия переходит в карбонат и рН среды повышается до 10—11, т. е. создаются условия, необходимые для протекания реакции между красителем и волокном. Для монохлортриазиновых красителей концентрация гидрокарбоната натрия должна составлять не менее 20 г/л; иногда в красильную ванну дополнительно вводят карбонат натрия.

Повышению степени фиксации активных красителей, особенно при их высоких концентрациях в растворе, способствует введение в пропиточный раствор мочевины.

Возможны и другие варианты однованного способа крашения, а именно: пропитка — сушка, пропитка — запаривание. Такие способы обычно используют лишь для высокореакционно-способных красителей.

Двухванный запарной способ. Ткань пропитывают раствором активного красителя, содержащим нейтральный электролит (20 г/л) и мочевины (50 г/л), высушивают и обрабатывают в растворе гидроксида натрия (2—10 г/л для дихлортриазиновых красителей, 10—20 г/л для монохлортриазиновых красителей) и нейтрального электролита (100—150 г/л). Введение электролита во второй пропиточный раствор препятствует десорбции красителя с волокна.

После отжима ткань запаривают (для дихлортриазиновых красителей 15—20 с, для монохлортриазиновых красителей 50—60 с), затем тщательно промывают.

Термофиксационный способ. Этот способ является в настоящее время одним из наиболее распространенных, поскольку обеспечивает высокую степень фиксации красителей на волокне.

Ткань пропитывают раствором, содержащим краситель (20 г/л), щелочной агент (карбонат или гидрокарбонат натрия; 10—20 г/л) и мочевины (100—200 г/л), высушивают и подвергают тепловой обработке при 160—200 °С в среде горячего воздуха или ИК-излучением. В зависимости от реакционной способности красителя и температуры фиксации продолжительность термической обработки составляет от нескольких секунд до 5—6 мин. Окрашенную ткань промывают.

Проведение процесса фиксации в отсутствие влаги сводит к минимуму гидролиз красителя, однако для диффузии красителя с поверхности в глубь волокна необходимо присутствие на волокне вещества, способного в условиях термической обработки играть роль среды для протекания диффузионных процессов. В качестве такого вещества и применяют мочевины. Плаваясь при ~ 132 °С, она создает среду для диффузии красителя. Весьма положительное действие оказывает мочевина и на стадии пропитки текстильного материала красильным раствором.

4.3.2. Крашение белковых и полиамидных волокон

При крашении шерстяного волокна винилсульфоновыми красителями краситель растворяют в горячей воде, затем при 80 °С в раствор вводят фосфат натрия и выдерживают раствор при этой температуре в течение 3—5 мин для перевода красителя в активную форму. Для красителей, не устойчивых к щелочному гидролизу, данную операцию целесообразно проводить при 25—30 °С в течение 20 мин. Далее снижают температуру раствора до 30—40 °С и вводят в него сульфат натрия (10% от массы волокна), 30%-ную уксусную кислоту (7%) и выравниватель (1,5%). Текстильный материал погружают в красильную ванну, в течение 20—30 мин температуру ванны повышают до 100 °С и красят при этой температуре 30—40 мин. После этого волокно промывают и обрабатывают раствором гидрофосфата натрия (2 г/л) в течение 10 мин при 80 °С, а затем вновь тщательно промывают и высушивают.

Крашение полиамидных волокон дисперсными активными красителями обычно начинают в слабокислой ванне, в состав которой входят: краситель, уксусная кислота (2 г/л) и диспергатор (1 г/л). Повышают температуру красильного раствора до 95—100 °С и окрашивают волокнистый материал в течение 30—60 мин. Затем в ванну добавляют 2,5—3 г/л карбоната натрия, в результате чего происходит фиксация красителя волокном. Этот процесс продолжается 60 мин при 95 °С. Окрашенное волокно тщательно промывают и высушивают. Получаемые окраски отличаются высокой равномерностью и устойчивостью к мокрым обработкам и трению.

4.3.3. Печатание тканей из целлюлозных волокон

Активные красители широко применяют в узорчатой расцветке тканей из целлюлозных волокон и вискозного волокна. Они могут быть использованы как в прямой печати (индивидуально или в раппорт с красителями других классов), так и в резервной. Используют два способа прямой печати активными красителями — одностадийный и двухстадийный.

При печатании по одностадийному способу на ткань наносят печатную краску следующего состава (в г на 1 кг печатной краски):

Активный краситель	5—10	Гидрокарбонат натрия	10—15
Мочевина	50—150	Вода умягченная	250—400
		Загустка	До 1 кг

После печатания ткань высушивают и обрабатывают насыщенным водяным паром при 102—105 °С (3—5 мин для дихлортриазиновых красителей и 5—10 мин для менее реакцион-

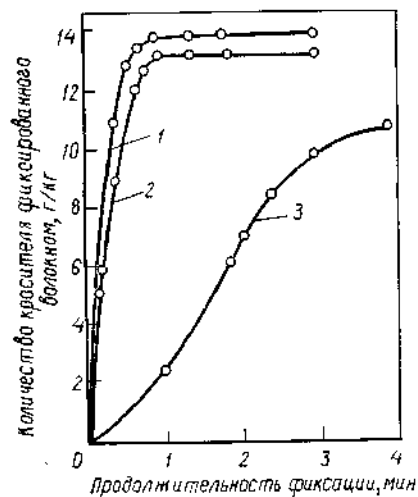


Рис. 22. Зависимость количества фиксированного волокном красителя Активного фиолетового 4К от продолжительности фиксации: 1 — горячим воздухом при 170 °С; 2 — перегретым водяным паром при 170 °С; 3 — насыщенным водяным паром при 100 °С.

носпособных красителей). После обработки в паровом зрельнике ткань промывают холодной и горячей водой (70—80 °С), горячими растворами синтетических моющих средств, вновь горячей и холодной водой.

В качестве загустителей при печатании активными красителями нельзя использовать препараты, вступающие в химическую реакцию с красителем, например препараты, содержащие гидроксигруппы (крахмал, декстрин, трагант, поливиниловый спирт), так как из-за реакции красителя с загустителем снижается степень полезного использования красителя. Кроме того, напечатанные участки ткани приобретают жесткость из-за образования нерастворимой в воде окрашенной пленки загустителя, а устойчивость окрасок к трению и мокрым обработкам снижается. В качестве загустителей используют альгинат натрия, а также карбоксиметилцеллюлозу со степенью замещения первичных гидроксильных групп не ниже 30%. Наличие в их молекулах способных к диссоциации карбоксильных групп, отсутствие первичных гидроксигрупп (более реакционноспособных, чем вторичные гидроксигруппы) затрудняют их взаимодействие с красителем.

Гидрокарбонат натрия в качестве щелочного реагента добавляется с той же целью, что и при крашении активными красителями.

При запарном способе фиксации красителей концентрация мочевины в печатной краске относительно невелика и ее добавляют в основном для увеличения растворимости активных красителей.

Фиксация активных красителей в среде насыщенного пара осложняется их гидролизом. Значительно лучшие результаты при одновременном сокращении длительности тепловой обработки дают высокотемпературные способы фиксации активных красителей. Напечатанную и высушенную ткань обрабатывают либо в среде горячего воздуха (150—170 °С, 3—5 мин), либо в камерах с инфракрасным излучением (10—15 с при температуре на поверхности ткани 180—190 °С), либо в среде перегретого пара (180 °С, 1—2 мин). Эти способы фиксации более эф-

фективны, чем фиксация активных красителей действием насыщенного водяного пара (см. рис. 22).

При высокотемпературных способах фиксации роль среды, в которой осуществляется растворение и диффузия активного красителя из пленки печатной краски в волокно, выполняет расплавленная мочевина, поэтому концентрацию ее в печатной краске повышают до 200 г/кг.

При двухстадийном способе печатания тканей активными красителями на текстильный материал наносят печатную краску, не содержащую щелочной реагент, сушат, пропитывают ткань загущенным раствором щелочного реагента в присутствии электролита и подвергают мокроотжатую ткань (80%-ная остаточная влажность) тепловой обработке. Далее ткань промывают, как и при одностадийной технологии.

Выделение обработки напечатанной ткани щелочным реагентом в отдельную операцию позволяет использовать более сильные щелочные реагенты, а следовательно, ускорять фиксацию красителей на стадии тепловой обработки. Кроме того, исключение щелочного реагента из состава печатной краски обеспечивает ее длительную сохранность, а также возможность хранения напечатанной и высушенной ткани перед зрелением. В состав пропиточного раствора обычно входят гидроксид натрия (50—80 г/л), нейтральный электролит (например, хлорид натрия, 100—150 г/л), небольшое количество загустителя. Нейтральный электролит вводят для предотвращения десорбции красителя с ткани в пропиточную ванну.

Загуститель повышает вязкость раствора и препятствует тем самым размыванию контуров печатного рисунка. К загустителям, применяемым при двухстадийном способе печати, предъявляется ряд специальных требований. В частности, они должны коагулировать под действием реагентов, входящих в пропиточную ванну, образуя эластичную капиллярную пленку, которая способна впитывать раствор щелочного реагента. Образовавшаяся пленка не должна разрушаться при отжиме и под действием высокой температуры. Это предупреждает налипание печатной краски на валы плюсовки и растекание контуров рисунка при тепловой обработке ткани в зрельнике. Таким требованиям удовлетворяют загустки на основе альгината натрия, карбоксиметилцеллюлозы, а также эмульсионные загустки.

На отечественных предприятиях фиксацию красителей при двухстадийном способе печати чаще всего осуществляют в так называемом зрельнике мокрого проявления ЗМП-120. Температура в первой части зрельника 160—180 °С, во второй — температура 110—120 °С. Время пребывания ткани в зрельнике — 30—40 с. Поскольку ткань попадает в зрельник во влажном состоянии, достигается большая яркость и чистота окрасок, равномерное распределение красителя в волокне.

4.4. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ КАТИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ранее в текстильной промышленности широко применяли основные красители, представляющие собой растворимые в воде хлориды, оксалаты или двойные соли ряда органических оснований. К ним относятся некоторые ди- и трифенилметановые красители, моно- и дисазокрасители, полиметиновые, азометиновые, антрахиноновые, фталоцианиновые и другие красители.

Основные красители имеют широкую цветовую гамму, отличаются исключительной яркостью и чистотой оттенков, высокой красящей способностью. Они обладают свойством к волокнам амфотерного и кислотного характера (белковым, полиамидным, полиакрилонитрильным) и окрашивают их непосредственно из водного раствора. К целлюлозным волокнам средством не обладают, но могут окрашивать их после обработки волокнистого материала таниновой протравой, придающей волокну слабокислый характер. Несмотря на ряд положительных свойств основные красители в настоящее время утратили значение для текстильной промышленности из-за низкой устойчивости получаемых окрасок к физико-химическим воздействиям, особенно к свету. Их используют при изготовлении чернил, туши, цветных карандашей, паст для шариковых ручек, в бумажной и полиграфической промышленности, в медицине.

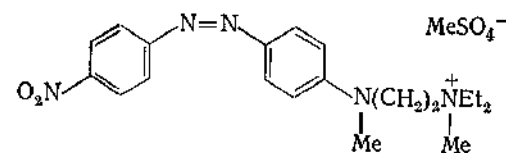
Устойчивость окрасок этими красителями зависит не только от строения красителей, но и от природы окрашиваемого материала. Основные красители, не устойчивые на натуральных волокнах, дают окраски с высокой устойчивостью к мокрым обработкам и удовлетворительной светостойкостью на гидрофобных полиакрилонитрильных волокнах, содержащих кислотные группы.

В результате поисков более светостойких красителей созданы специальные красители для крашения полиакрилонитрильных волокон, которые получили название катионных. Они отличаются яркостью и чистотой цвета, хорошей красящей способностью, высокой светостойкостью окрасок. В современный ассортимент катионных красителей входят отдельные представители трифенилметановых красителей, метиновых и азокрасителей, производные антрахинона и медьфталоцианина.

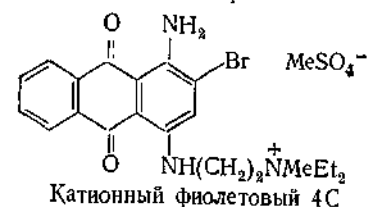
Многие катионные красители представляют собой соли четвертичных аммониевых оснований с общей формулой $ArNR_3^+ X^-$, где R — алкильные или арильные остатки. Положительно заряженный четвертичный атом азота может входить и в состав гетероцикла. В качестве аниона X^- в молекулу красителя обычно входят ионы Cl^- или $CH_3SO_4^-$. Они мало влияют на красящие свойства, но играют важную роль в процессе растворения красителя в воде.

В настоящее время различают три группы катионных красителей.

1. Красители с положительным зарядом, локализованным в боковой цепи. Эти красители по строению сходны с дисперсными красителями, в отличие от которых в их структуру введена боковая цепь, содержащая четвертичную аммониевую группировку. Благодаря этому краситель становится растворимым в воде и приобретает необходимый основной характер. Четвертичные аммониевые соли стабильны в широком диапазоне значений pH. Известны также красители, являющиеся солями сульфония, тиурония и др. В качестве примеров катионных красителей ниже приведены два красителя этой группы — азокраситель и краситель антрахинонового ряда. Окраски красителями этой группы обладают высокой светостойкостью, однако по яркости уступают окраскам красителей других групп.

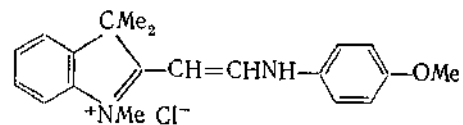


Катионный красный

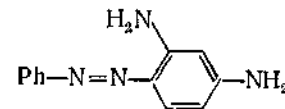


Катионный фиолетовый 4C

2. Красители с положительным зарядом в хромофорной части молекулы. Эти красители дают самые яркие окраски и обладают высокой красящей способностью. Существуют различные типы таких катионных красителей; наиболее ценные из них относятся к группам оксазиновых, цианиновых, полиметиновых и триарилметановых. Аналогичные красители других классов неустойчивы к свету или не обладают стойкостью к гидролизу. Примером красителей этой группы может служить Катионный желтый 43, относящийся к группе гемицианиновых красителей.



Катионный желтый 43



Хризойдин

3. Красители, катион которых образуется при протонировании. Красители этой группы в нейтральной или щелочной среде не содержат положительного заряда и ведут себя подобно дисперсным красителям. Однако в присутствии кислоты, необходимой при крашении полиакрилонитрильных волокон, их молекулы присоединяют протон, приобретая тем самым положи-

тельный заряд, и ведут себя подобно другим катионным красителям. Примером таких красителей может служить Хризондин. От обычных катионных эти красители отличаются тем, что в условиях крашения ведут себя как дисперсные красители. На полиакрилонитрильных волокнах они обеспечивают получение равномерных окрасок.

Катионные красители в настоящее время выпускаются анилинокрасочной промышленностью в основном в виде порошков. Они плохо смачиваются водой и обладают ограниченной растворимостью в водных растворах. При повышенных температурах катионные красители могут осмолиться. Проблема увеличения растворимости катионных красителей, повышения стабильности их растворов при длительном хранении и термостойкости является весьма актуальной, поскольку концентрированные жидкие выпускные формы этих красителей особенно необходимы для крашения свежесформованного полиакрилонитрильного жгута непосредственно на предприятиях, производящих волокно. Этот способ крашения является перспективным, он высокопроизводителен и экономичен.

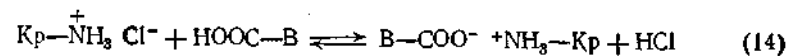
В водных растворах катионные красители диссоциируют с образованием окрашенного катиона и бесцветного аниона. Изменение степени диссоциации красителя является важным фактором регулирования процесса крашения, так как при уменьшении степени диссоциации снижается выбираемость катионных красителей из красильной ванны, а при ее увеличении возникает опасность неровноты окрашивания вследствие очень быстрой выбираемости. С повышением температуры степень диссоциации катионных красителей возрастает и при температурах выше 80—85°C наблюдается быстрый переход их на волокно; понижение pH красильного раствора подавляет диссоциацию красителей и тем самым замедляет выбирание их волокном.

При комнатной температуре ионы и молекулы катионных красителей в растворе ассоциированы, однако в условиях крашения полиакрилонитрильного волокна при 95—98°C они в растворе практически не ассоциированы.

В начальный период крашения при погружении полиакрилонитрильного волокна в раствор катионного красителя происходит адсорбция катионов красителя, обусловленная в основном электростатическим притяжением к отрицательно заряженной поверхности волокна. Образование адсорбированного слоя создает большой концентрационный градиент, способствующий диффузии красителя внутрь волокна. Однако перераспределение катионов красителя из поверхностного слоя внутрь волокнистого материала протекает очень медленно, так как полиакрилонитрильное волокно гидрофобно и практически не набухает в воде. Свободный объем внутри волокна, необходимый для диффузии и фиксации молекул красителя, возникает в результате тепловых колебаний участков макромолекул полимера. У полиакрилонитрильных волокон такая подвижность макромолекул начи-

нает проявляться при 75—80°C; при достижении этой температуры и начинается процесс крашения.

Взаимодействие катионных красителей с полиакрилонитрильными волокнами, содержащими кислотные группы, основано на образовании ионных связей между функциональными группами волокна и окрашенным катионом (уравнение 14).



Сродство ряда катионных красителей к полиакрилонитрильному волокну при 96°C, соответствующее этому механизму взаимодействия, составляет 42—54 кДж/моль. При высокой концентрации красящего вещества в ванне количество поглощенного волокном красителя превышает предел насыщения волокнистого полимера, определяемый числом активных кислотных групп в волокне. В этом случае фиксация красителя волокном осуществляется как путем образования ионных связей, так и за счет действия сил Ван-дер-Ваальса или диполь-дипольного взаимодействия. При этом возрастает и сродство красителя к волокну.

Высокая светостойкость окрасок катионными красителями в значительной мере обусловлена гидрофобным характером полиакрилонитрильного волокна, что ограничивает участие в фотодеструкции красителя молекул воды, необходимой для эффективного протекания этого процесса. Катионные красители обладают меньшей основностью по сравнению с классическими основными красителями. С понижением основности катионов ослабляются ионные связи с функциональными группами волокна и возрастает роль гомеоплярных и диполь-дипольных взаимодействий, которые в меньшей степени ослабляются в процессе инсоляции, что и затрудняет фотохимическую деструкцию красителя.

Прочная связь катионных красителей с волокном и, как следствие, их слабая миграционная способность, неоднородность структуры полиакрилонитрильного волокна, сильная зависимость скорости его крашения от температуры затрудняют получение равномерных окрасок. Для устранения этого недостатка необходимо создать условия для медленного выбирания красителя в процессе крашения. С этой целью рекомендуют медленное повышение температуры крашения в интервале 85—100°C, применение выравнивающих веществ катионо- и анионоактивного характера, введение в ванну нейтрального электролита, поддержание оптимального значения pH красильной ванны.

Действие выравнивателей катионного типа основано на взаимодействии с активными центрами волокна, «блокировании» их, что приводит к замедлению скорости крашения. Аналогичное влияние оказывает и нейтральный электролит. Анионоактивные выравниватели образуют с катионами красителя лабильные комплексные соединения, снижая тем самым концентрацию сво-

бодного красителя, способного адсорбироваться волокном. Образуемые комплексы электронейтральны и не имеют сродства к волокну; при повышении температуры они постепенно распадаются, освобождая катионы красителя. Следует учитывать, что некоторые катионные красители несовместимы с анионоактивными выравнивателями вследствие возможности образования нерастворимых солей и выпадения их в осадок.

Снижение pH красильной ванны также способствует выравниванию окрасок. Поэтому крашение медленновыбирающимися катионными красителями проводят в присутствии уксусной кислоты при pH 4,5—5; крашение быстровыбирающимися — при pH 3—4, добавляя в ванну кроме уксусной серную кислоту.

Полиакрилонитрильные волокна окрашивают катионными красителями чаще всего по периодическому способу. Краситель замешивают в пасту с 30%-ной уксусной кислотой и разбавляют горячей водой (90 °C). Волокно обрабатывают в водной ванне, содержащей уксусную кислоту и выравниватель при 50 °C в течение 10 мин. Далее вводят раствор красителя, устанавливают нужное значение pH и затем нагревают красильную ванну до 85 °C со скоростью 1 °C в минуту. Далее еще более медленно (1 °C за 5 мин) продолжают нагревать красильный раствор до температуры кипения и красят волокно при этой температуре в течение 45—60 мин. После крашения ванну медленно (для сохранения эластических свойств волокна) охлаждают до 70 °C и затем промывают волокно водой.

В настоящее время разработаны и непрерывные способы крашения полиакрилонитрильных волокон, в частности способы, основанные на использовании интенсификаторов процесса, например резорцина и этиленкарбоната, способствующих, с одной стороны, снижению температуры стеклования волокна, а с другой, — диспергированию и растворению красителя. Волокно пропитывают в течение 30 с при 90—95 °C в растворе, содержащем краситель, уксусную кислоту (до pH 4,5), интенсификатор [резорцин (25 г/л) или этиленкарбонат (60 г/л)]. После отжима волокно запаривают при 100—105 °C в течение 1—2 мин, промывают горячей водой (70—80 °C), обрабатывают раствором моющего средства при 70—75 °C, снова промывают горячей (50—60 °C), теплой и холодной водой.

Катионные красители применяют и в печати по тканям из полиакрилонитрильных волокон. Для приготовления печатных красок особенно удобна жидкая выпускная форма красителей, представляющая собой высококонцентрированный раствор красящего вещества в разбавленной уксусной кислоте с добавлением антифриза и поверхностно-активного вещества.

В состав печатной краски кроме красителя и загустки обычно вводят уксусную кислоту, препараты, улучшающие растворение красителя и ускоряющие его фиксацию на волокне (целлоксан, резорцин и др.), вещества, предотвращающие восстановление красителя. Для поддержания необходимой кислотности

печатной краски в процессе печатания, сушки и запаривания в нее вводят небольшое количество нелетучей органической кислоты, например лимонной, винной или молочной. Необходимо учитывать, что избыток кислоты приводит к осаждению некоторых катионных красителей; кроме того, отдельные красители восстанавливаются винной и лимонной кислотами и изменяют оттенок.

Загустители для печати катионными красителями не должны содержать кислотных групп, в составе загусток не должно быть электролитов и щелочей. Обычно используют крахмал и декстрин в смеси с натуральной камедью, трагантом и другими продуктами.

После печатания и сушки фиксацию катионных красителей на волокне чаще всего осуществляют обработкой насыщенным паром при 98—100 °C в течение 45—60 мин. Этот способ дает по сравнению с другими наибольшую яркость и высокую устойчивость окрасок.

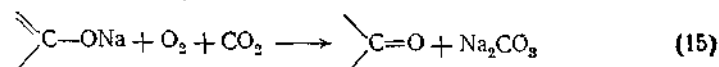
4.5. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Кубовые красители занимают одно из важнейших мест в крашении и печатании текстильных материалов из целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон. Это обусловлено тем, что они обеспечивают получение окрасок широкой гаммы цветов с повышенной устойчивостью ко всем видам физико-химических воздействий. Для крашения белковых волокон кубовые красители применяются весьма ограниченно; интенсивно разрабатываются способы крашения этими красителями тканей из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон.

Кубовые красители представляют собой нерастворимые в воде пигменты, которые переходят в раствор в щелочной среде в присутствии восстановителей при повышенной температуре. К ним относятся индигоидные (Индиго, Тиоиндиго и их производные) и полициклические (антрахиноновые и полициклохиноновые) красители. Особую группу составляют водорастворимые производные кубовых красителей — так называемые кубозоли, представляющие собой натриевые соли кислых сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей.

Характерной особенностью молекул кубовых красителей является наличие в хромофорной системе не менее двух карбонильных (хинонных) групп ($C=O$), которые под действием восстановителя способны превращаться в енольную (гидрохинонную) форму (>C(OH)), практически нерастворимую в воде и получившую название лейкоформы. Поскольку восстановление осуществляют в щелочной среде, гидрохинонная форма красителя переходит в натриевую соль лейкосоединения, ионизация которой и обуславливает переход красителя в раствор.

Натриевые соли лейкосоединений кубовых красителей обладают явно выраженным сродством к целлюлозным волокнам, хорошо выбираются ими из ванны и удерживаются на волокне силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями. При последующем окислении непосредственно на текстильном материале лейкосоединение переходит в исходный нерастворимый кубовый краситель (уравнение 15).



Основными физико-химическими процессами при крашении кубовыми красителями являются: 1) восстановление кубового красителя в щелочной среде и образование растворимой в воде натриевой соли лейкосоединения; 2) адсорбция натриевой соли лейкосоединения поверхностью волокна и диффузия ее в толщу волокнистого материала; 3) окисление лейкосоединения в волокне до исходного кубового красителя.

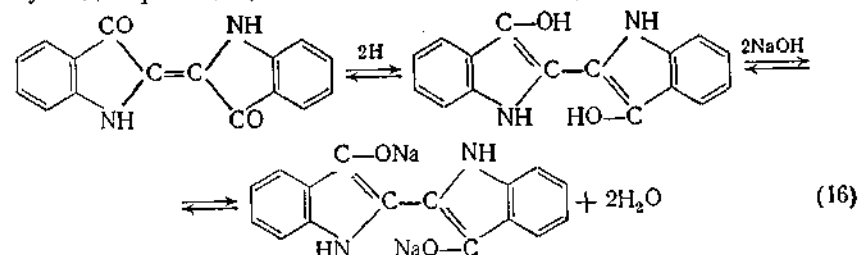
Восстановление кубовых красителей осуществляют в щелочной среде при повышенной температуре. Скорость и полнота восстановления зависят от природы красителя, размера и формы его частиц, от природы восстановителя, температуры процесса, концентрации восстановителя и щелочного реагента. Окислительно-восстановительные свойства кубовых красителей обычно характеризуют значением лейкопотенциала, который определяется химическим строением красителя. Под лейкопотенциалом понимают окислительно-восстановительный потенциал системы исходный краситель — лейкосоединение, при котором начинается окисление восстановленной формы кубового красителя. Значения лейкопотенциалов большинства кубовых красителей в водно-щелочных средах составляют 600—1000 мВ. Чем выше значение лейкопотенциала, тем труднее восстанавливается краситель. Восстановление кубового красителя возможно, если значение восстановительного потенциала применяемого восстановителя превышает значение лейкопотенциала данного красителя.

В процессах крашения для восстановления кубовых красителей чаще всего применяют дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а в процессах печатания — ронгалит (гидроксиметилсульфинат натрия) $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Широкое применение дитионита обусловлено его доступностью и высокой восстановительной способностью в диапазоне температур 25—60°C. Ронгалит наиболее активен при 90—100°C и выше. Восстановительный потенциал дитионита и ронгалита составляет в оптимальных условиях более 1000 мВ, таким образом, они могут восстанавливать все известные кубовые красители.

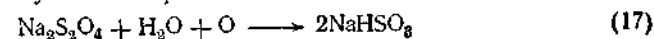
Создание в последние годы новых ускоренных технологических процессов обуславливает необходимость синтеза и применения восстановителей, активных в широком диапазоне температур и устойчивых к действию кислорода воздуха. В настоящее

время в качестве восстановителей используют производные сульфоновых кислот, например ронгаль А $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na}]_3$ и ронгалит Н (гидроксиметилсульфинат кальция) $(\text{HOCH}_2\text{SO}_2)_2\text{Ca}$, боргидриды щелочных металлов (NaBH_4 , KBH_4), диоксид тиомочевины $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{SO}_2$.

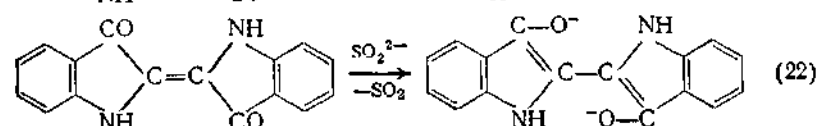
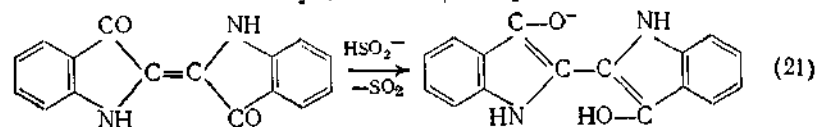
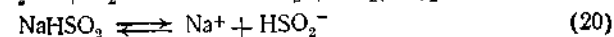
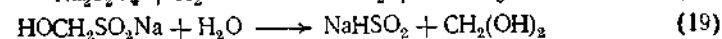
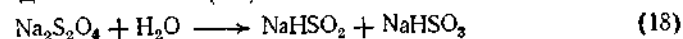
При восстановлении типичного кубового красителя Индиго могут идти реакции, показанные на схеме (16).



Количества восстановителя и гидроксида натрия, необходимых для протекания данных реакций, берут в 2—3-кратном избытке, а иногда и больше, поскольку дитионит натрия, например, частично окисляется кислородом воздуха (уравнение 17). Избыточное количество гидроксида натрия необходимо для нейтрализации образующихся при окислении дитионита кислых солей, а также для предупреждения гидролиза натриевой соли лейкосоединения кубового красителя.

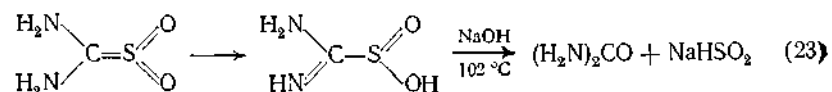


Восстановительное действие дитионита натрия и ронгалита связано не с выделением атомарного водорода, как считали ранее, а с тем, что они разлагаются в водном растворе с образованием аниона HSO_2^- , который непосредственно взаимодействует с красителем в слабощелочной среде (уравнения 18—21). В сильнощелочной среде разложение восстановителей может протекать с выделением иона SO_2^{2-} . Восстановление красителя в этом случае идет по схеме (22).



Восстановительные свойства диоксида тиомочевины основаны на том, что одна из его двух изомерных форм в щелочной

среде переходит в формамидинсульфиновую кислоту, которая в щелочной среде разлагается с выделением сульфоксилата натрия NaHSO_2 (уравнение 23).



Кубовые красители восстанавливают в течение 15—20 мин. При низких температурах восстановление протекает очень медленно и может быть неполным. Однако при высоких температурах возможно «перевосстановление» красителей, т. е. их необратимое разрушение, сопровождающееся образованием тусклых окрасок и непроизводительной потерей красителей. Наиболее склонны к перевосстановлению красители, являющиеся производными антрахинона, а также красители, содержащие в молекуле атомы Cl, Br, I: Кубовые синий О, голубой О, голубой К, ярко-голубой З.

Для предотвращения разрушения красителей необходимо строго выдерживать рекомендованный для каждого красителя температурный режим и концентрации гидроксида натрия и восстановителя. Иногда с целью предупреждения разрушения в раствор красителя вводят стабилизаторы. Для этого могут быть использованы некоторые окислители — нитрит, ди- и триоксохлораты натрия или калия, нитробензол и другие, однако применение их повышает расход восстановителя. Поэтому в качестве стабилизаторов рекомендуются вещества, которые способны связывать восстановитель при комнатной температуре и постепенно высвобождать его при повышении температуры. К таким веществам относятся глюкоза, декстрин, тристаноламин.

Процесс перехода натриевой соли лейкосоединения на волокнистый материал в зависимости от выбранного технологического процесса может протекать либо в две стадии — диффузия лейкосоединения из раствора к поверхности волокна и адсорбция его на активных центрах волокнистого полимера, либо в одну — исключают стадию внешней диффузии и переводят краситель в восстановленную гидрохинонную форму, предварительно нанеся его на волокнистый материал в высокодисперсной форме.

Значения термодинамического сродства лейкосоединений кубовых красителей к целлюлозным волокнам в среднем близки к аналогичным значениям для прямых красителей. Повышенная выбираемость лейкосоединений целлюлозным волокном обусловлена высоким содержанием электролитов в красильных ваннах (гидроксид натрия, дитионит натрия и продукты его окисления, в частности гидросульфит натрия).

Для глубокого прокрашивания волокнистого материала необходимо создать условия для диффузии лейкосоединения с поверхности в глубь волокна. С этой целью окрашиваемый текстильный материал подвергают кратковременному запариванию.

Перевод лейкосоединения на волокне в исходный кубовый краситель осуществляют обработкой ткани раствором окислителя, например пероксида водорода. Лейкосоединения многих кубовых красителей достаточно легко окисляются кислородом воздуха, а также кислородом, содержащимся в холодной проточной воде. Кубовые красители очень прочно удерживаются в волокне вследствие их нерастворимости и действия сил Ван-дер-Ваальса. Текстильные материалы, окрашенные кубовыми красителями, подвергают тщательной промывке и мыловке — обработке раствором мыла или синтетического моющего средства при $\sim 100^\circ\text{C}$. В этих условиях удаляется поверхностно фиксированный краситель, кроме того в результате сложных процессов рекристаллизации и изомеризации красителя окраски становятся более чистыми и яркими, повышается устойчивость окрасок к свету и другим воздействиям.

4.5.1. Крашение целлюлозных волокнистых материалов

Крашение кубовыми красителями можно проводить непрерывными и периодическими способами. Для крашения тканей наиболее широко применяют непрерывные способы — щелочно-восстановительный и суспензионный. Последний включает в себя как крашение из суспензии кубового пигмента, так и крашение из суспензии лейкокислоты — так называемый лейкокислотный способ.

Щелочно-восстановительный способ применяют для получения окрасок светлых тонов и осуществляют в основном по плюсовочно-запарной схеме: ткань пропитывают раствором восстановленного кубового красителя, отжимают, запаривают в атмосфере насыщенного пара без доступа воздуха при 100°C в течение 30—60 с, обрабатывают раствором пероксида водорода (2—3 г/л) и 30%-ной уксусной кислоты (3 г/л) при $40\text{—}50^\circ\text{C}$, промывают холодной и горячей водой, раствором моющего препарата (2 г/л) при $85\text{—}95^\circ\text{C}$ и вновь водой. Для этого способа крашения пригодны красители в любой выпускной форме, но чаще всего их используют в форме обыкновенных порошков.

Практическое осуществление щелочно-восстановительного способа крашения сопряжено с определенными трудностями. Вследствие высокой скорости выбирания лейкосоединений кубовых красителей целлюлозным волокном, обусловленной повышенным содержанием электролитов в красильном растворе, и слабой миграции сорбированных молекул окраски получают неравномерными. Кроме того, склонность молекул лейкосоединений к ассоциации в растворе не позволяет использовать для крашения высококонцентрированные растворы и, следовательно, получать окраски высокой интенсивности. Для повышения ровноты окрасок в красильную ванну обычно вводят выравниватели немоногенного типа (препарат ОС-20, синтаид 10,

словатон О, превоцелл Е-О), катионоактивные (бетаналь П) или анионоактивные (сульфоолен СК, смачиватель НБ, диспергатор НФ).

Суспензионный способ крашения хлопчатобумажных тканей чаще всего осуществляют по плюсовочно-запарному варианту. Ткань пропитывают высокодисперсной суспензией кубового красителя в присутствии смачивателя при 40—50 °С, отжимают и высушивают в воздушной сушилке при температуре не выше 90 °С. После этого ткань обрабатывают щелочным раствором восстановителя при 25—30 °С. Для предотвращения десорбции красителя с волокна в проявительную ванну вводят нейтральный электролит. Далее ткань запаривают в течение 30—60 с, подвергают окислительной обработке и промывают (см. с. 125).

Описанный двухстадийный суспензионный способ крашения дает возможность получения равномерных окрасок любой интенсивности, допускает применение смесей различных кубовых красителей. Нанесение на ткань на первой стадии суспензии невосстановленного кубового красителя, не обладающего сродством к волокну, обеспечивает равномерное распределение красителя на поверхности и в объеме волокнистого материала. Последующее быстрое восстановление красителя в поверхностном слое приводит к возникновению высокого концентрационного градиента, ускоряющего процесс диффузии молекул лейкосоединения красителя из поверхностного слоя в глубь волокна.

При осуществлении суспензионного способа крашения важную роль играет выпускная форма красителя. Отечественная анилинокрасочная промышленность выпускает кубовые красители для суспензионного крашения в виде порошка, гранул или паст с индексом «Д». Они характеризуются, прежде всего, высокой степенью дисперсности (размер основной массы частиц не превышает 2—3 мкм), однородностью частиц, хорошей смачиваемостью, способностью быстро восстанавливаться. Высокая степень дисперсности и однородность дисперсионного состава частиц красителя очень важны и на первой стадии крашения для обеспечения равномерности получаемых окрасок, и на второй стадии, так как скорость процесса восстановления зависит от размера частиц красителя: чем меньше размер частиц, тем выше скорость восстановления. Наличие грубой и неоднородной дисперсии при кратковременном восстановлении красителя на ткани вызывает образование неровной, пятнистой окраски вследствие неполного и неравномерного протекания процесса восстановления.

Кубовые красители в высокодисперсной выпускной форме образуют устойчивые водные суспензии, которые по свойствам близки к коллоидным системам. Содержание красителя в них может быть достаточно высоким и достигает 30—40 г/л. Поэтому суспензионный способ крашения кубовыми красителями позволяет получать окраски практически любой интенсивности.

Суспензионное крашение можно осуществлять и по одностадийному способу. При этом ткань пропитывают раствором, содержащим одновременно суспензию красителя, щелочь и восстанавливающий агент, и запаривают в атмосфере насыщенного пара в течение 30—60 с. Далее следуют окислительная обработка, промывка и сушка.

Основное затруднение при осуществлении данного способа крашения вызывает подбор восстановителя, который, находясь в одной пропиточной ванне с красителем, не должен его восстанавливать, а на стадии запаривания ткани должен действовать быстро и эффективно. В качестве такого восстановителя может быть использован диоксид тиомочевины, щелочные растворы которого, обладая высоким восстановительным потенциалом, довольно устойчивы. Диоксид тиомочевины хорошо совмещается с большинством кубовых красителей в пропиточной ванне при 20—30 °С и быстро их восстанавливает в процессе запаривания. Исключение составляют Кубовые голубой КД, синий ОД и ярко-голубой ЗД, проявляющие склонность к желатинизации при введении в суспензию диоксида тиомочевины.

Для дополнительной инактивации восстановителя на стадии пропитки в красильный раствор рекомендуют вводить 40%-ный формалин (10—15 г/л). Для более быстрого проникновения лейкосоединения кубового красителя в глубь волокна на стадии запаривания хорошие результаты дает введение в пропиточную ванну гидрофильных органических растворителей, в частности триэтаноламина (5—10 г/л).

Лейкокислотный способ крашения является разновидностью двухстадийного суспензионного способа и осуществляется по той же технологической схеме, однако на первой стадии технологического процесса ткань пропитывают не высокодисперсной суспензией исходного кубового красителя, а суспензией его лейкокислоты.

Для получения лейкокислоты кубовый краситель восстанавливают, в раствор добавляют диспергатор НФ и затем медленно, при хорошем перемешивании приливают уксусную кислоту до $\text{pH} \approx 6$.

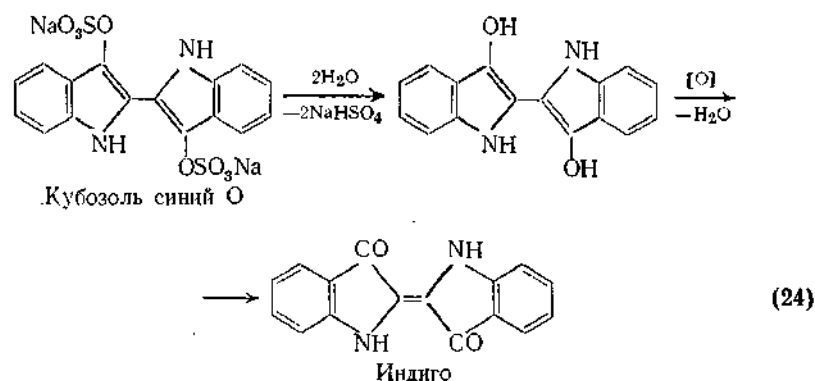
Лейкокислота, сольватированная поверхностно-активными веществами, обладает незначительным сродством к целлюлозе, в результате чего равномерно адсорбируется на поверхности волокна, обеспечивая высокую ровноту окраски. Высокодисперсное состояние лейкокислоты способствует быстрому восстановлению ее в процессе крашения и хорошему прокрашиванию текстильного материала.

К достоинствам лейкокислотного способа крашения следует отнести возможность использования обычных выпускных форм кубовых красителей. Однако в отличие от суспензионного способа при этом можно получать на тканях окраски лишь светлых и средних тонов.

4.5.2. Крашение кубозолями

Кубозоли применяют для крашения тканей из целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон, а также из их смесей с полиэфирными волокнами. Они могут быть использованы в крашении белковых и полиамидных волокон, а также при печатании текстильных материалов. Окраски, получаемые с помощью кубозолей, отличаются яркостью и высокой устойчивостью к различным видам воздействий. Сродство кубозолей к волокнистым материалам ниже, чем у лейкосоединений соответствующих кубовых красителей. Это способствует их равномерному распределению в текстильном материале и образованию окрасок высокой ровноты.

При крашении кубозолями окрашиваемый материал пропитывают водным раствором лейкоэфира, затем проявляют окраску путем перевода кубозоля на волокне в нерастворимую форму кубового красителя, из которого был получен данный кубозоль. Превращение кубозоля в кубовый пигмент осуществляется действием окислителей в кислой среде. Этот процесс протекает в две стадии: 1) гидролиз лейкоэфира в кислой среде до лейкосоединения и 2) окисление полученного лейкосоединения до исходного кубового красителя (схема 24). В настоящее время некоторые исследователи считают, что этот процесс идет по радикально-цепному механизму: возникающие в системе гидроксильные радикалы непосредственно атакуют сульфозфирные группировки кубозоля, превращая его в исходный кубовый краситель.



В зависимости от способа проявления окраски и применяемых реагентов различают следующие способы крашения кубозолями: нитритный, бихроматный, железокупоросный и запарной.

Преимущественно применяют нитритный способ, который сравнительно прост и обеспечивает получение хорошо воспроизводимых, ярких и равномерных окрасок. При крашении по это-

му способу ткань пропитывают при 60—70°C раствором, содержащим (в г/л):

Кубозоль	0,25—0,5	Нитрит натрия	5—10
Смачиватель НБ	0,5—1,0	Загустка трагант-ная	25—50
Карбонат натрия	0,5—1,0		

При крашении тяжелых тканей температуру пропиточного раствора повышают до 80—85°C.

После пропитки мокростатная или высушенная ткань поступает в проявительную ванну, содержащую 15—20 мл/л серной кислоты (d 1840 кг/м³), где обрабатывается в течение 2—3 с при 50—70°C. Далее ткань выдерживают на воздухе 10—20 с для завершения окисления, промывают, нейтрализуют остатки кислоты теплым раствором карбоната натрия (10—20 г/л), обрабатывают при ~100°C раствором моющего препарата и промывают горячей и холодной водой.

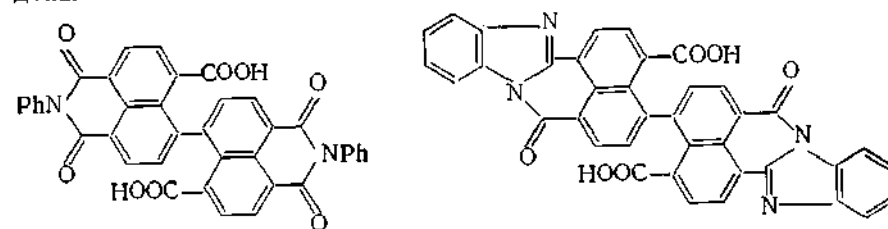
При крашении кубозолями необходимо учитывать, что в кислой среде они очень неустойчивы и быстро окисляются. Поэтому для повышения стабильности пропиточных растворов в них вводят небольшое количество соды. Чувствительны кубозоли и к действию света, в связи с чем следует избегать прямого попадания солнечных лучей как на растворы лейкоэфиров кубовых красителей, так и на пропитанную ими ткань до полного проявления окраски.

Для повышения выбираемости кубозолей волокном в ванну иногда вводят нейтральный электролит; добавка загустителя способствует получению более равномерной окраски.

В ограниченном количестве кубозоли применяют для крашения полиэфирных, полиамидных и белковых волокон.

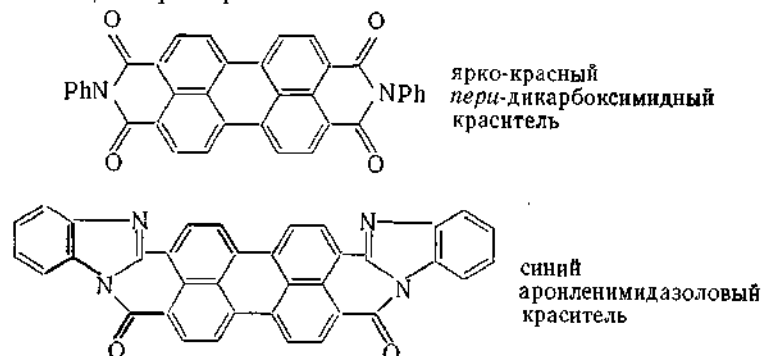
4.5.3. Крашение с помощью кубогенов

Кубогены, представляющие собой промежуточные продукты для синтеза на волокне кубовых красителей, получают при взаимодействии 1,1'-бинафтилгексакарбоновой-4,4',5,5',8,8' кислоты или ее диангида с первичными аминами (алифатическими, ароматическими, гетероциклическими) или с ароматическими орто- или *пери*-диаминными. Формулы двух типичных кубогенов приведены ниже.



При крашении с помощью кубогенов ткань пропитывают кубогеном в щелочной среде в присутствии восстановителя (ди-

тионит натрия или ронгалит) при 80—85°C, после чего следует окислительная обработка кислородом воздуха или пероксидом водорода. В ходе окислительно-восстановительных процессов от молекулы кубогена отщепляются две молекулы CO_2 и образуется периленовое ядро; реакция, по-видимому, протекает по радикальному механизму. В результате на волокне образуются периноновые *пери-дикарбоксимидные* или *аронленимидазоловые* красители, например:



Кубогены могут быть использованы и для печатания текстильных материалов.

4.5.4. Печатание кубовыми красителями

Кубовые красители широко применяют как в прямой печати по тканям из целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон, так и при воспроизведении расцветок методом вытравной печати. Существуют три способа прямой печати кубовыми красителями: одностадийные — щелочно-восстановительный и ронгалитно-поташный — и двухстадийный. Приготовление печатной краски и технология печатания по каждому из этих способов определяют применяемой выпускной формой кубового красителя.

Использование кубовых красителей в виде обыкновенного порошка возможно лишь по щелочно-восстановительному способу с предварительным восстановлением красителя на стадии приготовления печатной краски. Краситель затирают с глицерином, добавляют щелочь, поташ K_2CO_3 , загустку, нагревают полученную массу до 50—60°C, добавляют дитионит натрия и выдерживают при помешивании 20—40 мин до полного восстановления кубового красителя. После охлаждения до комнатной температуры в печатную краску вводят ронгалит с загусткой в соотношении 1:1. Ткань печатают полученным составом, высушивают, обрабатывают в восстановительном зрельнике в среде насыщенного водяного пара при 103—105°C в течение 8—10 мин. Далее для перевода лейкосоединения на волокне в форму пигмента ткань обрабатывают раствором пероксида водорода и уксусной кислоты или просто холодной водой, после чего

промывают водой, раствором моющего препарата при температуре, близкой к кипению, и вновь водой.

В процессе печатания и сушки ткани большая часть красителя переходит из формы водорастворимого лейкосоединения в форму нерастворимого пигмента в результате окисления кислородом воздуха. Под действием находящегося в печатной краске ронгалита при обработке ткани в зрельнике в среде насыщенного водяного пара вновь происходит восстановление кубового красителя до лейкосоединения и диффузия последнего из слоя печатной краски внутрь волокна. Существенный недостаток данного способа печатания — удвоенный расход восстановителя (дитионит для предварительного восстановления красителя и ронгалит для повторного его восстановления в паровом зрельнике).

Печатание по ронгалитно-поташному способу возможно только при использовании специальных высокодисперсных выпускных форм кубовых красителей, в частности паст для печати с индексом «П». В состав паст кроме красителя (15—20%) входят диспергаторы, растворители, антифризы, гигроскопические и гидротропные вещества, катализаторы восстановления и фиксации красителя, антисептики и электролиты. Эти добавки сообщают пастам необходимые свойства — высокую дисперсность, устойчивость, легкость восстановления, а образующимся при восстановлении лейкосоединениям — повышенную растворимость и диффузионную способность, что и обеспечивает высокие колористические показатели и устойчивость окраски.

При приготовлении печатной краски пасту красителя замешивают с глицерином и последовательно добавляют загустку, поташ (карбонат калия), и ронгалит с загусткой (1:1). Паста красителя хорошо распределяется в загустке, а сам кубовый краситель быстро восстанавливается и легко фиксируется на ткани при пропускании ее через восстановительный зрельник. Примерный рецепт печатной краски (г/кг):

Кубовый ярко-оранжевый П	120	Ронгалит с загусткой (1:1)	200
Глицерин	80	Загустка	До 1 кг
Карбонат калия с водой (1:1)	240		

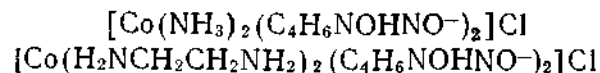
Напечатанную ткань после сушки обрабатывают насыщенным водяным паром в восстановительном зрельнике при 102—105°C в течение 8—10 мин, затем направляют на окислительную обработку и промывку.

Ронгалитно-поташный способ печатания кубовыми красителями применяют и для узорчатой расцветки тканей из натурального шелка, но в этом случае в качестве щелочного агента вместо поташа применяют карбонат натрия (кальцинированную соду).

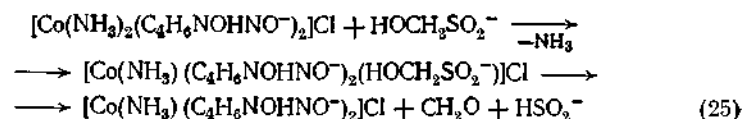
Общим недостатком, присущим одностадийным способам печатания кубовыми красителями, является разложение некото-

рой части ронгалита в процессе сушки напечатанной ткани, что уменьшает полезное использование кубового красителя и приводит к уменьшению интенсивности окраски. При этом ухудшается и ровнота окраски.

В настоящее время предложены ускоренные способы фиксации кубовых красителей в процессе печатания, основанные на введении в печатную краску катализаторов [хлорида бис(диметилглиоксимато)диамминкобальта(III) и хлорида бис(диметилглиоксимато)бис(этилендиамина)кобальта(III)]:



Каталитическое действие комплексных соединений кобальта объясняется ускорением в присутствии катализаторов реакции расщепления ронгалита, приводящей к выделению иона HSO_2^- . При введении катализатора в печатную краску, содержащую водный раствор ронгалита, в условиях запаривания происходит восстановление Co^{III} до Co^{II} , сопровождающееся ослаблением связи $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}$, что обуславливает возможность обмена лиганда NH_3 на $\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$. Образующееся в результате реакции новое комплексное соединение менее стабильно, чем исходный катализатор и разлагается с выделением иона HSO_2^- , который расходуется на восстановление кубового красителя (схема 25).



Указанные катализаторы могут применяться и в традиционных способах печатания кубовыми красителями, но наиболее эффективно их использование при следующем построении технологического процесса. Ткань после нанесения на нее печатного рисунка без высушивания обрабатывают в среде перегретого пара при 110—130 °C в течение 15—20 с. Окислительную обработку и промывку ткани проводят по обычному режиму.

Одним из прогрессивных способов печатания кубовыми красителями является двухстадийный способ, который так же, как и ронгалитно-поташный, предусматривает применение кубовых красителей в виде высокодисперсных паст. При двухстадийном способе печатания на ткань вначале наносят печатную краску, содержащую только краситель, загуститель и воду. Далее высушенную ткань непосредственно перед обработкой в зрельнике пропитывают на плюсовке щелочно-восстановительным раствором следующего состава (г/л):

Дитионит натрия, 50	Карбонат натрия 25
технический	Вода умягченная До 1 л
Гидроксид натрия, 35	
100%-ный	

После пропитки ткань с содержанием влаги около 80% поступает в зрельник мокрого проявления, в котором поддерживается температура 140—180 °C путем обогрева паром и ИК-излучателями. Это позволяет сократить время фиксации кубовых красителей до 12—25 с и поддерживать скорость движения ткани в аппарате до 100 м/мин. Степень фиксации кубовых красителей на ткани в указанных условиях достигает 90—95%. Поскольку все процессы на волокнистом материале протекают при достаточном количестве влаги, достигается более высокая яркость, насыщенность и прочность узорчатой расцветки.

При двухстадийном способе печатания особые требования предъявляются к загустителю печатной краски, который должен обеспечивать получение четких контуров рисунка и отсутствие растечки при пропитке ткани щелочно-восстановительным раствором и обработке в зрельнике. Рекомендуют использовать смесь загустителя, который способен коагулировать под влиянием щелочи и электролитов, содержащихся в проявительной ванне, и загустителя, не коагулирующего в этих условиях. Хорошие результаты дает использование крахмально-полиакриламидной, крахмально-альгинатной загусток и некоторых других.

Кубовые красители широко используют для получения цветной вытравки по тканям, окрашенным прямыми и нерастворимыми гидроксиназокрасителями (см. с. 147). Вытравная печать по фону, окрашенному кубовыми красителями, практически не применяется, так как только некоторые тиноиндигоидные красители способны вытравляться, причем только в том случае, когда ткань окрашена в светлые тона. Единственным исключением является Индиго, который хорошо вытравляется и может быть использован для получения белой вытравки. В этом случае по ткани, окрашенной Индиго, печатают краской следующего состава (в г/кг):

Ронгалит	300	Солюционная соль	30
Лейкотроп В	120	Вода	150
Оксид цинка	150	Загустка крах-	До 1 кг
(1:1, с водой)		мально-траганная	
Гидроксид натрия, 50			
32,5%-ный, мл			

Напечатанную и высушенную ткань запаривают в восстановительном зрельнике при 102—104 °C в течение 3—5 мин. Образующееся в этих условиях Лейкоиндиго легко окисляется в исходный пигмент. Чтобы избежать этого, в состав печатной краски вводят лейкотроп В. Лейкоиндиго образует с лейкотропом В соединение, растворимое в щелочной среде и легко удаляемое с волокна. Выделяющаяся при этом кислота связывается оксидом цинка. Солюционная соль (смесь натриевых солей сульфаниловой, моно- и дибензилсульфаниловых кислот) применяется в качестве диспергатора. Ткань промывают теплой водой для удаления избытка ронгалита и лейкотропа В, затем горячим

щелочным раствором для удаления продукта взаимодействия Лейкоиндиго с лейкотропом В и снова теплой и холодной водой. В качестве щелочного агента при промывке может быть использован силикат натрия (5 г/л) или гидроксид натрия (32,5%-ный, 10 мл/л).

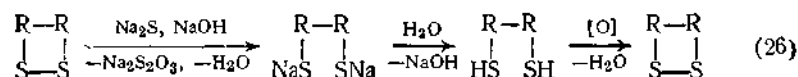
Резервный способ образования узоров по фоновым окраскам кубовыми красителями в принципе возможен, но в настоящее время утратил свое значение.

4.6. КРАШЕНИЕ СЕРНИСТЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В отличие от красителей других классов сернистые красители, весьма трудно классифицировать, так как химическое строение многих из них неизвестно. Однако установлено, что большинство сернистых красителей содержат серу в форме дисульфидных групп $-S-S-$. Сера может входить также в состав хромофора, полисульфидных цепочек, находиться в виде сульфоксидных группировок $-SO-$, а также содержаться в форме коллоидной дисперсии в пасте технических красителей.

Отечественный ассортимент включает 19 марок сернистых красителей. По колористическим свойствам они уступают красителям всех других классов: не дают ярких чистых окрасок и полной гаммы цветов (отсутствуют красные и алые), имеют низкую красящую способность, что вызывает большой расход красителя. Однако вследствие дешевизны сернистые красители находят достаточно широкое применение для крашения текстильных материалов из целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон, главным образом технических тканей и тканей для спецодежды.

Сернистые красители нерастворимы в воде. Для осуществления процесса крашения их, как и кубовые красители, переводят в водорастворимые натриевые соли лейкосоединений путем восстановления в щелочной среде. В виде таких солей они обладают сродством к целлюлозе, выбираются из ванны и, окисляясь на волокне кислородом воздуха или с помощью окислителей, переходят в исходную нерастворимую форму, образуя окраски удовлетворительной устойчивости.



Сернистые красители восстанавливаются значительно легче, чем кубовые, поэтому для их восстановления обычно используют такой относительно слабый восстановитель, как сульфид натрия, который обладает и свойствами щелочного агента. При действии сульфида натрия в щелочной среде сернистые красители восстанавливаются, образуя натриевые соли лейкосоединений, которые легко гидролизуются. Образующиеся при этом

меркаптогруппы могут окисляться кислородом воздуха или слабыми окислителями, в результате чего на волокне образуется исходный краситель (уравнение 26).

Сернистыми красителями окрашивают хлопок, хлопчатобумажную пряжу и ткани. Оптимальное содержание сульфида натрия в красильном растворе составляет 50—100% от массы красителя. В красильную ванну вводят гидроксид натрия, что улучшает растворение лейкокрасителя и повышает стабильность его раствора. При периодических способах крашения для повышения выбираемости лейкосоединения волокном рекомендуется вводить в раствор нейтральные электролиты (до 10 г/л). Повышению скорости крашения, улучшению прокрашивания волокон способствует добавление в красильную ванну смачивателей (1—4 г/л), а также гидрофильных органических веществ, например триэтаноламина. Наличие в ванне 10—20 г/л триэтаноламина увеличивает окрашиваемость волокна на 25—30%, повышает равномерность окрасок и их устойчивость к мокрым обработкам.

В процессе непрерывно-поточного крашения хлопчатобумажную ткань пропитывают раствором, содержащим (в г/л):

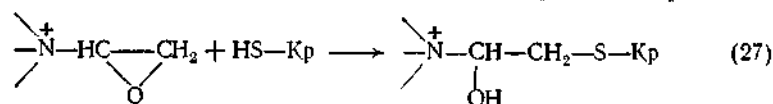
Сернистый краситель	100—120	Гидроксид натрия, 100%-ный	10—20
Сульфид натрия	50—100	Хлорид натрия	5
		Триэтаноламин	10

Температура пропитки 45—50 или 90—95 °С в зависимости от применяемого красителя. После отжима ткань запаривают в течение 40—50 с при 101—102 °С. Окисление лейкосоединений сернистых красителей на волокне проводят раствором, содержащим 0,5—2 г/л 30%-ного пероксида водорода и 1—2 г/л 30%-ной уксусной кислоты при 30—40 °С. Далее промывают ткань холодной и теплой водой, обрабатывают горячим раствором моющего препарата (70—80 °С) и вновь промывают горячей водой.

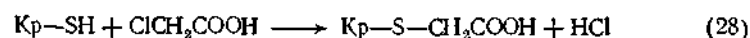
Для повышения устойчивости окрасок, полученных с помощью сернистых красителей, используют те же закрепители, что и при крашении прямыми красителями, — препараты ДЦУ, ДЦМ и Устойчивый-2. Закрепление окраски проводят в ванне, содержащей 30—40 г/л закрепителя и 3—5 г/л 30%-ной уксусной кислоты, при 70—80 °С. После закрепления промывка не требуется.

В настоящее время предложены новые способы повышения устойчивости окрасок, основанные на способности сернистых красителей образовывать тиоэфиры. Окрашенную ткань после промывки обрабатывают в щелочной среде при $pH \approx 9$ и температуре $>60^\circ C$ специальными закрепителями — катионоактивными конденсационными смолами. Закрепитель взаимодействует с красителем на волокне, в результате чего сернистый краситель становится нерастворимым (уравнение 27), а устойчи-

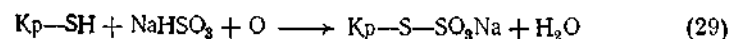
вость окрасок к мыльно-содовым обработкам резко возрастает.



Как в нашей стране, так и за рубежом выпускают водорастворимые сернистые красители — тиозоли. Существуют два основных способа получения тиозолей. Первый способ состоит в обработке лейкосоединений сернистых красителей монохлоруксусной кислотой (уравнение 28). Наличие в молекуле красителя остатка тиогликолевой кислоты и придает растворимость в воде.



По второму способу сернистые красители или их лейкосоединения обрабатывают гидросульфитом или сульфитом натрия или их смесями при нагревании (уравнение 29).

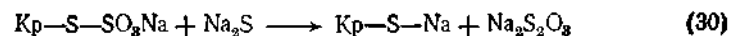


Гидросульфитные производные сернистых красителей носят название Тиозоли Бс (Бс — от старого названия NaHSO_3 — бисульфит натрия). Тиозоли применяют в основном для крашения вискозного волокна в массе, однако они могут быть использованы и в текстильной промышленности для крашения хлопчатобумажных тканей и пряжи. Пряжа высокой крутки и плотные ткани прокрашиваются тиозолями лучше, чем обычными сернистыми красителями, которые в значительной степени остаются на поверхности волокнистого материала из-за высокого сродства натриевых солей лейкосоединений к целлюлозе. Группы кислотного характера, входящие в состав тиозолей, снижают их сродство к целлюлозе, благодаря чему водорастворимые сернистые красители легче проникают в глубь волокна, обеспечивая более высокую устойчивость окрасок к трению.

При непрерывном способе крашения тиозолями Бс ткань пропитывают при 30—40 °С раствором следующего состава (в г/л):

Тиозоль Бс	60—100	Сульфид натрия	30—75
Диспергатор НФ	1—3	Хлорид натрия	До 10
Смачиватель НБ	2—8		

После пропитки ткань запаривают в течение 75 с при 102—105 °С. В этих условиях сульфид натрия расщепляет тиосульфокислоту (уравнение 30). Образующееся лейкосоединение при окислении на волокне переходит в исходную нерастворимую форму сернистого красителя. Окрашенную ткань тщательно промывают.



4.7. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ НА ВОЛОКНЕ

Этот способ имеет ряд преимуществ перед использованием готовых красящих веществ. Пигментообразующие компоненты, как правило, имеют простое строение и обладают низким сродством к волокну, что обеспечивает их высокую диффузионную способность. Малая молекулярная масса этих продуктов становится заметным преимуществом при крашении синтетических волокон, из-за плотной структуры которых затруднена диффузия красителей с большим размером молекул. Синтезируемые на волокне окрашенные соединения должны иметь очень малую растворимость в воде, в результате чего получаемые окраски отличаются высокой устойчивостью к мокрым обработкам. Преимуществом этого способа является возможность получения на тканях окрасок широкой гаммы цветов, в том числе сложных глубоких оттенков. Кроме того, совмещение в едином технологическом цикле синтеза красящих веществ и процесса крашения имеет и ряд экономических преимуществ, поскольку в значительной мере сокращаются или полностью исключаются многие стадии промышленного изготовления красителей (фильтрация, промывка, размол, установка на тип).

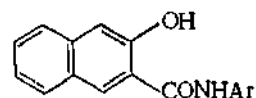
Путем синтеза непосредственно на волокне получают нерастворимые гидроксизокрасители, Анилиновый черный (черный анилин), пигменты аронленбензимидазольного и фталоцианинового рядов.

4.7.1. Образование на тканях нерастворимых гидроксизокрасителей

Нерастворимые гидроксизокрасители широко применяют при крашении и печатании целлюлозных и гидратцеллюлозных волокнистых материалов, реже — для белковых и синтетических волокон. Окраски, получаемые с помощью этих красителей, отличаются яркостью и многообразием оттенков, хорошей устойчивостью к различным видам воздействий.

Для получения на волокнистом материале нерастворимых гидроксизокрасителей текстильный материал пропитывают щелочным раствором азосоставляющей, а затем пропускают через раствор диазосоставляющей; при этом в результате реакции азосочетания в волокне образуется нерастворимый азокраситель.

В качестве азосоставляющих в настоящее время применяют азотолы, в качестве диазосоставляющих — диазоли. Азотолы в большинстве случаев представляют собой арилиды 3-гидрокси-нафталинкарбоновой-2 кислоты (например, азотолы А, ПА и АНФ).

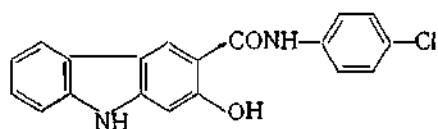


Ar	Название азотола
Ph	Азотол А
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-n$	Азотол ПА
Нафтил-1	Азотол АНФ

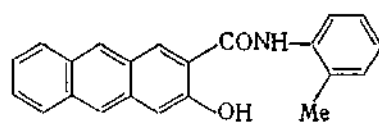
Сочетание с азотолами — производными 3-гидрокси-нафталин-карбоновой-2 кислоты происходит в орто-положение к гидроксигруппе. Это открывает возможность упрочнения окрасок путем обработки солями металлов, поскольку гидроксизакрасители способны к комплексообразованию. При использовании таких азотолов можно получать окраски оранжевого, алого, красного, бордо, фиолетового и синего цветов.

Для получения желтых, зеленых, коричневых и черных окрасок используют азотолы на основе других гидроксикарбоновых кислот, а также β -кетокислот. В частности, для получения коричневых окрасок применяют арилыды 2-гидроксикарбазолкарбоновой-3 кислоты (например, Азотол К), черных — арилыды гидроксикарбазолкарбоновой кислоты (Азотол Ч), зеленых — арилыды 2-гидроксиантраценкарбоновой-3 кислоты (Азотол З).

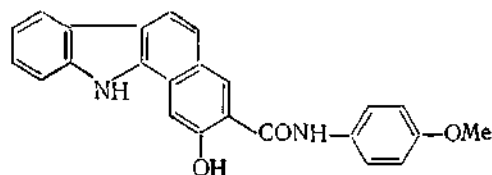
В качестве азотолов для получения желтых окрасок используют производные ацетогуксусной и бензоилуксусной кислот, например Азотол 2Ж [в отличие от других азотолов в этом случае сочетание идет не в ядро, а по активной метиленовой группе (отмечена звездочкой)].



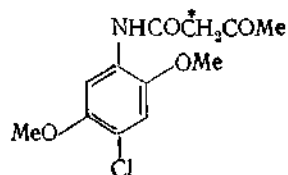
Азотол К



Азотол З

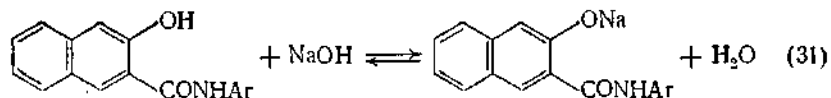


Азотол Ч



Азотол 2Ж

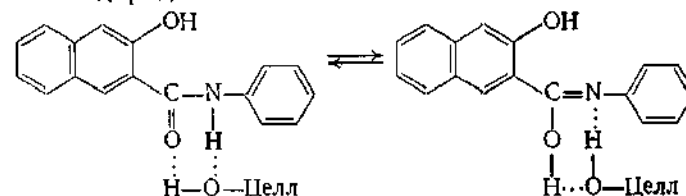
Азотолы нерастворимы в воде и переходят в раствор только в присутствии гидроксида натрия в виде так называемых азотолатов (уравнение 31).



Азотолы легко гидролизуются до азотолов, выпадающих в осадок. Для получения стабильных растворов азосоставляющих при их растворении обычно берут избыток гидроксида натрия (3—8 моль на 1 моль азотола); следует применять смягченную воду, так как при растворении в жесткой воде значительная часть азотолов теряется, так как присутствующие соли кальция, магния, железа образуют нерастворимые в воде азотолы этих металлов.

Растворы азотолатов чаще всего готовят следующим образом. Порошок азотола тщательно затирают с диспергирующим веществом и гидроксидом натрия, а затем в полученную пасту вводят смягченную горячую воду (50—60°C). В качестве диспергаторов и защитных коллоидов, повышающих стабильность растворов азотолов, применяют ализариновое масло, стабитол НО, диспергатор НФ, алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты.

Азотолы натрия обладают сродством к целлюлозе и избирательно поглощаются волокном подобно прямым красителям. Проявлению сродства азотолов к целлюлозе способствует наличие в их молекулах амидной группы, которая участвует в образовании водородных связей с волокном.

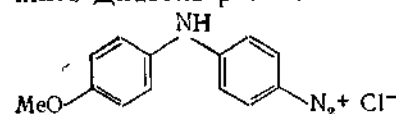


Кроме водородных связей, между азотолом и целлюлозным волокном действуют силы Ван-дер-Ваальса. По сродству к целлюлозе азотолы располагаются в ряд: $OT > MHA > A > PA > OA$. Однако по выбираемости волокном из щелочных растворов азосоставляющие располагаются следующим образом: $A \approx OT < OA < PA < MHA \approx O < ANF < K < Ч < XA$.

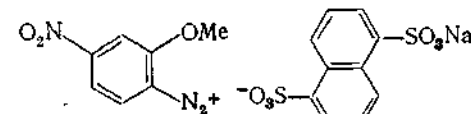
Окраски, образуемые с помощью Азотола А, менее устойчивы к свету и мокрому обрабаткам, чем окраски другими азотолами, и легче удаляются с ткани в процессе промывки.

Поглощение азотолатов целлюлозным волокном зависит от температуры, концентрации электролитов и поверхностно-активных веществ. Введение в ванну электролитов увеличивает выбираемость азотолатов, однако на практике хлорид натрия добавляют лишь при периодических способах крашения. Присутствие диспергаторов в растворе облегчает адсорбцию азотолатов волокном.

Применяемые в настоящее время диазоли — активные стойкие диазопрепараты — представляют собой соли диазония с различными компенсирующими анионами или двойные соли диазония с солями тяжелых металлов. Иногда в качестве диазолей используют хлориды и сульфаты диазония, например в случае диазосоединений ряда дифениламина (Диазоль синий О). В ряде диазолей компенсирующими анионами являются анионы ароматических сульфокислот. Примером таких диазолей может служить Диазоль розовый О.

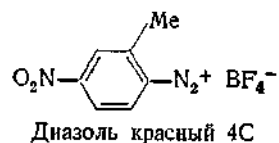
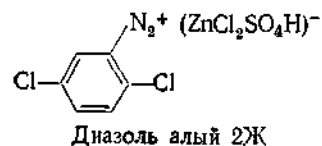


Диазоль синий О



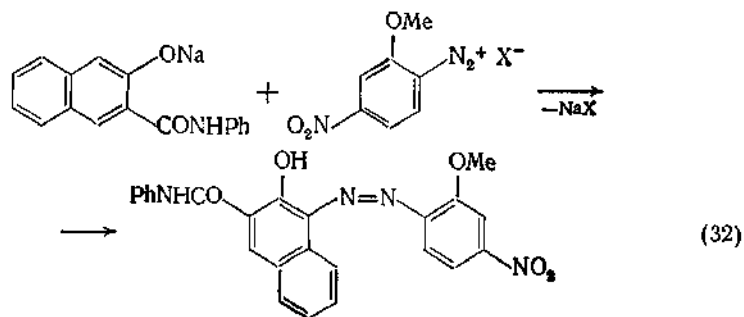
Диазоль розовый О

Наибольшее применение находят двойные соли хлоридов или сульфатов диазония с солями металлов, в частности с хлоридом цинка. Такое строение имеет, например, Диазоль алый 2Ж. Такие соли обладают хорошей устойчивостью и лучше других диазоль растворяются в воде. В качестве диазоль используют также фторбораты диазониев; примером может служить Диазоль красный 4С.



При работе с диазольми следует учитывать, что они, как и другие диазосоединения, в сухом состоянии взрывоопасны (особенно при повышенных температурах).

Независимо от различий в химическом строении диазоль способ применения их одинаков: для сочетания с азосоставляющей диазоль достаточно растворить в воде и создать оптимальное значение pH среды. Выделяющийся в результате электролитической диссоциации катион диазония не обладает сродством к целлюлозе, но довольно легко вступает в реакцию азосочетания с азотолем натрия (уравнение 32), ранее фиксированным на волокне, что позволяет получать на текстильном материале прочно удерживающийся азопигмент.

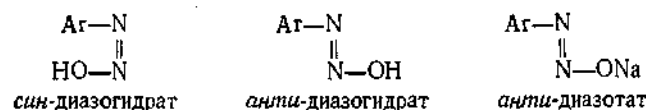


Реакцию азосочетания обычно проводят при пониженных температурах (от 0 до 25—30°C). Образование азопигмента на волокне чаще всего проходит с большой скоростью, которая, однако, зависит от природы используемых азо- и диазокомпонентов и pH среды.

Выпускаемые отечественной промышленностью диазоль по скорости сочетания подразделяются на четыре группы. К диазосоставляющим с наиболее высокой скоростью сочетания относятся диазоль оранжевые, алые, красные, розовые, бордо; самой малой скоростью сочетания характеризуются диазоль синие, фиолетовые, черные. Из азосоставляющих к числу медлен-

но сочетающихся относятся азотолы, дающие окраски желтых, коричневых и черных цветов. Для большинства азотолов и диазоль реакция азосочетания на волокне заканчивается в течение 1—2 мин. Для медленно сочетающихся диазосоединений реакция проходит в течение 2 мин и более. Кратковременная обработка ткани в запарной камере повышает выход пигмента на волокне.

Азосочетание возможно при pH 6—11. При pH < 6 происходит переход азотолата на ткани в неактивное состояние; при pH > 11 в растворе вместо активного диазосоединения в виде катиона диазония AgN_2^+ или *син*-диазогидрата могут появиться соответствующие неактивные формы — *анти*-диазогидрат и *анти*-диазотат.



Для каждой группы диазоль определены оптимальные значения pH среды сочетания. Эти значения сдвинуты в кислую область для высокоактивных диазосоставляющих и в слабощелочную — для малоактивных диазосоединений (Диазоль синий О и черный С).

Для создания оптимальной среды сочетания имеющуюся в растворе диазоль минеральную кислоту непосредственно перед его употреблением нейтрализуют ацетатом натрия. Далее в раствор вводят небольшое количество слабой органической кислоты, чаще всего уксусной, которая необходима для нейтрализации щелочи, вносимой в диазоль азотолитованной тканью. Избыток органической кислоты должен составлять 1,5—2 моль на 1 моль диазоль. В это количество входит и та уксусная кислота, которая образуется при нейтрализации минеральной кислоты ацетатом натрия.

Для создания оптимальных условий сочетания диазоль, которые вступают в реакцию с азосоставляющими в щелочной среде (например, Диазоль синий О), рекомендуют использовать аммиачный или фосфатный буфер. Первый состоит из NH_4Cl (2—5 г/л) и NH_4OH (3 г/л), второй — из Na_2HPO_4 (10—20 г/л) и 30%-ной уксусной кислоты (0,5—1 г/л).

Для повышения интенсивности окраски за счет более полного протекания реакции азосочетания в раствор диазоль добавляют смачиватели (1—3 г/л), предварительно растворенные в воде при 20°C.

Крашение тканей из целлюлозных волокон. Крашение хлопчатобумажных и вискозных штапельных тканей путем образования на волокне нерастворимых гидроксизокрасителей осуществляют непрерывным способом. Необходимо выдерживать точные соотношения концентраций азотолы и диазоль с учетом степени отжима ткани после азотолитования и пропитки диазоль раствором.

Технологический процесс строится следующим образом.

1. Пропитка ткани щелочным раствором азотола при 60—70 °С с последующим отжимом до 65—70%. В состав раствора азосоставляющей, например, при крашении в цвета бордо или оранжевый входят (в г/л):

Азотол А	17
Гидроксид натрия, 32,5%-ный	22,7
Стабитол НО	10

2. Сушка ткани или ее подсушка до содержания влаги 25—30% с последующим охлаждением в воздушном зрельнике.

3. Пропитка ткани раствором диазоля при 20 °С и отжим (85—90%). В состав раствора диазосоставляющей при крашении в цвета бордо (I) и оранжевый (II) входят (в г/л):

	I	II
Диазоль розовый О, 20%-ный	52	—
Диазоль оранжевый О, 20%-ный	—	40
Ацетат натрия	До нейтральной реакции по бумаге конго	—
Уксусная кислота, 50%- ная	5,0	—
Уксусная кислота, 80%- ная	—	5,0
Смачиватель	0,2	0,2

4. Пропускание ткани через воздушный зрельник или кратковременная обработка в запарной камере.

5. Промывка ткани водой (20 °С), раствором моющего препарата (1—2 г/л) при 70—80 °С, горячей водой (70 °С).

6. Сушка окрашенной ткани.

Тщательная промывка ткани, окрашенной с помощью нерастворимых гидроксизокрасителей, в частности обработка горячими растворами синтетических моющих веществ, способствует не только удалению пигмента с поверхности волокна, но и, как при крашении кубовыми красителями, приводит к кристаллизации молекул красящего вещества внутри волокнистого материала. В результате этого улучшается оттенок окраски, повышается устойчивость ее к трению, а для ряда азотолов и диазоль — и к действию света.

Крашение ацетатных и синтетических волокон. Плотная структура и гидрофобный характер синтетических волокон, а также ацетатных волокон делают невозможным применение описанной схемы образования нерастворимых гидроксизокрасителей на этих полимерах. Азо- и диазосоставляющие в водорастворимой форме не поглощаются этими волокнами, поэтому для их крашения используют так называемые азоацеты, представляющие собой механические смеси тонкодиспергированных

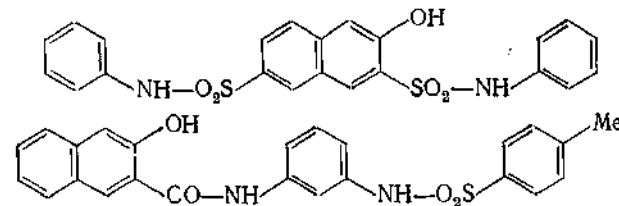
азотолов и азоаминов. Молекулы этих веществ имеют относительно небольшие размеры, что облегчает проникновение их в глубь волокна.

При крашении азоацетами как азоамин, так и азотол наносят на волокно одновременно из их водной суспензии. После этого волокнистый материал обрабатывают подкисленным раствором нитрита натрия. В этих условиях непосредственно в волокне происходит диазотирование азоамина и сочетание образующейся активной формы диазония с азотолом, в результате чего образуется азопигмент. Для ускорения процесса обработки трудноокрашиваемых синтетических волокон, в частности полиэфиного волокна, проводят при повышенной температуре в присутствии так называемых интенсификаторов (о- и п-гидроксибифенилы, салициловая кислота и др.), вызывающих набухание волокна и облегчающих диффузию азотола и азоамина в глубь волокна, или под давлением при 120—130 °С.

При крашении полиамидных волокон волокно пропитывают суспензией азоацета в течение 30—60 мин при 70—80 °С. Для создания слабощелочной среды в суспензию азоацета добавляют 25%-ный раствор аммиака (1 мл/л). После пропитки волокно промывают и обрабатывают в растворе, содержащем нитрит натрия (5 г/л) и уксусную кислоту (98%-ная, 20 мл/л). Температуру проявительной ванны постепенно повышают от 20 до 40—50 °С, время обработки 20—30 мин. Далее волокно промывают холодной и теплой водой, слабощелочным раствором моющего препарата и вновь теплой и холодной водой.

Крашение ацетатных волокон практически не отличается от описанного выше. При крашении полиэфиного волокна температуру пропитки суспензией азоацета повышают до 90—95 или даже до 120—130 °С, проявление окраски осуществляют при 80—85 °С.

Крашение белковых волокон. Высокая чувствительность белковых волокон к действию щелочей не позволяет использовать при их крашении технологию, принятую для целлюлозных волокон. Для крашения белковых волокон синтезированы специальные азосоставляющие

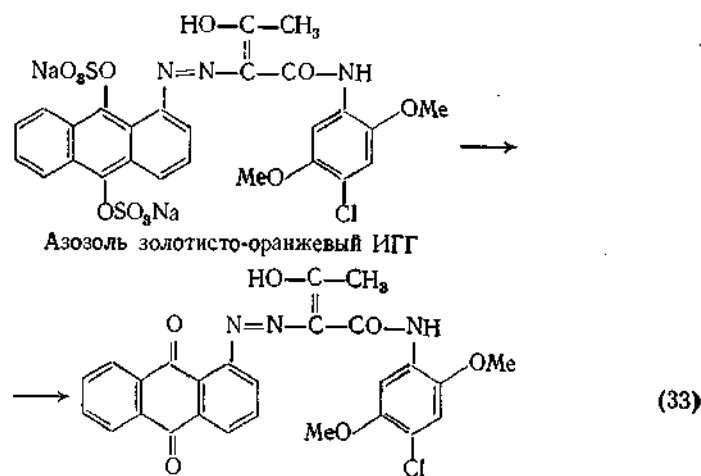


которые растворимы в воде и хорошо поглощаются белковыми волокнами из водных растворов. Сочетание с диазосоставляющими происходит при 15—20 °С и рН 6—8,5; время сочетания —

1—3 мин. При этом получают яркие и достаточно устойчивые окраски.

Для крашения шерсти интересно применение так называемых азозолей (или антразолей), которые представляют собой растворимые в воде натриевые соли кислых сернокислых эфиров лейкосоединений азокрасителей, содержащих остаток антрахинона. Хотя в результате крашения на волокне образуется нерастворимый азопигмент, по способу применения и тем химическим превращениям, которые претерпевают азозоли в процессе крашения, они аналогичны кубозолям.

Крашение шерстяного волокна этими красителями осуществляют в тех же условиях, что и крашение кислотными красителями. Затем азозоль на волокне подвергают гидролизу в присутствии слабых окислителей. Образовавшееся лейкосоединение окисляется, образуя нерастворимый краситель, который прочно закрепляется в волокне (уравнение 33).



Следует отметить, что широкого промышленного применения эти способы крашения белковых волокон пока не нашли.

Печатание тканей из целлюлозных волокон. Нерастворимые гидроксиазокрасители широко применяют в прямой печати хлопчатобумажным и вискозным штапельным тканям, а также в вытравной и в резервной печати.

В настоящее время наибольшее распространение получили два способа прямой печати с помощью этих красителей: 1) печать по азотолерованной ткани загущенными растворами азозолей; 2) печать с применением специальных выпускных форм, содержащих азотол и диазосоединение в стабилизированной форме.

При печатании по первому способу ткань сначала пропитывают щелочным раствором азотола, затем высушивают и печатают по ней загущенным раствором азозоля. При пригото-

влении печатной краски азозоль растворяют в небольшом количестве умягченной воды при 30—40°C, добавляют ацетат натрия до нейтральной реакции по бумаге конго, затем уксусную кислоту до требуемого значения pH и загустку. Концентрация азозоля в печатной краске обычно составляет 30—60 г/кг.

Образование азопигмента начинается практически сразу после нанесения печатной краски на ткань и почти полностью заканчивается в процессе сушки. Однако последующая обработка ткани в среде насыщенного водяного пара (6—8 мин) является весьма желательной стадией технологического процесса, так как способствует повышению яркости окрасок и устойчивости их к действию света, к трению и мокрым обработкам.

Ткань промывают сначала в ванне, содержащей раствор гидроксида натрия (3—5 г/л) при 75—80°C, затем в растворе синтетического моющего средства при этой же температуре и далее горячей водой. Такая интенсивная промывка необходима для удаления азотола с тех участков ткани, на которые не был нанесен печатный рисунок, а также для смывания азопигмента с поверхности ткани. Данный способ печати наиболее целесообразно применять при воспроизведении грунтовых рисунков.

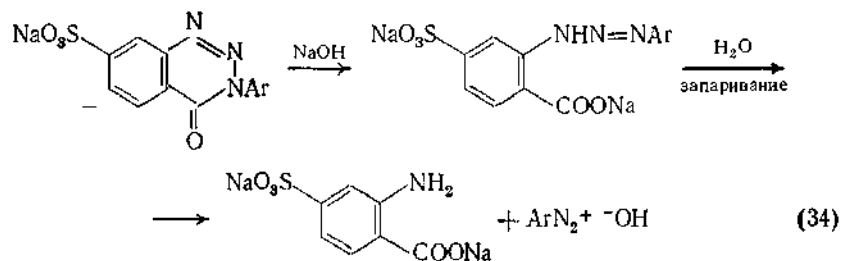
При печатании по второму способу азо- и диазосоставляющие наносят на ткань в составе одной печатной краски; при этом диазосоставляющая находится в неактивной форме. Лишь после сушки напечатанной ткани диазосоединение обработкой текстильного материала в среде насыщенного водяного пара, иногда в присутствии паров органической кислоты, переводят в активную форму, способную сочетаться с азосоставляющей. При этом в местах нанесения рисунка происходит реакция азосочетания и образующийся нерастворимый краситель прочно закрепляется на волокне.

Для осуществления данного способа печати используют специально выпускаемые красочные составы, содержащие диазосоединение в стойкой форме и азотол, — диазотолы (смесь азотолов с диазотатами), диазаминолы [смесь азотолов с диазосоединениями (диазаминами)], рапидозоли (смесь азотолов с диазосульфатами).

Наибольшее применение при печатании тканей находят проявляемые в нейтральной среде диазаминолы с маркой Н; за рубежом выпускают аналогичные диазаминолы — нейтрогены, цибанейтрены и др.

Нейтрально проявляемыми диазаминолами являются и положены, производимые в Польской Народной Республике. В отличие от всех других препаратов подобного типа в положении в качестве стойкого диазокомпонента используют не обычные линейные диазамины, а циклические диазосоединения — так называемые триазоны, получаемые на основе сульфогидроксиантраниловой кислоты. Они отличаются высокой устойчивостью в сухом виде, могут выдерживать нагревание в водном растворе до 70—80°C и не вступать в реакцию азосочетания с находящими-

ся в смеси азотолами. Пологены растворяют в щелочах. При этом азотол переходит в азотолат натрия, а триазон — в диазо-аминосоединение линейной структуры. При запаривании напечатанной ткани в среде насыщенного водяного пара при 100—105 °С диазоаминосоединение распадается с выделением активного гидроксида диазония и стабилизирующего амина (уравнение 34).



Катион диазония сочетается с азотолатом натрия на волокне, образуя нерастворимый азопигмент.

Печатная краска с использованием пологенов, как правило, имеет следующий состав (в г/кг):

Пологен	50	Сульфат магния	30
Гидроксид натрия (d 1330 кг/м ³)	5—10	Горячая умягчен- ная вода	230—250
Мочевина	100	Загустка крах- мально-трагант- ная	До 1 кг
Глицерин	30		

После нанесения печатной краски ткань высушивают и обрабатывают в нейтральном паровом зрельнике (5—8 мин, 104 °С), затем промывают холодной и горячей водой, раствором моющего препарата (2—3 г/л) при 90—95 °С и вновь горячей и холодной водой.

При приготовлении печатной краски необходимо точно выдерживать концентрацию гидроксида натрия, так как недостаток его приводит к неполному растворению пологена и снижению устойчивости печатной краски, а избыток замедляет проявление окраски. Мочевина способствует растворению пологена и улучшает проявление окраски в зрельнике. Сульфат магния вводят для ускорения проявления окраски на стадии запаривания. С этой же целью рекомендуют использовать смесь дигидрофосфата аммония с уротропином. Продолжительность запаривания при этом сокращается до 1—2 мин при сохранении высокого качества окрасок.

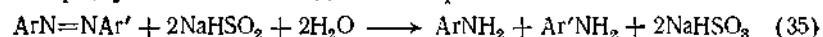
Вытравная и резервная печать по тканям, окрашенным нерастворимыми гидроксизокрасителями. Для получения белых вытравных узоров по ткани, окрашенной нерастворимыми гидрок-

сизокрасителями, на нее наносят печатную краску следующего состава (в г/кг):

Ронгалит	200	Антрахинон	40
Карбонат калия	30	(30%-ная паста с глицерином)	
		Загустка	До 1 кг

Ткань высушивают, обрабатывают в среде насыщенного водяного пара при 101—103 °С в течение 8—10 мин и тщательно промывают.

В паровой среде при температуре выше 100 °С ронгалит разрушает азокраситель (уравнение 35). Образующиеся при этом ароматические аминосоединения удаляются при промывке ткани, что обеспечивает получение на окрашенном фоне белого рисунка. Антрахинон в составе печатной краски играет роль катализатора, усиливающего действие ронгалита.

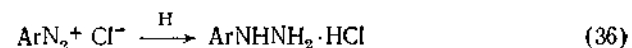


Для получения цветных узоров по фону из нерастворимых гидроксизокрасителей обычно используют кубовые красители. Для этого на окрашенную ткань наносят печатную краску, содержащую все компоненты, необходимые для ронгалитно-поташного способа печатания кубовыми красителями, но с более высоким содержанием ронгалита (на 20—25%). Последовательность технологических операций та же, что и при печатании по белой ткани кубовыми красителями по ронгалитно-поташному способу.

Описанные методы получения белых и цветных вытравных узоров пригодны и в тех случаях, когда ткани окрашены прямыми красителями.

Получение резервных расцветок основано на том, что по азотлированной и высушенной ткани печатают составами, которые в местах нанесения препятствуют образованию на волокне азокрасителя при последующей пропитке текстильного материала раствором диазосоставляющей. В качестве резервирующих веществ используют восстановители (сульфиты калия или натрия, фенилгидразин, *n*-фенилендиамин) и ацетаты или сульфаты алюминия, цинка, железа.

При использовании в качестве резервирующих веществ восстановителей соль диазония восстанавливается с образованием соли арилгидразина (уравнение 36), которая не способна к реакции азосочетания и легко вымывается из ткани водой.



При применении кислых минеральных солей в качестве резервирующих веществ снижается щелочность среды в месте нанесения этого состава, что приводит к переводу азотлята натрия в нерастворимую форму, не реагирующую с диазосоставляющей.

Для получения белых резервных расцветок по азотолированной и высушенной ткани печатают краской, содержащей, например (в г/кг):

Гидросульфит натрия технического	170	Хлорид аммония	10
Гидроксид натрия, 40%-ный	60	Загустка крахмальная	До 1 кг

После печатания ткань высушивают, пропитывают раствором диазоля, пропускают через воздушный зрельник и тщательно промывают.

Образующийся в печатной краске сульфит натрия восстанавливает соль диазония, а хлорид аммония вместе с избытком гидросульфита натрия нейтрализуют щелочь, переводя азотолит в нерастворимое состояние. Таким образом обеспечивается как бы двойной эффект резервирования вследствие перевода в недействительное состояние и азо-, и диазосоставляющей.

Для получения цветных рисунков по ткани, которая окрашивается с применением Диазоля синего О, используют Диазоль розовый О, оранжевый О и др. Содержание этих диазолов в резервирующей печатной краске должно быть таким, чтобы они, реагируя с азотолом в местах нанесения рисунка, связывали всю азосоставляющую без остатка. При соблюдении этого условия последующий пропуск ткани через раствор Диазоля синего О приведет к образованию синей окраски только в тех местах, на которые не наносили печатную краску. В результате на ткани получается яркая красная или оранжевая расцветка по синему фону.

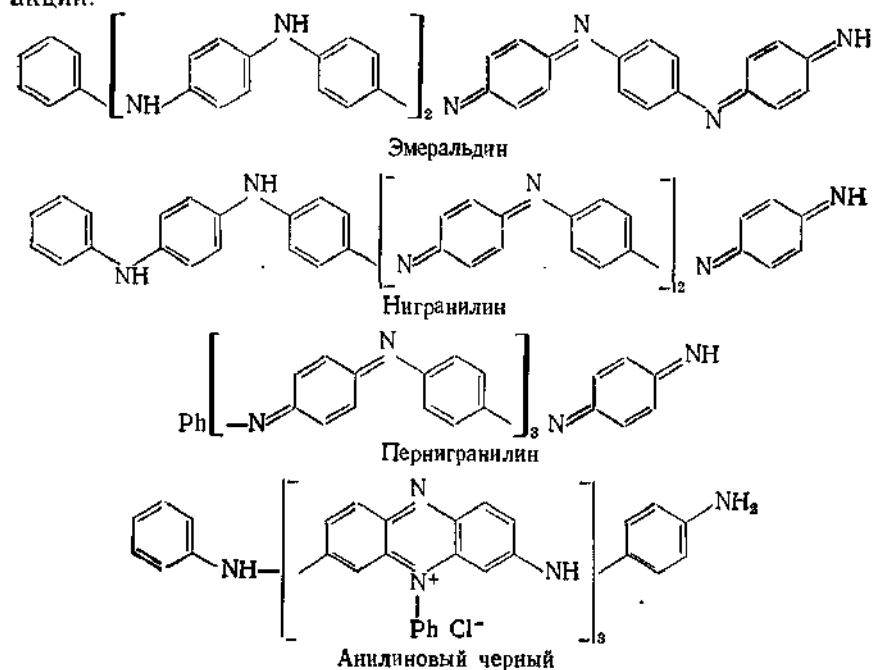
Для получения цветных резервов по тканям, окрашенным нерастворимыми гидроксиназокрасителями, могут быть использованы активные красители.

4.7.2. Образование на волокне Анилинового черного

Анилиновый черный получают непосредственно на волокне путем окислительной конденсации гидрохлорида анилина. Этот краситель дает самый глубокий, насыщенный черный цвет; ни один из черных красителей других классов не может сравниться с ним в этом отношении. Окраска отличается высокой устойчивостью к действию кислот, окислителей, восстановителей, к мыльным обработкам, свету.

Для образования окраски ткань пропитывают раствором, содержащим гидрохлорид анилина, окислитель (триоксохлорат калия или натрия KClO_3 или NaClO_3) и катализатор {соли меди, ванадия, трикалий- или тетракалийгексацианоферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }, высушивают, обрабатывают водяным паром и подвергают дополнительной окислительной обработке.

Окисление гидрохлорида анилина проходит через ряд промежуточных стадий, при этом наряду с низкомолекулярными продуктами образуется ряд многоядерных индаминов (синий Эмеральдин, темно-синий Нигранилин и зеленеющий черный Пернигранилин). При дальнейшей окислительной конденсации Пернигранилина с тремя молекулами анилина образуется незеленеющий черный краситель — Анилиновый черный («Черный анилин»). Следует отметить, однако, что он не является индивидуальным соединением, и приведенная ниже формула принадлежит лишь одному из наиболее вероятных продуктов реакции.



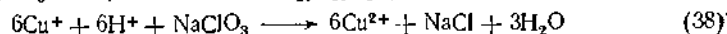
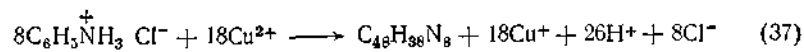
На целлюлозном волокне черный пигмент удерживается очень прочно из-за нерастворимости в воде, а также водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса.

Получение глубокого черного цвета возможно лишь в среде минеральной кислоты при повышенной температуре. В этих условиях в той или иной степени происходит окисление и гидролиз целлюлозы, что приводит к ослаблению ткани (в среднем на 6—15%). Кроме того, во время этого процесса выделяются пары анилина, а при использовании в качестве катализатора гексацианоферратов калия — и пары циановодорода. Это ограничивает применение данного красителя.

Существуют два основных способа получения черного анилина на волокне — окислительный и запарной. Первый чаще применяется при крашении текстильных материалов, второй — при печатании тканей. В первом случае в качестве катализатора ис-

пользуют сульфат меди, во втором — более сильные катализаторы — трикалий- или тетракалийгексацианоферрат, соли ванадия. Применение различных катализаторов влияет на скорость образования красителя и, следовательно, на основные параметры технологического процесса.

При использовании в качестве катализатора сульфата меди окисление гидрохлорида анилина сопровождается восстановлением меди(II) в медь(I). В исходное окисленное состояние она переходит под влиянием триоксохлората натрия (уравнения 37, 38).



Чтобы предотвратить выпадение в осадок плохо растворимых солей меди(I), в состав пропиточного раствора вводят хлорид аммония, в результате чего образуется комплексное соединение, обладающее достаточно высокой растворимостью.

В случае применения в качестве ускорителей процесса трикалий- или тетракалийгексацианоферрата протекают аналогичные реакции: окисление гидрохлорида анилина, восстановление Fe^{III} в Fe^{II} и последующее окисление Fe^{II} триоксохлоратом снова в Fe^{III} .

В реакционной системе при действии хлороводородной кислоты на тетракалийгексацианоферрат образуется тетраводородгексацианоферрат, который в условиях окислительной среды при повышенной температуре парового зрельника превращается на ткани в берлинскую лазурь, в результате чего на волокнистом материале происходит наложение черного и синего цветов, обеспечивающее получение более интенсивных расцветок. Таким образом, в отличие от сульфата меди тетракалийгексацианоферрат не является катализатором в полном смысле этого слова, так как он частично расходуется, непосредственно участвуя в образовании окраски.

Образование Анилинового черного при крашении. При крашении по окислительному способу ткань пропитывают раствором, содержащим (в г/л):

Гидрохлорид анилина	64	Сульфат меди	9
Триоксохлорат натрия	32	Хлорид аммония	12

Далее ткань подсушивают и обрабатывают в окислительном зрельнике при 60—65°C и относительной влажности воздуха 40—43%. Поддержанию необходимой влажности на волокнистом материале способствует гигроскопичный хлорид аммония. В окислительном зрельнике протекает окисление анилина до образования на волокне Эмеральдина. Для завершения процесса окисления и получения на волокнистом материале черного

красителя ткань обрабатывают в растворе окислителя, после чего промывают холодной водой, затем водой при 50—60°C, раствором моющего препарата (2,5 г/л) при 70—80°C и снова водой.

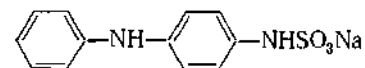
Образование Анилинового черного при печатании. На ткань наносят печатную краску следующего состава (в г/кг):

Гидрохлорид анилина	100	Вода	100
Тетракалийгексацианоферрат	50	Загустка крахмально-трагантина	До 1 кг
Триоксохлорат натрия	40		

После печатания ткань высушивают и обрабатывают в окислительном зрельнике при 97—98°C в течение 45—60 с, затем пропускают через камеру, заполненную парами аммиака, для нейтрализации образовавшейся в результате химических реакций хлороводородной кислоты, после чего тщательно промывают.

В состав печатной краски рекомендуют также вводить *п*-фенилендиамин (4—5 г/кг печатной краски), который значительно ускоряет процесс образования Анилинового черного на волокне и способствует получению более насыщенной окраски.

Поскольку образование Анилинового черного на волокне путем окислительной конденсации гидрохлорида анилина связано с рядом отмеченных ранее недостатков, для получения черных расцветок предлагают использовать производные *N*-фенил-*п*-фенилендиамина, например:



Способ применения этого продукта тот же, что и в случае гидрохлорида анилина. Синтезируемый на волокне пигмент по химическому строению соответствует пезеленеющему Анилиновому черному; процесс его образования не сопровождается деградацией целлюлозы и выделением вредных паров. Широкое использование таких производных при печатании тканей ограничивается их высокой стоимостью.

Белые и цветные узоры по черноанилиновому фону можно получить лишь резервным способом. Поскольку Анилиновый черный образуется в кислой среде в присутствии окислителя, резервирующими веществами могут служить щелочные реагенты и восстановители; обычно используют гидроксид натрия, карбонат и ацетат натрия, оксид цинка, гидросульфит натрия или калия.

Для получения белых узоров ткань предварительно пропитывают раствором, содержащим (в г/л):

Гидрохлорид анилина	65	Триоксохлорат натрия	30
Тетракалийгексацианоферрат	40	Вода умягченная	До 1 кг

Отжатую ткань осторожно высушивают и печатают по ней краской, содержащей (в г/кг):

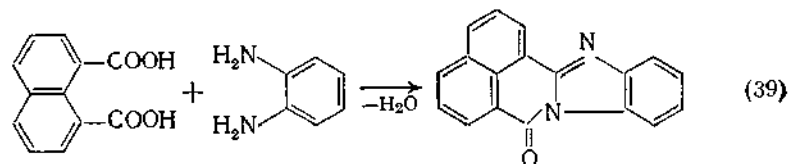
Оксид цинка	190
Карбонат натрия	190
Загустка трагантная	До 1 кг

После высушивания ткань обрабатывают в окислительном зрельнике в течение 1 мин и промывают, используя в первой промывной ванне раствор окислителя.

Для получения цветных узоров по черноанилиновому фону можно применять красители различных классов — кубовые, активные, нерастворимые гидроксикрасители, в том числе пологены, и некоторые другие. Наиболее часто для этой цели используют кубовые красители. Резервирование окраски Анилиновым черным достигается в этом случае благодаря наличию в печатной краске щелочи и восстановителя. Ткань пропитывают раствором гидрохлорида анилина, содержащим катализатор и окислитель, сушат и печатают по ней составом, содержащим компоненты, необходимые для ронгалитно-поташного способа печати кубовыми красителями, но с более высоким (на 15—20%) содержанием щелочного агента и ронгалита. Напечатанную и высушенную ткань обрабатывают в окислительном зрельнике в течение 1 мин, пропускают через аммиачную камеру для нейтрализации находящейся на волокне хлороводородной кислоты, а затем для закрепления кубовых красителей запаривают в течение 8—10 мин в восстановительном зрельнике, подвергают окислительной обработке и промывают.

4.7.3. Образование на волокне ароиленимидазоловых и фталоцианиновых пигментов

Синтез на волокне ароиленимидазоловых (диазаинденофеналеновых) пигментов позволяет получать яркие окраски широкой гаммы цветов, устойчивые к действию света, органических растворителей, высоких температур и мокрых обработок. Ароиленимидазолы образуются в результате конденсации ароматических орто- или пери-дикарбоновых или тетракарбоновых кислот с ароматическими о-диаминами в присутствии органических кислот при повышенной температуре (уравнение 39).



Наибольшее значение приобрели кубовые и дисперсные красители этого ряда.

Ароиленимидазоловые пигменты могут быть синтезированы на ткани как в процессе крашения, так и при печатании.

Ароматические поликарбоновые кислоты нерастворимы в воде, поэтому при приготовлении красильных растворов и печатных красок их переводят в растворимые аммониевые, калиевые или натриевые соли, обрабатывая раствором соответствующего основания. Ароматические диамины растворяют в воде или в водных растворах гидрофильных органических растворителей. В качестве активаторов реакции чаще всего применяют органические кислоты средней силы — молочную, гликолевую, уксусную, а также аммониевые соли органических кислот. Оптимальные молярные соотношения между ароматической поликарбоновой кислотой, диамином и кислотой-активатором равны 1:3:5 для дикарбоновых и 1:6:5 для тетракарбоновых ароматических кислот.

Образование ароиленимидазоловых пигментов проходит с наибольшим выходом при pH 4—5; температура термообработки 120—140°C, продолжительность 2—6 мин.

Крашение и печатание тканей путем синтеза таких пигментов можно осуществлять по одностадийному и двухстадийному способам. В первом случае все пигментообразующие компоненты находятся в одном растворе или печатной краске; во втором — ткань последовательно пропитывают раствором щелочной соли ароматической поликарбоновой кислоты, высушивают и пропитывают раствором диамина, содержащим необходимое количество кислоты-активатора, или печатают аналогичным загущенным раствором. И по тому, и по другому способу после сушки ткань обрабатывают в термическом зрельнике при 130—140°C в течение 3—5 мин, а затем промывают кипящим раствором мыла, горячей и холодной водой.

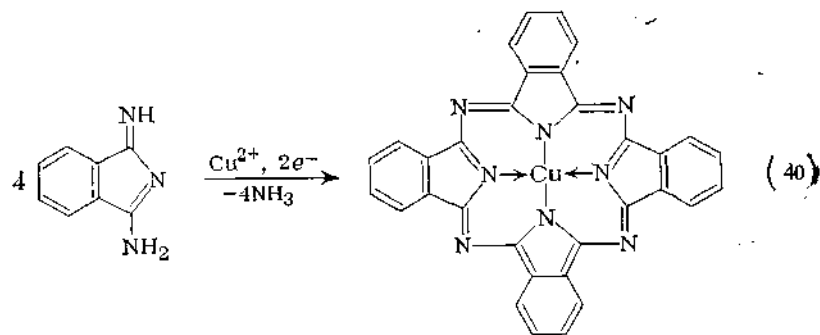
При одностадийных способах крашения или печатания совместное пребывание ароматических поликарбоновых кислот и диаминов в растворе возможно лишь при замене кислоты-активатора ее аммониевой солью; pH раствора при этом равно ~8,0, что предотвращает выпадение указанных соединений в осадок. Кислотность среды, необходимая для образования пигмента, достигается непосредственно в процессе термообработки в результате разложения аммониевой соли кислоты-активатора. Концентрация аммониевых солей в растворе должна быть в 1,5—2 раза больше, чем соответствующих свободных кислот, так как за время термообработки лишь часть их превращается в свободные кислоты.

Выход пигментов при одностадийных способах на 15—20% ниже, чем при двухстадийных.

Синтез на волокне фталоцианиновых пигментов, прежде всего медьфталоцианина, позволяет получать на текстильных материалах способом крашения или печатания голубые окраски исключительной яркости и чистоты, обладающие высокой устойчивостью ко всем видам физико-химических воздействий.

Исходными продуктами для синтеза фталоцианина на волокне служат специально выпускаемые препараты — фталоген-

ны. Их основным пигментообразующим компонентом является 1-амино-3-иминоизоиндоленин, который в присутствии ионов меди и мягких восстановителей при повышенной температуре легко образует соответствующий фталоцианин (уравнение 40).



На отделочных предприятиях нашей страны используют фталогены двух марок: Фталоцианоген голубой 43ММ, выпускаемый отечественной промышленностью, и Фталостан голубой 3ГМ (ЧССР).

Фталогены с индексом М содержат помимо основного пигментообразующего компонента необходимое количество меди в виде комплексных соединений. Применение фталогенов с индексом М значительно облегчает приготовление красильных растворов и печатных красок.

При печатании тканей с использованием Фталостана голубого 3ГМ печатная краска содержит (в г/кг):

Фталостан голубой 3ГМ	40	Аммиак, 25%-ный раствор	10
Виразол	100	Загустка крахмальная	До 1 кг

После печатания ткань высушивают и обрабатывают горячим воздухом в течение 3—5 мин при 160—130°C, соответственно, или насыщенным водяным паром при 102—105°C в течение 8—10 мин.

Виразол (сложная смесь органических растворителей) способствует полному растворению аминокиминоизоиндоленина без его разложения. Кроме того, виразол обладает свойствами мягкого восстановителя и тем самым влияет на полноту образования медьфталоцианина, интенсивность и чистоту цветового тона окраски.

Независимо от типа применяемых фталогенов при промывке ткани после проявления окраски предусматривается обязательная обработка волокнистого материала в растворе серной кислоты (5 г/л) или в растворе гидросульфита натрия (15 г/л) при 80—85°C. Это необходимо для разрушения побочных продуктов синтеза фталоцианинов, придающих окраске зеленова-

тый оттенок. Далее ткань промывают горячей водой, раствором моющего препарата при 90—95°C, вновь горячей водой.

Фталоцианоген голубой 43ММ в выпускной форме содержит сплав аминокиминоизоиндоленина с мочевиной (~1:4), триэтаноламин и медную комплексную соль трилона Б, представляющего собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. В отличие от других фталогенов для растворения данного фталоцианогена не нужен органический растворитель, так как он хорошо растворяется в горячей воде с образованием устойчивой высокодисперсной системы.

Мочевина в составе выпускной формы Фталоцианогена голубого 43ММ не только способствует его растворению, но и выполняет роль мягкого восстановителя, необходимого для завершения синтеза медьфталоцианина. Однако восстановительную способность она проявляет только при температурах, выше температуры ее плавления, т. е. выше 132°C, поэтому для проявления окраски в условиях парового зрельника необходимо некоторое количество триэтанолamina, выполняющего роль восстановителя при температурах около 100°C.

При использовании Фталоцианогена голубого 43ММ в состав печатной краски входят (в г/кг):

Фталоцианоген голубой 43ММ	200
Вода умягченная горячая	200
Загустка крахмальная	До 1 кг

Процесс печатания и дальнейшей обработки ткани аналогичен процессу, описанному для Фталостана голубого 3ГМ.

По фталоцианиновому фону способом резервирования можно получать белые и цветные узоры.

Нерастворимые фталоцианиновые пигменты могут быть переведены в водорастворимую форму путем введения в их состав четвертичных аммониевых или третичных сульфониевых групп. Такие растворимые производные фталоцианинов называются алцианами (цианалами). Алцианы выпускают в ограниченной гамме цветов — голубые, зеленые и желтые. Получаемые окраски отличаются большой насыщенностью, яркостью и чистотой оттенков.

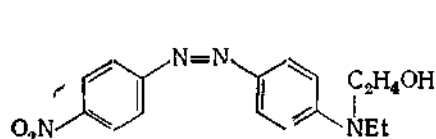
Алцианы просты в применении, обладают сродством к целлюлозным волокнам; чаще их используют при печатании тканей. При приготовлении печатной краски краситель растворяют в воде при 40—50°C в присутствии уксусной кислоты. Полученный раствор вводят в загустку и добавляют ацетат натрия. Ткань печатают, сушат и запаривают в течение 5—6 мин при 102—104°C, затем промывают горячей водой, раствором моющего вещества, снова горячей и затем холодной водой. В процессе запаривания четвертичные аммониевые и третичные сульфониевые соли распадаются, и на волокне прочно закрепляется нерастворимый пигмент.

4.8. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ ДИСПЕРСНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

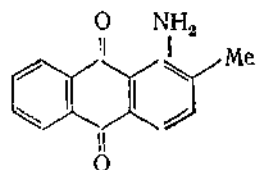
Дисперсные красители предназначены для крашения и печатания гидрофобных искусственных и синтетических волокнистых материалов: ацетатных, триацетатных, полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитрильных. При синтезе этих красителей были учтены особенности строения и свойств данных волокнистых материалов, отличающие их от природных и гидратцеллюлозных волокон: высокая степень кристалличности и компактность структуры, гидрофобность, пониженная химическая активность.

По химическому строению дисперсные красители относятся к красителям разных классов. Большую часть их составляют азо- и антрахиноновые красители. Азокрасители обеспечивают гамму оттенков от желтого до красного, фиолетового, темно-синего и коричневого цветов. Более дорогостоящие антрахиноновые красители применяют для получения ярких и светостойких розовых, голубых, синих и фиолетовых окрасок. Известны также дисперсные красители на основе нитродифениламина, производные нафтохинона, бензантрона и др.

Общим для всех дисперсных красителей являются: отсутствие в их структуре сульфо-, карбокси- и других ионогенных групп, придающих красителям способность растворяться в воде; небольшая молекулярная масса и относительная простота строения молекул; в процессе крашения красители не претерпевают никаких химических изменений. Ниже приведены формулы двух типичных дисперсных красителей.



Дисперсный Ж



Дисперсный оранжевый

Дисперсные красители плохо растворяются в воде и водных растворах: от долей миллиграмма до нескольких миллиграммов в 1 л при комнатной температуре и до 50—350 мг/л при 80 °С. В то же время они достаточно хорошо растворимы в ряде органических растворителей: в ацетоне, спирте, этилцеллюлозолизве, диметилформамиде, фурфуроле и др. Чрезвычайно малая растворимость дисперсных красителей в воде обуславливает необходимость применения их в процессах крашения лишь в виде водных суспензий, обычно с размером частиц от 0,2 до 2 мкм. В связи с этим особое значение приобретают степень дисперсности, однородность и устойчивость дисперсионного состава этих красителей в выпускных формах.

Отечественные дисперсные красители выпускают в виде тонкодисперсных порошков и паст. Порошки обычно содержат 15—50% красящего вещества, диспергаторы и смачиватели. Ос-

новная масса частиц имеет размеры до 2 мкм, но могут быть отдельные частицы с размером до 15 мкм. От дисперсности красителя зависит степень его использования при крашении. Наличие грубодисперсных частиц может явиться причиной неровной окраски, крапа и других пороков крашения.

Пасты дисперсных красителей содержат в 2—3 раза меньше красящего вещества, чем соответствующие порошки. Кроме красителя в состав пасты входят диспергатор, смачиватель, вода и антифриз. Температура замерзания паст — 10÷—12 °С. Основная масса частиц в пастах также имеет размеры до 2 мкм; в пастах ниже содержание грубодисперсных частиц и размеры последних не превышают 10 мкм.

Отечественный ассортимент насчитывает более 40 дисперсных красителей, многие из которых применимы для крашения и ацетатных, и синтетических волокон. Однако некоторые красители рекомендуются только для крашения полиэфирных волокон (в их название входит слово «полиэфирный») или только для крашения полиамидных волокон (их обозначают словом «полиамидный»).

Помимо обычных дисперсных красителей анилинокрасочной промышленностью выпускаются также дисперсные диазотируемые и дисперсные металлсодержащие красители.

Дисперсные диазотируемые красители отличаются от обычных дисперсных красителей наличием в молекуле свободной аминогруппы, способной диазотироваться. Они также окрашивают химические волокна из водной суспензии, но затем краситель на волокне диазотируют и сочетают с какой-либо азосоставляющей (2-гидроксинафтойной кислотой, резорцином или с одним из азотолов). В настоящее время выпускают в основном два таких красителя — Дисперсный диазо-синий 3 и Дисперсный диазо-черный С. Они дают глубокие насыщенные окраски, обладающие хорошей устойчивостью к мокрым обработкам.

Дисперсные металлсодержащие красители (в наименовании имеют индекс МП) используют для крашения полиамидных волокон. Получаемые окраски отличаются высокой устойчивостью к различным видам физико-химических воздействий, однако по яркости и чистоте оттенка они уступают окраскам обычных дисперсных красителей.

Окраски одними и теми же дисперсными красителями на различных волокнах могут иметь разные оттенки и различаться по устойчивости. Причиной этого может служить ряд факторов: природа волокнистого материала, агрегация молекул красителей в волокне, которая зависит от плотности и пористости волокна; полярность красителя. Так, большинство дисперсных красителей дает на полиамидных волокнах окраски, менее устойчивые к действию света, чем на ацетатных. Светостойкость окрасок на полиэфирных волокнах близка к светостойкости окрасок на ацетатных волокнах и в значительной степени зависит от строения красителя. Дисперсные азокрасители и произ-

водные нитродифениламинов дают на полиэфирных волокнах окраски, обладающие достаточно высокой светостойкостью. Низкой светостойкостью обладают антрахиноновые красители синих цветов.

Чувствительность дисперсных красителей к дымовым газам проявляется главным образом на ацетатных волокнах; на синтетических волокнах редко наблюдается обесцвечивание окрасок. Устойчивость окрасок к мокрым обработкам у дисперсных красителей на полиэфирном волокне высокая и несколько превосходит аналогичные показатели на других волокнах.

Важное практическое значение имеет устойчивость дисперсных красителей к сублимации, так как в процессах крашения и отделки химические волокна часто подвергают высокотемпературным обработкам ($>180^{\circ}\text{C}$). Большинство дисперсных красителей отличается неудовлетворительной устойчивостью к сублимации. Так, моноазокрасители сублимируются при $135\text{--}170^{\circ}\text{C}$, дисазокрасители — при $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$.

Для большинства производных антрахинона также характерна невысокая устойчивость к сублимации; некоторые красители начинают возгоняться уже при $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Устойчивость красителя к сублимации повышают путем увеличения его молекулярной массы или введением в его молекулу определенных групп. Для азокрасителей наиболее эффективны группы SO_2NH_2 , CONH_2 , CN , OH , CHF_2 , CF_3 ; для антрахиноновых — Cl , Br , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, SO_2NH_2 .

Крашение ацетатных и синтетических волокон дисперсными красителями осуществляют из высокодисперсных водных суспензий, содержащих поверхностно-активные вещества и диспергаторы. При этом лишь очень небольшая часть красящего вещества образует истинный раствор. Между истинно- и коллоиднорастворенной частью красителя в водной ванне существует подвижное равновесие. По мере перехода молекул красителя в волокно растворенная фракция пополняется за счет диспергированной части красителя. Таким образом, процесс крашения осуществляется всегда из раствора красителя, как бы насыщенного при данной температуре. От растворимости красителя в воде в значительной степени зависит скорость крашения. Степень дисперсности и растворимость красителей можно увеличить путем повышения температуры раствора, введения в красильную ванну текстильных вспомогательных веществ, некоторых органических растворителей, гидротропных веществ.

Существуют две точки зрения на механизм крашения химических волокон дисперсными красителями. Согласно одной из них, краситель в процессе крашения растворяется в волокнообразующем полимере как в твердом растворителе; согласно другой, — процесс крашения следует рассматривать как адсорбцию и диффузию красителя в порах волокна и закрепление его на специфических участках доступной внутренней поверхности полимера. По современным представлениям эти различия во

взглядах на механизм крашения не существенны. Дисперсный краситель закрепляется в гидрофобном волокне с помощью сил Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольного взаимодействия и путем образования водородных связей. Эффективность проявления действия сил адсорбции в процессе крашения оценивается соотношением дисперсных красителей к гидрофобным волокнам, равным $12\text{--}18$ кДж/моль.

При крашении синтетических волокон дисперсными красителями возникают значительные трудности, обусловленные строением и свойствами этих волокон. В наибольшей степени эти трудности проявляются при крашении полиэфирного волокна, характеризующегося большой упорядоченностью и плотностью упаковки макромолекул и исключительно высокой гидрофобностью. Скорость диффузии дисперсных красителей в полиэфирные волокна примерно в $10\text{--}50$ раз ниже, чем в полиамидные и ацетатные. В связи с этим возникла необходимость создания специальных способов крашения, позволяющих облегчить проникновение красителей в синтетические волокна. Основными направлениями решения этой проблемы являются: использование высокотемпературных способов крашения и применение в крашении специальных химических веществ — интенсификаторов процесса.

Интенсификация технологического процесса путем повышения температуры крашения ($>100^{\circ}\text{C}$) чаще всего применяется на практике. Как уже отмечалось, при повышении температуры внутри волокна возникает свободный объем, необходимый для проникновения и размещения молекул красителя. Кроме того, увеличиваются растворимость и содержание мономолекулярной формы красителя в красильной ванне. Все это способствует резкому увеличению скорости диффузии дисперсных красителей в трудноокрашиваемое гидрофобное волокно. Так, например, повышение температуры от 100 до $130\text{--}170^{\circ}\text{C}$ вызывает увеличение скорости диффузии Дисперсного красного 2С в полиэфирную пленку более, чем в $100\text{--}3000$ раз. Наряду с повышением скорости крашения увеличивается глубина прокрашивания элементарных волокон, а следовательно, и устойчивость окрасок.

Ускорения крашения и повышения накрашиваемости волокон можно достичь и введением в красильную ванну интенсификаторов, ускоряющих проникновение красителя внутрь волокна. Скорость диффузии молекул красителя под влиянием различных интенсификаторов возрастает в $10\text{--}100$ раз. Использование этих веществ позволяет проводить крашение при температурах до 100°C . В качестве интенсификаторов применяют различные химические соединения: фенолы, ароматические кислоты и их производные, ароматические кетоны, альдегиды, первичные амины, ароматические углеводороды и их производные и некоторые другие соединения. Все эти продукты либо совсем нерастворимы, либо очень мало растворимы в воде, поэтому их применяют в виде водных дисперсий или эмульсий.

Эффективность действия интенсификаторов зависит от их химической природы, концентрации, от строения красителя. Проникая внутрь волокна, интенсификаторы ослабляют межмолекулярное взаимодействие в волокнообразующем полимере; при этом увеличивается подвижность сегментов полимерных цепей, а следовательно, и скорость диффузии красителя в волокно. Известна также способность интенсификаторов повышать растворимость дисперсных красителей. Поэтому они могут образовывать в волокне высококонцентрированные красильные микрованы, из которых краситель быстрее диффундирует в глубь волокна.

Применение перечисленных выше органических соединений в качестве интенсификаторов процесса крашения сопряжено с рядом трудностей. Большинство интенсификаторов относится к числу летучих токсичных соединений, что загрязняет рабочую атмосферу красильных цехов, осложняет очистку сточных вод и требует очень тщательной отмывки окрашенных материалов от остатков этих веществ. Присутствие некоторых из них в волокне снижает светостойкость окрасок. Поэтому правильный выбор препарата, его концентрации, соблюдение правил по технике безопасности обязательны для успешного использования интенсификаторов в практике крашения.

4.8.1. Крашение дисперсными красителями

Для окрашивания химических волокон дисперсными красителями чаще всего используют периодические способы, однако ткани и трикотажное полотно из этих волокон могут быть окрашены и по непрерывным способам.

Крашение полиамидных и ацетатных волокон по периодическому способу обычно осуществляют без интенсификаторов, при температуре ниже 100 °С. Краситель диспергируют в теплой воде и вводят в красильную ванну, содержащую неионогенный диспергатор (1—2 г/л). Крашение начинают при 30—40 °С, постепенно ванну нагревают до 80—95 °С, красят при этой температуре не менее 1—1,5 ч и еще 15 мин в остывающей ванне. Далее промывают окрашенное волокно теплой и холодной водой, а при получении насыщенных окрасок промывают в растворе моющего вещества (1 г/л) при 30—50 °С.

Для крашения полиэфирных волокон чаще всего используют высокотемпературный процесс, осуществляемый в аппаратах автоклавного типа, работающих под избыточным давлением. Крашение под давлением при 120—130 °С обеспечивает получение окраски любой интенсивности. В состав красильной ванны помимо красителя вводят диспергатор НФ (1—2 г/л) и уксусную кислоту (до pH 5—5,5). Крашение начинают при 40 °С, за 30—45 мин ванну нагревают до 130 °С и красят при этой температуре 45—60 мин. После крашения волокно промывают и обрабатывают щелочным раствором восстановителя, например раствором

дитионита натрия (2 г/л) и гидроксида натрия (30%-ный; 4 мл/л). Восстановительная обработка и последующая промывка окрашенного материала обеспечивают наиболее полное удаление с поверхности волокна незакрепившегося красителя и улучшение устойчивости окраски к трению.

Крашение полиэфирного волокна с применением интенсификаторов обычно осуществляют при температуре кипения. Процесс длится 1,5—2 ч. В качестве интенсификаторов чаще всего используют 2-гидроксифенил, хлорбензол, бензойную и салициловую кислоты (3—10 г/л). Для крашения по этому способу пригодны лишь красители с повышенной устойчивостью к свету.

При осуществлении непрерывных способов крашения изделий из гидрофобных синтетических волокон дисперсными красителями особое значение приобретает быстрое разрыхление структуры волокна под действием высоких температур или органических растворителей.

Из непрерывно-поточных способов крашения наибольшее распространение получил способ термозоль, в основе которого лежит термическое воздействие на структуру волокна (нагревание до 180—220 °С). В этих условиях увеличивается частота и амплитуда тепловых колебаний отрезков цепей макромолекул, что вызывает увеличение числа и объема пор в структуре волокна. Одновременно значительно возрастает кинетическая энергия молекул красителя, что также способствует их переходу с поверхности внутрь волокна.

Ткань пропитывают при 80 °С составом, содержащим дисперсный краситель (20—50 г/л), загуститель (альгинат натрия, карбоксиметилцеллюлоза и др.; 2—3 г/л) и диспергатор (1—2 г/л), равномерно высушивают с целью исключения миграции красителя и подвергают термообработке в среде горячего воздуха при 180—220 °С в течение 30—90 с, промывают и сушат.

Загуститель вводят в пропиточную ванну для увеличения количества наносимого на ткань красильного раствора и предотвращения миграции красителя в процессе сушки окрашиваемого материала. Данный способ пригоден для крашения тканей из полиамидных и полиэфирных волокон в основном в светлые и средние тона. Для крашения по этому способу могут быть использованы дисперсные красители, устойчивые к сублимации при 180—220 °С.

В настоящее время разрабатываются способы крашения синтетических волокон дисперсными красителями в среде органических растворителей. Создание таких способов вызвано необходимостью экономии воды, расходуемой на технологические цели, а также повышением требований к очистке производственных сточных вод. Использование органических растворителей обеспечивает: высокую скорость крашения, быстрое и равномерное смачивание волокна, возможность совмещения технологических операций подготовки, крашения и отделки волокнистых материалов, сокращение потерь красителей при работе в замкну-

тых системах, предусматривающих регенерацию органических растворителей, экономию электроэнергии. Развитие таких способов крашения позволит внедрить в текстильную промышленность новые синтетические волокна, для которых окрашивание в водных средах не всегда дает положительные результаты.

Наибольшее применение в качестве органических растворителей получили хлорированные углеводороды — трихлорэтилен, перхлорэтилен и 1,1,1-трихлорэтан. Эти растворители негорючи, взрывобезопасны, малотоксичны, легко регенерируются, имеют низкую теплоту испарения, характеризуются низким поверхностным натяжением и высокой растворяющей способностью, химически пассивны, не корродируют аппаратуру, их можно комбинировать с другими растворителями.

Крашение текстильных материалов в органических растворителях возможно как по периодическим, так и по непрерывным способам. Для периодических способов крашения не пригодны дисперсные красители, обладающие очень низким сродством к волокну и, соответственно, высоким сродством к растворителю, так как они плохо выбираются из ванны. Коэффициент распределения таких красителей между волокном и органическим растворителем намного меньше, чем между волокном и водной красильной ванной.

Схемы непрерывного крашения синтетических волокнистых материалов в органических растворителях остаются по существу теми же, что и при крашении в водной среде: ткань, пропитанную раствором красителя в органическом растворителе, сушат и с целью фиксации красителя на волокне подвергают высокотемпературному прогреву. В качестве теплоносителя могут быть использованы различные среды, но наиболее перспективна фиксация красителя в среде насыщенных или перегретых паров органического растворителя. Далее следуют промывка и сушка волокнистого материала.

Следует отметить, что хотя в настоящее время теоретические основы крашения из органических растворителей разработаны достаточно полно, промышленное внедрение технологии крашения из неводных сред сдерживается рядом объективных факторов (необходимостью создания непрерывно действующего оборудования с высокой степенью герметизации и совершенного регенерационного оборудования, разработкой специального ассортимента красителей для крашения текстильных материалов в среде растворителей и др.).

4.8.2. Печатание дисперсными красителями

Дисперсные красители широко используют для печатания тканей из полиэфирных и ацетатных волокон и, в меньшей степени, для печатания тканей из полиамидных волокон. Из большого ассортимента дисперсных красителей в печати обычно исполь-

зуют те красители, которые имеют относительно высокую светостойкость и устойчивы при высоких температурах.

Технологический процесс состоит из следующих стадий: нанесение на ткань печатной краски, сушка, фиксация красителя на ткани, промывка и сушка.

Состав печатной краски зависит от вида волокна, а также от способа фиксации красителя на волокне. При печатании тканей и трикотажа из полиэфирных, полиамидных и триацетатных волокон в печатную краску, содержащую водную дисперсию красителя и загуститель, вводят также интенсификаторы. В качестве интенсификаторов используют бензойную и салициловую кислоты, 2-гидроксифенил, хлорбензол, гидроксиалкиламины жирных кислот (0,3—2,0% от массы ткани). Для повышения степени фиксации красителей при получении окрасок глубоких тонов в печатную краску рекомендуют вводить мочевины (80—200 г/кг печатной краски). Эффективность действия мочевины зависит от вида волокна, способа фиксации и марки дисперсного красителя.

Для предотвращения восстановления красителя под действием компонентов печатной краски в паровой атмосфере зрельника в краску вводят небольшие количества триоксохлората натрия. Поскольку многие дисперсные красители чувствительны к щелочам, в печатную краску добавляют уксусную кислоту (до pH 6). В качестве загустителей используют альгинат натрия, карбоксиметилцеллюлозу, трагант и их смеси.

Для фиксации дисперсных красителей на тканях из химических волокон используют различные методы. Так, фиксацию красителей на тканях из полиамидных и ацетатных волокон чаще всего осуществляют в среде насыщенного водяного пара при 100—102 °C (20—45 мин). Это обеспечивает получение на данных волокнах глубоких устойчивых окрасок.

Степень фиксации дисперсных красителей на полиэфирном и триацетатном волокнах даже в условиях длительного запаривания насыщенным паром и при введении в печатную окраску интенсификаторов не превышает 50%, что объясняется исключительно медленной диффузией молекул красящего вещества в глубь волокна. Поэтому дисперсные красители на тканях из этих волокон часто фиксируют путем прогревания текстильного материала горячим воздухом при 180—220 °C в течение 30—60 с или путем запаривания в среде перегретого пара при 165—180 °C в течение 4—8 мин. При использовании высокотемпературных способов фиксации необходимо применять красители, устойчивые к сублимации.

В настоящее время предложен эффективный способ фиксации красителей на тканях из синтетических волокон в условиях печати путем кратковременной (1—3 мин) обработки текстильного материала в парах кипящей азеотропной смеси органического растворителя и воды. Хорошие результаты на полиэфирных и

полиамидных волокнах могут быть достигнуты при обработке ткани в парах азеотропной смеси бензиловый спирт—вода (т. кип. 95—100°C) в течение 2—3 мин. Преимуществом этой смеси является малая токсичность бензинового спирта и невысокое содержание его в смеси (9%).

Одна из основных причин эффективного действия азеотропных смесей при фиксации красителей на химических волокнах—увеличение проницаемости волокна при воздействии на него фиксирующей среды. При обработке напечатанной ткани растворитель быстро проникает в гидрофобное волокно, образуя в нем субмикроскопические поры и сольватирова активные центры на поверхности этих пор. Пары воды также не являются инертным компонентом фиксирующей смеси. Они усиливают действие растворителя и увеличивают адсорбционную емкость волокна. Кроме того, азеотропные смеси способствуют молекулярному диспергированию и сольватации молекул красителя. Все это обеспечивает высокую скорость диффузии красящего вещества в волокнистый материал и эффективность азеотропной фиксации в целом.

В последние годы большой интерес проявляется к сублимационному способу печати тканей из химических волокон дисперсными красителями. Печатную краску сначала наносят на бумажную подложку, а затем при определенных температуре, давлении и продолжительности обработки рисунок переносится с бумаги на ткань в результате возгонки красителя с бумажной подложки. Процесс сублимации красителя протекает до перенасыщения паровой среды. После этого начинается конденсация паров красителя на поверхности ткани и его диффузия в глубь волокна.

При подборе красителей для данного способа печатания следует учитывать их способность к сублимации и устойчивость при 180—230°C. Красители должны обладать высоким сродством к волокну, обеспечивать получение окрасок с высокой устойчивостью к действию мокрых обработок и света. Этим требованиям чаще всего удовлетворяют азо-, антрахиноновые, дифениламино-, метиновые и нафтохиноновые дисперсные красители с молекулярной массой 250—350. Сублимационная способность красителей определяется не только их молекулярной массой, но и особенностями структуры, наличием в молекуле тех или иных заместителей. В качестве заместителей цианогруппы предпочтительнее, чем нитрогруппы, и атомы фтора предпочтительнее, чем атомы хлора. Краситель не должен содержать ионогенные группы. Некопланарное строение также увеличивает летучесть красителей. Способность к сублимации красителей, содержащих полярные группы, может быть сохранена при наличии внутри-молекулярных водородных связей.

Поскольку печатные краски наносят на бумагу в значительно меньших количествах, чем при печати по текстильным материалам, необходимы высококонцентрированные выпускные фор-

мы дисперсных красителей, позволяющие получать интенсивные расцветки, в том числе темных тонов.

В состав печатной краски для нанесения рисунка на переносную бумагу входят: дисперсный краситель (10%), связующее вещество (синтетические смолы, эфиры целлюлозы; 15%), растворитель (вода или органические растворители; 75%). При необходимости добавляют вещества, регулирующие адгезию бумаги к ткани во время сублимации дисперсного красителя, а также интенсификаторы, обеспечивающие более быстрый и полный переход красителя на волокно в процессе термопечати. Напечатанную бумагу быстро сушат в возможно более мягких условиях.

Перенос красителя с бумаги на текстильный материал может осуществляться как периодическим, так и непрерывным способами. В последнем случае для перевода рисунка бумагу и текстильное полотно сматывают с рулонов, складывают «лицом к лицу» и пропускают по обогреваемому барабану, после чего разделяют. Для интенсификации процесса перехода красителя на ткань и проникновения его в глубь волокна рекомендуют применять перфорированные барабаны, внутри которых создается небольшой вакуум; обогрев бумаги и ткани осуществляется с помощью инфракрасных излучателей. Оптимальные параметры процесса переводной печати определяются в основном типом волокнистого материала, из которого изготовлена ткань. Так, для тканей из полиэфиновых волокон оптимальные условия термопечатания: 200—230°C, 10—30 с; для полиамидных и триацетатных тканей: 190—200°C, 20 с; для тканей из ацетатных волокон: 185°C, 15—20 с.

Существенным преимуществом сублимационного способа печатания перед другими способами является исключение операций фиксации красителя, промывки и сушки напечатанных тканей, вследствие чего не загрязняется окружающая среда, экономится вода, сокращается длительность производственного процесса. С помощью данного метода удается переводить на ткани рисунки любой сложности с исключительно хорошей резкостью контуров, получать полутонные переходы, позволяющие достигать особенно интересных эффектов печатания.

4.9. КРАШЕНИЕ И ПЕЧАТАНИЕ ТКАНЕЙ ПИГМЕНТАМИ

Пигменты представляют собой нерастворимые в воде высокодисперсные окрашенные вещества, являющиеся соединениями различных классов.

В отличие от красителей других классов пигменты не обладают сродством к волокнистым материалам и могут быть закреплены на тканях лишь с помощью специальных связующих веществ. Химическая и физическая природа текстильного материала в данном случае не имеет существенного значения, поэтому пигменты могут быть использованы для крашения и печатания

тканей как из натуральных, так и из химических волокон. Однако наиболее целесообразно применение пигментов для окрашивания тканей из смеси природных и синтетических волокон, так как при крашении и печатании таких тканей обычно используют смеси красителей различных классов, для которых необходимы различные условия фиксации и промывки.

Отечественный ассортимент пигментов, выпускаемых для текстильной промышленности (в наименовании их ставится индекс ТП), в настоящее время охватывает достаточно широкую гамму цветов. К ним относятся в основном азопигменты, антрахиноновые и фталоцианиновые пигменты. Для крашения и печатания пригодны и некоторые пигменты с индексом В, предназначенные для крашения вискозы в массе. Используют также неорганические пигменты — диоксид титана, порошки металлов, что расширяет возможности узорчатой расцветки текстильных материалов.

В ближайшие годы отечественный ассортимент пигментов пополнится высокостойкими пигментами универсального применения, в основном пигментами полициклического ряда: хиакридоновыми, азафеналеновыми, дисазопигментами и другими.

Пигменты, применяемые в текстильной промышленности, должны давать на волокнистых материалах чистые и яркие окраски, устойчивые к действию света, щелочей, моющих препаратов и органических растворителей, применяемых при химической чистке; не должны изменять оттенка в условиях термообработки, необходимой для образования на волокне пленки связующего, а также при глажении ткани; дисперсность пигментных частиц не должна изменяться при хранении выпускных форм, а также в процессе приготовления печатных красок и красильных растворов.

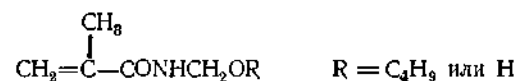
Пигменты выпускаются промышленностью в виде стабильных водных паст или высокодисперсных порошков. Оптимальная степень дисперсности пигментов в выпускных формах составляет 0,6—2 мкм. Размер и форма частиц пигментов, однородность и стабильность фракционного состава в значительной степени определяют красящую способность пигментов, глубину прокрашивания текстильного материала, колористические и физико-химические свойства получаемых окрасок.

Вследствие того, что пигменты закрепляются на тканях с помощью связующих веществ, устойчивость получаемых окрасок к трению, мокрому обмыванию и химической чистке зависит от типа применяемого связующего вещества. В качестве связующих чаще всего используют полифункциональные соединения, которые при повышенных температурах полимеризуются и образуют на волокне полимерные пленки. Применяют и водные эмульсии готовых высокомолекулярных соединений, так называемые латексы, которые образуют на волокнистом материале пленки в результате тепловой коагуляции при сушке или термообработке ткани.

Пленка связующего должна обладать хорошей адгезией к частицам пигмента и волокнистому материалу, должна быть бесцветной, эластичной, не должна растворяться в воде, водных растворах кислот и щелочей и размягчаться при действии органических растворителей, должна быть устойчива к действию света, тепла и окислителей и не изменять своих свойств со временем.

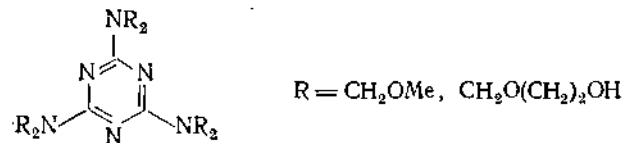
Полимерные пленки, удовлетворяющие этому комплексу требований, обычно получают на основе не индивидуального полифункционального соединения, а смеси различных по назначению исходных продуктов. Одни служат для образования прозрачной эластичной пленки (пленкообразующие), другие — для образования пространственной сетчатой структуры (сеткообразующие), обеспечивающей прочную связь текстильного материала с пленкой, в которой распределены частицы пигмента.

В качестве пленкообразующих веществ наиболее широко используют производные акриловой кислоты. Они дают полимерные пленки с хорошими физико-механическими свойствами и прозрачностью, обеспечивающей достижение максимальной яркости пигмента на ткани. Кроме того, полифункциональные соединения на основе акриловой кислоты способны не только к полимеризации, но и к взаимодействию с активными группами волокна или других соединений, т. е. в них совмещаются свойства пленкообразующего и сеткообразующего компонентов. Такими свойствами обладают, например *N*-бутоксиметил- и *N*-гидроксиметилметакриламиды:



Из производных акриловой кислоты на отечественных предприятиях в качестве пленкообразующих веществ чаще всего применяют латекс СКС-65ГП, эмукрилы.

В качестве сеткообразующих компонентов используют гидроксиметильные производные мочевины и триазина, например метазин, представляющий собой смесь пента- и гекса(метоксиметил)меламинов, и гликазин — смесь пента- и гекса(гидроксиметил)меламинов:



Подобные соединения образуют ковалентные связи не только с макромолекулами целлюлозы, но и с пленкообразующим компонентом, имеющим полифункциональный характер, обеспечивая тем самым прочную связь волокнистого материала с пленкой, в которой распределены частицы пигмента.

Наиболее широко пигменты применяют при печатании текстильных материалов. С их помощью можно получать на тканях яркие и сложные рисунки с четким контуром. При печатании одними пигментами отпадает необходимость в промывке и мыльной обработке напечатанной ткани, в результате чего упрощается технология, снижается стоимость обработки ткани после печатания, сокращается расход воды, электроэнергии, химикатов. Получаемые окраски отличаются высокой светостойкостью, устойчивостью к действию окислителей и восстановителей.

К недостаткам пигментной печати следует отнести невысокую устойчивость окрасок к трению в сухом и мокром состоянии, а также повышенную жесткость ткани в местах нанесения печатной краски.

В состав печатной краски обычно входят: пигмент в пасте, связующий состав (пленкообразующий и сеткообразующий компоненты), катализатор, загуститель и вспомогательные вещества (диспергаторы, защитные коллоиды и пеногасители, гидрофобные вещества, реагенты, способствующие увеличению адгезии связующего к волокну). Состав печатной краски, ее вязкость выбирают в зависимости от природы волокнистого материала.

Одним из необходимых компонентов печатной краски является катализатор поликонденсации сеткообразующего агента (метазина или гликазина) и его реакции с активными группами целлюлозы. В качестве катализатора обычно используют хлорид или сульфат аммония.

Особое внимание при пигментной печати уделяется выбору загустителей. Загуститель вместе с пигментом прочно фиксируется на волокне с помощью связующего и удалить его в процессе промывки практически не удается. Присутствие же загустителя в местах нанесения печатной краски придает ткани жесткость. Поэтому при печати пигментами долгое время применяли эмульсионные загустки, в состав которых входят уайт-спирит, вода и эмульгаторы (гидроксизетилованные фенолы, спирты, кислоты, производные целлюлозы, поливиниловый спирт). Примерный состав эмульсионной загустки приведен ниже (в г/кг):

Уайт-спирит	750—800
Эмульгатор	2—5
Вода	250—200

Печатная краска на основе эмульсионной загустки содержит следующие компоненты (г/кг):

Пигмент в пасте	25—100	Хлорид аммония,	25
Эмульсионная загустка	795—665	25%-ный раствор	
Латекс СКС-65ГП	75—100	Аммиак водный,	5—10
Метазин	75—100	25%-ный	

Напечатанную ткань после сушки подвергают термической обработке при 150—200 °С в течение 5—2,5 мин.

Применение эмульсионных загусток на основе органических растворителей связано с повышенной пожароопасностью и ухудшением санитарно-гигиенических условий труда, поэтому в последние годы все более широкое развитие получают так называемые безбензиновые способы пигментной печати. Изыскиваются и синтезируются загустители, которые могли бы образовывать высоковязкие водные растворы при относительно небольшом содержании сухого вещества.

При использовании водорастворимых загустителей отпадает необходимость в применении эмульгаторов, что уменьшает пенообразование при печатании и способствует получению более четких контуров. Окраски, полученные при печатании водными составами пигментов, обычно более устойчивы к сухому и мокрому трению и к стирке, чем при печатании красками с эмульсионными загустками.

В отечественной практике хорошо зарекомендовали себя загустки на основе метилцеллюлозы, которые обеспечивают получение расцветок максимальной яркости. В состав загустки входят (в г/кг):

Метилцеллюлоза МЦ-100	20	Вода горячая (70—80 °С)	400
Стеарокс-6	30	Вода холодная	550

Для приготовления загустки в горячую воду вводят расчетное количество метилцеллюлозы и стеарокса-6 и перемешивают до полного смачивания компонентов. После этого добавляют холодную воду и размешивают в течение 1—2 ч до полного растворения метилцеллюлозы с образованием прозрачного вязкого раствора.

Большой интерес представляют синтетические загустители на основе производных акриловой кислоты. В состав печатной краски на основе акрилатной загустки входят следующие компоненты (в г/кг):

Пигмент в пасте	80	Стеарокс-6,	20
Эмукрил М	200	~30%-ный раствор	
Эмукрил П	20	Сульфат аммония,	10
Гликазин	20	~30%-ный раствор	
Этиленгликоль	15	твор	
Мягчитель	12	Загустка акрилатная	До 1 кг

Ткань после печатания высушивают и подвергают термической обработке в течение 2,5 мин при 170—180 °С или в течение 5 мин при 140—150 °С. Напечатанная ткань имеет мягкий гриф; устойчивость окраски к сухому трению и мокрому вытиранию около 4 баллов.

В крашении текстильных материалов пигменты применяются значительно реже, чем в печати. Это связано с тем, что их можно использовать лишь для получения окрасок светлых тонов;

при крашении же в насыщенные темные тона ткань приобретает жесткий гриф, а образующиеся окраски неустойчивы к трению.

При крашении пигментами ткань пропитывают составом, содержащим (в г/л):

Пигмент в пасте	5—20	Метазин	15—20
Латекс СКС-65ГП	30—100	Сульфат аммония,	10—15
Аммиак водный,	15—20	25%-ный раствор	
25%-ный			

После пропитки ткань сушат и обрабатывают в термическом зрельнике при 130—140 °С в течение 2—3 мин.

Достоинствами этого метода крашения являются: высокая устойчивость получаемых окрасок к действию света и хлора, возможность однотонного окрашивания тканей из смесей волокон, простота технологии (не требуется промывка окрашенного материала). Кроме того, процесс крашения пигментами можно совмещать с несминаемой отделкой тканей с помощью предконденсатов термореактивных смол (см. гл. 5). Однотонный совмещенный способ крашения и отделки отличается высокой экономичностью.

4.10. КРАШЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ ВОЛОКОН

В последние годы резко увеличился выпуск текстильных и трикотажных изделий из смеси синтетических и натуральных или искусственных волокон. Большое распространение получили, в частности, ткани из смеси целлюлозных (хлопок, лен, вискозное волокно) и полиэфирных или полиамидных волокон, из смеси шерсти с полиэфирным, полнакрилонитрильным или полиамидным волокном.

Синтетические волокна благодаря высокой прочности, эластичности, устойчивости к действию химических реагентов и микроорганизмов позволяют повысить качество, надежность, долговечность текстильных изделий. В то же время природные волокна сообщают тканям из смеси волокон высокие санитарно-гигиенические и сорбционные свойства, позволяют компенсировать повышенную гидрофобность синтетических волокон. Таким образом, текстильные изделия из смеси природных и синтетических волокон сочетают в себе ценные свойства этих волокон, отличаются хорошими эксплуатационными свойствами, обогащают и расширяют ассортимент продукции текстильной промышленности.

Быстрый рост выпуска тканей из смесей волокон выявил необходимость разработки новых технологических процессов крашения, создания усовершенствованных типов и выпускных форм красителей. Это связано с трудностями достижения однотонной равномерной окраски при крашении текстильных материалов из

смеси волокон, обусловленными следующими причинами: различиями в химическом строении и физической структуре гидрофобной и гидрофильной составляющих смеси, различным сродством красителей к разным волокнам смеси, разной скоростью и степенью фиксации красителей на компонентах смеси.

Для крашения тканей из смеси синтетических и целлюлозных волокон используют различные варианты периодических, полунепрерывных и непрерывных (однотонных и двухтонных) способов. Наибольшее практическое значение имеет непрерывный способ крашения термозоль.

С технологической точки зрения процесс крашения осуществить легче, если для окрашивания обоих компонентов смеси используются красители одного класса. Красящими веществами, обладающими сродством к гидрофильной и гидрофобной составляющим ткани, являются кубозоли, кубовые красители, водорастворимые сернистые красители. Для крашения тканей из смеси волокон применяют также пигменты.

Кубозоли обычно используют для получения окрасок светлых и средних тонов. Ткань плюсоют составом, в который входят кубозоль, смачиватель НБ (1 г/л), нитрит натрия (5—8 г/л), и затем после промежуточной сушки подвергают термообработке при 205—210 °С в течение 30—60 с. Далее для проявления кубозоля ткань плюсоют раствором серной кислоты (10 мл/л), пропускают через воздушный зрельник, промывают и сушат. При этом оба вида волокна закрашиваются с одинаковой интенсивностью.

Кубовые красители в виде натриевых солей лейко соединений не имеют сродства к синтетическим волокнам и способны прочно фиксироваться на этих волокнах только в форме нерастворимых пигментов. Поэтому крашение тканей из целлюлозных и, например, полиэфирных волокон кубовыми красителями осуществляется исключительно по двухстадийному суспензионному способу. К применяемым кубовым красителям предъявляются очень высокие требования в отношении степени дисперсности и устойчивости к воздействию высоких температур, используемых при термообработках ткани. Этим требованиям отвечают «полиэстроновые» (ФРГ) кубовые красители. Их применяют для получения однотонных окрасок на смесях полиэфирных волокон с целлюлозными при крашении по непрерывному способу. Технология крашения такими красителями включает: плюсование суспензией красителя, сушку, термообработку в течение 30—60 с при 205—210 °С для фиксации красителя на полиэфирной составляющей смеси, плюсование восстановительным раствором (гидроксид натрия и дитионит натрия), запаривание для закрепления лейко соединения кубового красителя на целлюлозном волокне, окислительную обработку, промывку, сушку.

По той же технологической схеме могут быть применены для крашения тканей из полиэфирного и целлюлозного волокон некоторые отечественные кубовые красители (около 15 марок)

в виде порошков для суспензионного крашения. Эти красители дают стабильные суспензии, равномерно фиксируются на составляющих смеси, не сублимируют в процессе термофиксации. Их применение позволяет получать достаточно яркие однотонные окраски, обладающие высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям и свету. Степень фиксации кубовых красителей на тканях из смеси волокон составляет 80—90%. Для крашения этих тканей не рекомендуется применять Кубовый желтый ЗХД, поскольку он имеет недостаточную устойчивость к свету, и Кубовый ярко-фиолетовый КД, дающий разные оттенки на хлопковой и полиэфирной составляющих.

Процесс крашения тканей из смеси волокон пигментами весьма экономичен (уменьшается расход электроэнергии, воды), его можно совмещать с операциями заключительной отделки. Пигменты фиксируются на этих тканях с помощью связующих. Связующее, остающееся на ткани, делает ее жесткой, поэтому пигменты используют для получения окрасок светлых тонов и, в основном, в печати.

При использовании красителей одного класса для окрашивания тканей из смеси волокон чаще всего можно получить окраски лишь светлых и средних тонов. Поэтому в большинстве случаев крашение осуществляют, применяя красители двух разных классов. При крашении тканей из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон для закрашивания полиэфирной составляющей смеси, как правило, используют дисперсные красители, а для целлюлозной составляющей — кубовые красители, кубозоли, активные, сернистые, прямые красители и нерастворимые гидроксикрасители. Наиболее широко применяют смеси дисперсных красителей с кубовыми, а также с активными.

Наряду со специально подобранными дисперсными и кубовыми красителями, из которых можно создавать необходимые смеси, в настоящее время выпускают готовые смесовые композиции на основе этих красителей, использование которых дает ряд преимуществ: упрощается рецептура красильной ванны, облегчается взвешивание, растворение и диспергирование красителей, достигается лучшая воспроизводимость цвета. Готовые смесовые композиции кубовых и дисперсных красителей выпускают под различными названиями: Коттестрены (ФРГ), Терракотон (Швейцария), Хеласины (ПНР).

В нашей стране из имеющегося ассортимента кубовых и дисперсных красителей отобраны красители, комбинируя которые можно получить цвета алый, бордо, синий, зеленый, коричневый и черный. В настоящее время проводятся работы по созданию отечественного ассортимента смесовых красителей на основе дисперсных и кубовых. Эти красители получили название полицелы. Изготовлены и испытаны опытные партии этих красителей, которые предназначены для крашения тканей из смеси полиэфир — хлопок, полиэфир — вискозное волокно, полиэфир — лен по термозольному и высокотемпературному способам.

Следует отметить, что основная трудность создания готовых смесовых композиций дисперсных и кубовых красителей состоит в том, что они, как правило, не обеспечивают строгого воспроизведения цвета на тканях с различным содержанием синтетической и целлюлозной составляющих.

Технологический процесс крашения тканей из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон по термозольному способу коттестреновыми красителями включает те же операции, что и при использовании кубовых красителей: плюсование ткани суспензией красителя, промежуточную сушку, термообработку при 200—210 °С в течение 15—60 с, в процессе которой дисперсный краситель фиксируется на полиэфирной составляющей, восстановительную обработку для кубового красителя, запаривание при 102—105 °С в течение 50 с, окислительную обработку, промывку, сушку. Эти красители могут быть использованы также для высокотемпературного крашения пряжи и тканей из полиэфирных и целлюлозных волокон в аппаратах автоклавного типа.

Для крашения тканей из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон в смеси с дисперсными красителями часто применяют и активные красители, преимуществом которых являются яркость и устойчивость получаемых окрасок, простота применения. Большой интерес к совместному использованию красителей именно этих двух классов объясняется еще и тем, что процессы фиксации дисперсных и активных красителей на волокнах могут быть совмещены при крашении по способу термозоль. Для осуществления данного способа применяют специально отобранные красители обоих классов. Для дисперсных красителей важна высокая степень фиксации в щелочной среде, для активных — высокая степень фиксации в условиях термообработки. Из активных красителей для термозольного крашения наиболее пригодны моноклортриазиновые красители.

Наиболее простым и экономичным является однованный способ термозольного крашения тканей из смеси волокон дисперсными и активными красителями. В состав плюсовочного раствора помимо красителей входят: мочевина, карбонат или гидрокарбонат натрия, сульфат натрия, альгинат натрия, смачиватель. После плюсования и сушки ткань подвергают термообработке в течение 1—1,5 мин при 200 °С, промывают и высушивают.

Для успешного проведения однованного процесса крашения необходимо особенно тщательно подбирать красители. Для расширения ассортимента пригодных дисперсных красителей желательно снизить щелочность красильной ванны, так как для многих из них при введении в рабочий раствор щелочей наблюдается не только уменьшение фиксации, особенно при крашении в темные цвета, но и ухудшение устойчивости окраски. В качестве щелочного агента рекомендуется применять гидрокарбонат натрия (~ 10 г/л).

Мочевина в плюсовочном растворе повышает растворимость активного красителя и способствует лучшему закреплению его на целлюлозном волокне при термической обработке ткани. Однако концентрация ее не должна превышать 50 г/л, так как присутствие больших количеств мочевины в растворе вызывает выделение летучих продуктов в атмосферу термозольной камеры и цеха, снижение степени фиксации дисперсных красителей на полиэфирном волокне, увеличение загрязняемости целлюлозной составляющей дисперсным красителем и в связи с этим некоторое снижение устойчивости окрасок к свету и мокрым обработкам.

Двухванный способ термозольного крашения смесью дисперсных и активных красителей включает: плюсование ткани раствором активного и дисперсного красителей без щелочного агента в присутствии диспергатора, мочевины, загущающего вещества, сушку, термическую обработку при 195—200 °С, плюсование раствором гидроксида натрия в присутствии хлорида натрия, запаривание ткани при 103—105 °С, промывку, сушку. При этом способе крашения повышается стабильность красильных ванн, исключается влияние щелочных агентов на дисперсные красители.

Крашение тканей из смеси полиамидных и целлюлозных волокон в светлые тона можно проводить, используя некоторые прямые красители. Для получения окрасок средних и темных тонов полиамидные волокна окрашивают дисперсными, кислотными или кислотными металлсодержащими красителями, а целлюлозные волокна — прямыми светопрочными красителями.

В настоящее время широкое применение находят текстильные материалы из смеси шерсти с различными волокнами: вискозным, полиэфирным, полиакрилонитрильным, полиамидным. Очень часто их изготавливают из индивидуально окрашенных компонентов, но в будущем предусматривается все больший переход на крашение этих материалов специально подобранными красителями по однованному или двухванному способам.

Для крашения тканей из смеси шерстяного и вискозного волокон по однованному способу широко применяют специальные смесовые красители, которые представляют собой композиции специально подобранных прямых и кислотных красителей. По устойчивости окрасок к различным физико-химическим воздействиям они подразделяются на пять групп.

К первой группе относятся красители, представляющие собой смесь обычных прямых и кислотных красителей, при применении которых получают окраски с устойчивостью к свету до четырех баллов. Смесовые красители такого типа выпускаются под различными названиями: Веганы (ГДР), Мединалы (ЧССР), Унионы (ПНР), Котоланы (ФРГ), Тетраминны (Швейцария).

Ко второй группе относятся красители, при крашении которыми получают окраски с устойчивостью к свету 4—6 баллов.

Они представляют собой смесь прямых светопрочных и кислотных красителей, окрашивающих шерсть из нейтральных и слабых кислотных ванн. Эти красители выпускаются под названиями: Веганы прочные (ГДР), Мединалы (ЧССР), Унионы прочные (ПНР), Котоланы прочные (ФРГ), Тетраминны прочные (Швейцария), Дюралоны смесовые (Англия).

К третьей группе относятся красители, представляющие собой смесь прямых светопрочных (иногда хромирующихся) прямых красителей и кислотных однохромовых красителей; они обладают высокой устойчивостью к различным физико-химическим воздействиям. Это Унионы хромовые (ПНР), Мединалы хромовые (ЧССР), Котоланы хромовые (ФРГ), Тетраминны хромовые (Швейцария), Висхромы (Англия).

Красители четвертой группы представляют собой смесь прямых светопрочных и кислотных металлсодержащих красителей комплекса 1:2. Устойчивость к свету получаемых окрасок составляет 6 баллов и выше. Эти красители выпускаются под названиями: Веганы прочные М (ГДР), Мединалы ЕЛ (ЧССР), Котоланы прочные Л (ФРГ), Висколанты прочные (Швейцария).

К пятой группе относятся красители, представляющие собой смесь прямых красителей, упрочняемых на волокне солями меди, и кислотных металлсодержащих красителей комплекса 1:2. Они дают окраски с высокой устойчивостью к мокрым обработкам и свету. Эти красители выпускаются под названиями: Веганы купроксоновые (ГДР), Котоланы медьсодержащие (ФРГ).

При крашении смесовыми красителями на основе прямых и кислотных красителей, а также прямых и кислотных металлсодержащих красителей комплекса 1:2 в красильный раствор, содержащий краситель и сульфат натрия (10—40% от массы ткани), при 50 °С вносят текстильный материал и окрашивают в течение 15 мин, далее в течение 20—30 мин температуру раствора повышают до 95 °С, продолжают крашение в течение 30—45 мин при этой температуре, а затем еще 30—45 мин в остывающей ванне. Окрашенный материал тщательно промывают.

При крашении тканей смесью прямых светопрочных и однохромовых красителей в красильный раствор, содержащий необходимое количество красителя, сульфат натрия (2—10%), бихромат калия (0,2—2%), уксусную кислоту (0,25—1,5%) и сульфат аммония (0,8—4%), нагретый до 50 °С, вносят текстильный материал и окрашивают 15 мин, затем раствор в течение 30—45 мин нагревают до 95 °С, продолжают крашение при этой температуре 30—45 мин и затем еще 45—60 мин при постепенном охлаждении ванны до 60—70 °С. При крашении в темные тона бихромат калия, уксусную кислоту и сульфат аммония вводят в красильный раствор после крашения в течение 15 мин при 95 °С и красят еще 30—35 мин.

При крашении тканей из смеси шерстяного и полиэфирного волокон чаще всего применяют смеси дисперсных и кислотных

или кислотных металлсодержащих красителей. Основная проблема, возникающая при крашении таких тканей, — загрязнение шерстяного волокна в процессе крашения дисперсными красителями, имеющими очень низкие показатели устойчивости окраски на шерсти. Поэтому для получения окрасок ярких оттенков с хорошими показателями устойчивости необходима специальная обработка для удаления поверхностно сорбированного дисперсного красителя с шерстяного волокна. С этой целью используют обработку моющими препаратами, а также восстановительную или окислительную обработку.

К красителям, применяемым для крашения тканей из смеси шерсти и полиэфирного волокна, предъявляется ряд требований. Так, дисперсные красители должны хорошо сорбироваться полиэфирным волокном, слабо закрашивать шерстяное волокно, обладать термостойкостью, обеспечивать высокие показатели устойчивости окраски к свету и светопогоде при крашении с интенсификаторами. Красители для шерстяного компонента смеси должны окрашивать шерстяное волокно из нейтральных или слабокислых ванн, должны быть устойчивы к мыльной обработке при 70 °С и к действию интенсификаторов, применяемых для крашения полиэфирной составляющей. Из дисперсных красителей перечисленным выше требованиям отвечают дисперсные моноazo- и антрахиноновые красители.

Выпускаются также специальные смесовые красители для крашения тканей из смеси шерсти и полиэфирного волокна по однованному способу. В состав этих красителей входят кислотные или кислотные металлсодержащие красители комплекса 1:2 и некоторые дисперсные красители. Смесовые красители для крашения смеси шерстяного и полиэфирного волокна выпускают под названиями: Ланестрены (ФРГ), Форозины (Швейцария), Резоламины (ФРГ), Веланы (ПНР).

Крашение тканей из смеси шерсти и полиэфирного волокна может осуществляться по однованному и двухванному способам.

При крашении по однованному способу оба компонента смеси окрашиваются одновременно смесью дисперсных и, например, кислотных красителей, затем ткань тщательно промывают для удаления дисперсного красителя с шерстяного волокна.

В красильном растворе, содержащем выравнитель (1—1,5% от массы волокна), интенсификатор (2—8%), сульфат аммония и уксусную кислоту (до pH 5—5,5), нагретом до 50 °С, обрабатывают ткань в течение 10 мин. Затем в раствор вводят красители и ведут крашение при 50 °С в течение 10 мин, далее в течение 45 мин температуру повышают до 100 °С или, при наличии специального оборудования, до 105—107 °С и красят, соответственно, 60—120 или 60—90 мин. Затем красильную ванну охлаждают до 80 °С и выдерживают еще 20 мин. (Повышение температуры крашения до 105—107 °С обеспечивает лучшую накрашиваемость полиэфирного волокна дисперсными красителями, сокращает продолжительность крашения, позво-

ляет уменьшить количество интенсификатора в ванне.) В заключение окрашенный материал обрабатывают раствором неионогенного моющего препарата при 50—70 °С и промывают водой.

При двухванном способе крашения, рекомендуемом для получения темных и некоторых средних тонов, вначале окрашивают дисперсными красителями полиэфирную составляющую, затем проводят восстановительную обработку для устранения загрязнения шерсти дисперсными красителями и в новой красильной ванне окрашивают шерстяное волокно кислотными, хромовыми или активными красителями обычными способами.

Крашение тканей из смеси полиэфирных волокон и шерсти некоторыми смесовыми, в частности ланестреновыми, красителями, можно осуществлять по полунепрерывному способу. Текстильный материал плюсуют смесью красителей, сушат при 100 °С, подвергают термообработке в течение 60 с при 190—200 °С. Затем ткань обрабатывают в жгутовой красильной барке раствором, содержащим выравнитель, сульфат натрия и уксусную кислоту или сульфат аммония (до pH 5,5—6,5). Ткань погружают в ванну при 50 °С, затем в течение 45 мин раствор доводят до кипения и обрабатывают в течение 1 ч. После этого ткань промывают теплой и холодной водой.

Приведенные примеры крашения текстильных материалов, изготовленных из смеси волокон, не исчерпывают всего многообразия имеющихся технологических возможностей. Эти примеры лишь показывают общие пути решения проблемы, основанные на применении красителей индивидуальных классов и специальных выпускных форм в виде смесей красителей различных классов.

ГЛАВА 5

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ ОТДЕЛКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основной целью заключительной отделки является придание текстильным материалам таких свойств, как повышенная износостойкость, несминаемость, безусадочность, водоупорность, огнестойкость, сопротивление истиранию, устойчивость к гниению, а также получение на тканях эффектов стойкого тиснения, устойчивого блеска и др. Все операции обработки тканей при их заключительной отделке можно подразделить на механические и химические. Процессы механического цикла отделки

здесь не рассматриваются. Операции химического цикла отделки основаны на применении различных типов отделочных препаратов. Многие из них наряду с красителями, промежуточными продуктами и другими препаратами выпускаются предприятиями анилинокрасочной промышленности.

Все отделочные препараты можно разделить на две большие группы. В первую из них входят простые химические соединения, достаточно хорошо растворимые в воде и имеющие, как правило, не меньше двух активных группировок, чаще всего гидроксиметильных, посредством которых эти вещества реагируют с функциональными группами волокна, сшивая макромолекулы, или между собой, образуя в волокне высокомолекулярные соединения — смолы. Эти мономерные соединения получили название предконденсатов термореактивных смол; превращение их из мономеров в смолу и взаимодействие с функциональными группами волокна проходят только при повышенных температурах.

Вторая группа препаратов включает в основном готовые растворимые или нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения. Их используют для отделки текстильных материалов в виде устойчивых эмульсий. Такие препараты часто называют латексами.

При отделке используют также различные вспомогательные вещества, катализаторы, ускорители процессов и вещества, которые усиливают тот или иной приданный ткани эффект отделки.

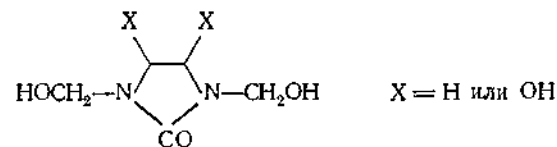
Предконденсаты термореактивных смол наиболее часто получают на основе мочевины или меламина; характерными представителями являются N,N' -ди(гидроксиметил)мочевина $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$ и гекса(метоксиметил)меламин (см. разд. 4.9). На основе этих соединений выпускают технические продукты карбамол и метазин.

Карбамол выпускают в виде 40%-ной водной пасты белого цвета. Помимо N,N' -ди(гидроксиметил)мочевины технический продукт содержит около 10% моногидроксиметилмочевины, свободный формальдегид и 10—12% мочевины. Карбамол хорошо растворим в теплой воде. Наличие свободных гидроксиметильных групп и подвижного водорода у атома азота делает препарат очень активным к реакциям смолообразования, поэтому карбамол не рекомендуется хранить более 2—2,5 месяцев.

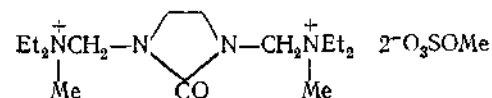
Метазин — бесцветная или слегка желтоватая прозрачная сиропообразная жидкость или студенистая масса, полностью растворимая в воде. В техническом продукте содержится некоторое количество и гидроксиметильных групп.

На основе N,N' -ди(гидроксиметильных) производных имидазолидинона ($\text{X}=\text{H}$) и дигидроксиимидазолидинона ($\text{X}=\text{OH}$), обладающих высокой активностью в реакциях с функциональными группами волокна и мало склонных к смолообразованию,

выпускают технические препараты карбамол ЦЭМ и карбамол ГЛ, соответственно.



Оба препарата являются бесцветными или слегка желтоватыми вязкими жидкостями; содержание основного вещества не менее 50%. В ряде случаев для отделки текстильных материалов используют более сложные производные имидазолидинона, например препарат этамон ДС, который, по-видимому, имеет следующее строение:



Этамон ДС выпускается в виде 50%-ного водного раствора, легко смешивающегося с карбамолом, метaziном, карбамолом ЦЭМ.

Представляют интерес ди(гидроксиметильные) производные триазинов, на основе которых выпускают препараты карбазон Э ($\text{R}=\text{Et}$) и карбазон О ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$).



Латексы, применяемые при отделке текстильных материалов, имеют общую формулу $[-\text{CH}_2-\text{CRR}'-]_n$. Наиболее часто используют латексы на основе поливинилхлорида ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Cl}$), поливинилацетата ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{OAc}$), полистирола ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Ph}$), эфиров поливинилового спирта ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{OAlk}$), эфиров полиакриловой ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{COOAlk}$) и полиметакриловой ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{COOAlk}$) кислот.

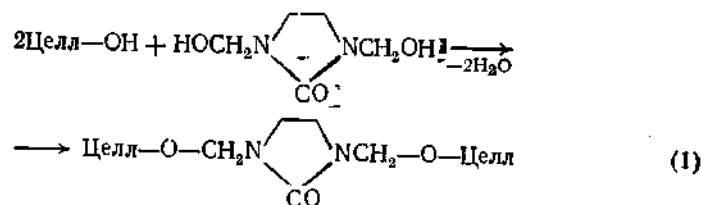
Препараты этого типа являются термопластичными смолами; при высокой температуре в условиях осуществления процесса отделки тканей они размягчаются. Средний размер частиц дисперсии составляет около 1 мкм; технические продукты достаточно устойчивы, легко разбавляются водой и содержат около 25—30% сухого остатка.

Предконденсаты термореактивных смол наиболее часто применяют при отделке для сообщения текстильным материалам свойств малой сминаемости, безусадочности, формоустойчивости и других эффектов. Высокомолекулярные латексы применяют главным образом для получения на тканях несмываемых аппретов, а также в качестве вспомогательных препаратов при малосминаемой, безусадочной и других видах отделки.

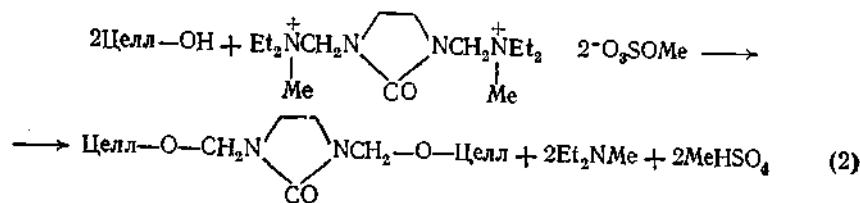
5.1. МАЛОСМИНАЕМАЯ, ПРОТИВОУСАДОЧНАЯ, ФОРМОУСТОЙЧИВАЯ И ДРУГИЕ ВИДЫ ОТДЕЛКИ

Под малой сминаемостью волокнистого материала понимают способность его быстро восстанавливать исходную форму и расправлять складки после прекращения действия сминающей нагрузки. Различают несминаемость текстильного материала в сухом или мокром состоянии.

В основе придания целлюлозным текстильным материалам свойств несминаемости лежит реакция сшивки макромолекул (уравнение 1). Реакция проходит внутри волокна на свободных поверхностях элементарных фибрилл, макромолекулярные цепи которых содержат большое число гидроксильных групп, не связанных водородными связями. Если «сшивка» макромолекул проводится в сухом волокне, то достигается эффект несминаемости текстильного материала в сухом состоянии. В этом случае обычно достаточно ввести 4—5 мостиков на 100 ангидроглюкозных остатков целлюлозы.



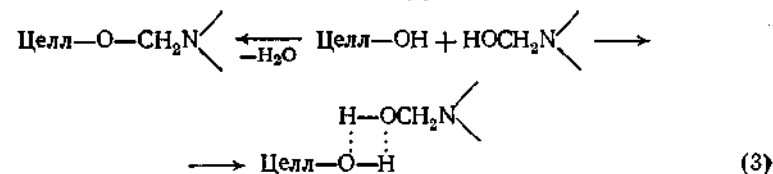
При проведении этой реакции, когда волокно находится во влажном состоянии или когда макромолекулы целлюлозы сохраняют то положение, которое соответствует влажному набухшему волокну, достигается эффект несминаемости в мокром состоянии. Для этой цели проще всего использовать препараты типа этамона ДС (уравнение 2). Выделяющиеся в процессе реакции алкиламины удерживают волокно в набухом состоянии и тем самым способствуют проявлению эффекта несминаемости в мокром состоянии. Несколько снижается и число сшивок: обычно до 0,5—1 на 100 элементарных звеньев.



Образование поперечных связей протекает с достаточной скоростью только в присутствии катализатора и при температуре выше 100 °С. В качестве катализаторов используют соли металлов (например, хлорид магния) или соли аммония (чаще всего, хлорид аммония).

В условиях отделки текстильных материалов предконденсатами термореактивных смол в волокне протекают не только реакции сшивки макромолекул; образуются и нерастворимые смолообразные продукты. Эти реакции весьма сложны и мало изучены.

Образующиеся смолообразные продукты удерживаются в волокне достаточно прочно вследствие образования водородных и ковалентных связей с целлюлозой (уравнение 3).



Реакция «сшивки» макромолекул волокна более желательна, чем образование смолы в его пустотах.

При осуществлении процессов малосминаемой отделки в производственных условиях отделочные препараты обычно используют совместно с мягчителями, пластификаторами, смачивателями и другими соединениями. Из таких вспомогательных веществ следует прежде всего назвать препарат АМ, алкамон ОС-2, стеарокс-6 и стеарокс-920, аламин М, кремнийорганические препараты.

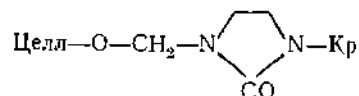
Обычно в процессе придания тканям из целлюлозных волокон эффектов малой сминаемости или противоусадочности ткани пропитывают раствором предконденсата смолы, содержащим катализатор, мягчитель и другие вспомогательные вещества, сушат, подвергают термической обработке и промывают.

При отделке вискозных штапельных тканей для достижения требуемого эффекта обычно наносят 8—12% отделочного препарата, для хлопчатобумажных тканей достаточно 5—8%. В первом случае используют карбамол, метазин или их смесь, во втором — карбамолы ЦЭМ или ГЛ или карбазоны Э и О. При совместном использовании этамона ДС и карбамолы ЦЭМ ткань приобретает малосминаемость одновременно в сухом и мокром состоянии; такой вид отделки условно называют «стирай—носи», т. е. изделие практически не требует глажения после стирки и высушивания.

Если ткань, пропитанную раствором предконденсата, после сушки пропустить через каландр и только после этого направить на термическую обработку, то в зависимости от типа каландровых валов можно получить различные устойчивые к стиркам эффекты тиснения, серебрения, лошения и т. д. При этом на стадии каландрирования поверхности текстильного материала придается нужная форма, а на стадии термообработки эта форма фиксируется путем сшивки макромолекул волокна и отложения в нем смолы именно в том положении, которое задано при каландрировании.

Интересным является такой вариант отделки, когда ткань на текстильной фабрике только пропитывают раствором предконденсата смолы и ускорителя реакции. Затем после сушки в мягких условиях, минуя стадию термообработки, ткань передается на швейные предприятия, где из нее изготавливают нужные изделия, задают им требуемую форму и затем осуществляют их термообработку. При этом сшивка макромолекул волокна происходит в готовом изделии, и эта форма не утрачивается при эксплуатации и стирках.

Наличие в волокне термореактивных смол увеличивает реакционную способность целлюлозы к взаимодействию с некоторыми типами красителей, в частности с активными красителями. Это открывает возможность для совмещения технологических процессов отделки и крашения. При осуществлении таких одновременных процессов в пропиточный раствор, содержащий предконденсат смолы, катализатор и мягчитель, вводят активный краситель. Дальнейшие операции сушки, термической обработки и промывки проводят так же, как и при малосминаемой отделке; фиксация красителя в волокне в этом случае происходит с помощью предконденсата или образованной из него смолы:



При использовании красителей, не реагирующих с образующейся в волокне термореактивной смолой (пигменты, кубовые красители), происходит своеобразная цементация их в результате процессов смолообразования; получаемые окраски имеют достаточно высокую устойчивость к мокрому обработкам.

Применение предконденсатов термореактивных смол позволяет придать текстильным материалам новые ценные свойства и эффекты: повышенную сопротивляемость смятию; приятную наполненность, эластичность и улучшенную драпируемость; устойчивость к усадке и способность сохранять заданную форму; эффекты тиснения, глянцевого блеска, лощения и др.; устойчивость к действию микроорганизмов.

Одновременно, однако, проявляются и нежелательные свойства: повышенная жесткость у вискозных штапельных тканей и снижение прочности у хлопчатобумажных тканей. Для частичной компенсации этих недостатков хлопчатобумажные ткани перед отделкой подвергают мерсеризации, а в процессе отделки используют смеси предконденсатов термореактивных смол с различными латексами.

5.2. НЕСМЫВАЕМЫЕ АППРЕТЫ

Этот способ отделки предназначен для повышения износостойчивости тканей, улучшения их драпируемости, придания требуемого грифа и товарного вида. Раньше для этой цели применяли

в основном крахмал, который удаляется с ткани после стирки. В настоящее время для аппретирования тканей применяют синтетические препараты, устойчивые к стиркам, поэтому аппреты на их основе получили название несмываемых. При получении несмываемых аппретов используют специальные препараты, например гликазин (см. разд. 4.9).

Гликазин образует в растворе ассоциированные частицы, которые при пропитке ткани локализуются преимущественно в периферических слоях волокна. В зависимости от желаемого грифа ткани применяют только один гликазин или его смеси с небольшими количествами полиэтиленовой эмульсии, препарата АМ или таких соединений (например, крахмал, поливиниловый спирт, акриламид, поливинилацетат), которые реагируют с гликазином при получении несмываемых аппретов.

В смесях с активными наполнителями (крахмал, поливиниловый спирт, поливинилацетатная эмульсия и т. д.) вместо гликазина можно применять, например, карбамол и метазин.

При получении несмываемых аппретов в волокне наполнители (X) присоединяются к молекуле целлюлозы с помощью мостиков (M) из остатков молекул гликазина, метазина, карбамола и аналогичных препаратов: Целл—O—M—X.

В значительно меньшей степени идет реакция сшивки макромолекул целлюлозы (Целл—O—M—X—M—O—Целл); это позволяет проводить данный вид отделки практически без потерь прочности текстильного материала.

Помимо композиции предконденсатов термореактивных смол или гликазина с активными наполнителями при получении несмываемых аппретов на тканях можно использовать латексы и эмульсии, строение которых было описано ранее. Латексы образуют на волокне пленку, обладающую высокой адгезионной способностью к целлюлозе. Сила сцепления пленки с волокном зависит от ее толщины и характера поверхности материала: чем тоньше пленка, тем выше сцепляемость ее с волокном. Кроме силы сцепления очень важными характеристиками пленки являются ее упругость, эластичность и устойчивость к многократным деформациям растяжения, сжатия и изгиба. Иногда для получения необходимого комплекса свойств пленки и отделанной ткани применяют композиционные аппретующие составы, получаемые путем смешения различных латексов, или используют специальные готовые препараты, например эмукрилы С, М, 2М.

На практике для получения на ткани несмываемых аппретов ее пропитывают раствором предконденсата смолы (20—80 г/л) с активным наполнителем (10—30 г/л) и катализатором (2—5 г/л) или высокодисперсной суспензией какого-либо латекса (10—50 г/л), отжимают, высушивают и иногда подвергают термообработке при 110—120°C.

В результате аппретирования повышается добротность и наполненность ткани, увеличивается прочность (на 20—25%), воз-

растает устойчивость к истиранию (в 2—15 раз). Эти ценные свойства ткани сохраняются почти полностью после 10—25 стирок.

5.3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ОТДЕЛКИ

В ряде случаев при заключительной отделке требуется не только улучшить те или иные эксплуатационные свойства текстильных материалов и повысить санитарно-гигиенические показатели, но и сообщить тканям из различных волокон новые специфические свойства: способность отталкивать воду и противостоять масляным и другим загрязнениям, огнестойкость, бактерицидность, устойчивость к гниению. Все эти отделки часто называют специальными, так как их осуществляют в большинстве случаев при обработке тканей специального и технического назначения. Несколько реже специальным видам отделок подвергают ткани бытового назначения.

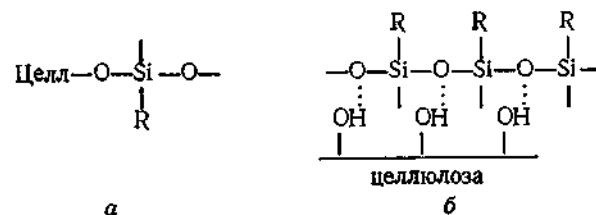
5.3.1. Водоотталкивающая отделка

Способность большинства волокон поглощать влагу основана на взаимодействии молекул воды с гидрофильными группами волокнообразующих полимеров. Следовательно, для того чтобы придать таким гидрофильным волокнам способность отталкивать воду, необходимо блокировать их активные группировки. Это достигается с помощью химической реакции, приводящей к превращению гидрофильных группировок в гидрофобные, или путем экранирования активных группировок гидрофобными пленками от контакта с молекулами воды. С этой целью используют: эмульсии восков, содержащие соли алюминия или циркония; кремнийорганические соединения (силиконы); органические комплексы хрома или алюминия; пиридинсодержащие соединения, например хлорид ациламидометилпиридиния; фторсодержащие препараты; гидроксиметилпроизводные различных соединений, содержащих длинные алкильные цепочки.

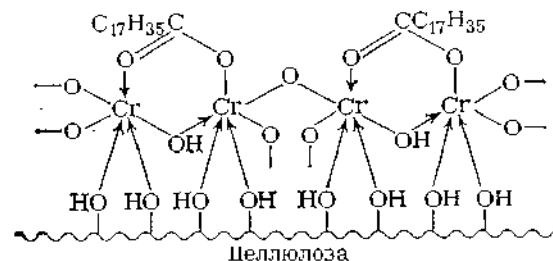
Эмульсии восков и парафинов, содержащие соли алюминия и циркония, представляют собой легко диспергирующиеся в теплой воде пасты белого цвета. Применение их основано на поверхностной гидрофобизации волокон вследствие отложения на них нерастворимых восков и парафинов, а также отложения в волокне солей алюминия и циркония. В некоторых случаях катионы металлов участвуют в реакции с волокном путем образования ионных и ковалентных связей.

Кремнийорганические соединения оказывают гидрофобизирующее действие на волокнистые материалы путем образования ковалентных (а) или водородных (б) связей. Во втором случае алкильные группы, связанные с атомом кремния, образуют гидрофобную поверхность, экранирующую гидрофильные группы волокна от взаимодействия с молекулами воды.

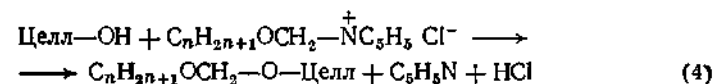
В ряде случаев кремнийорганические соединения применяют совместно с предконденсатами термореактивных смол. При этом кремнийорганические препараты могут взаимодействовать с предконденсатами и образуют в волокне смолу, в состав которой входят оба компонента.



Органические комплексы хрома или алюминия. Среди комплексных соединений, получаемых из высших жирных кислот и солей металлов, наиболее широкое распространение получил препарат хромолан. В волокне этот препарат образует труднорастворимые высокомолекулярные соединения, которые прочно удерживаются гидрофильными группами волокна. Гидрофобные остатки стеариновой кислоты ориентируются в плоскости, перпендикулярной поверхности волокон, создавая гидрофобную мономолекулярную пленку, придающую отделанной ткани мягкость и водоотталкивающие свойства.

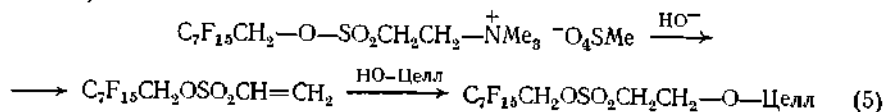


Пиридинсодержащие соединения алкилируют гидрофильные группы волокна, что обуславливает придание волокну гидрофобных свойств (уравнение 4). Чтобы предотвратить деструкцию целлюлозы выделяющейся хлороводородной кислотой, в состав пропиточного раствора, как правило, вводят ацетат натрия. В отличие от хромолана взаимодействие пиридинсодержащих гидрофобизаторов с волокном протекает при повышенной температуре.



Фторсодержащие препараты придают волокну гидрофобные и олеофобные свойства. Это обусловлено тем, что

они имеют самую низкую из всех известных соединений поверхностную энергию. Фторсодержащий препарат под действием щелочи переходит на волокне в активную форму, которая реагирует с целлюлозой (схема 5).



Совместное использование фторсодержащих препаратов, предконденсатов терморезактивных смол и алкилениминовых соединений дает на тканях эффекты водо- и маслостойкости.

Гидроксиметильные производные. Наиболее эффективны соединения, содержащие одновременно гидроксиметильные группы и остатки *N*-гидроксиметилламида стеариновой кислоты, например препараты фоботекс ФТЦ и аламин С. Они придают волокнистым материалам гидрофобные свойства за счет прохождения химической реакции между гидроксиметильными группами препарата и гидрофильными группами волокна и вследствие блокирования гидрофильных групп волокна при образовании в нем смолы.

5.3.2. Противогнилотная отделка

Наиболее склонны к разрушению под действием микроорганизмов, т. е. бактерий и грибов, изделия из целлюлозных волокон. Большинство бактерий лучше всего развивается при 30—40°C при содержании влаги в волокне более 9% и относительной влажности воздуха выше 75—85%.

В качестве средств защиты тканей от разрушения микроорганизмами неплохие результаты дает применение обычных предконденсатов мочевино- и меламинаформальдегидных смол, предназначенных для несминаемой отделки. Применение препаратов для гидрофобной отделки совместно с предконденсатами терморезактивных смол повышает устойчивость тканей к действию микроорганизмов, поскольку снижается поглощение волокном воды.

Однако наилучший эффект получают при специальной отделке целлюлозных тканей, в которой предусматриваются: а) химическое предупреждение роста бактерий путем закрепления на волокнах соединений, ядовитых для микроорганизмов; б) химическая модификация волокна.

Препараты первого типа получили название бактерицидных, или в более широком смысле, фунгицидных. К ним относятся нерастворимые соединения меди и других металлов, производные фенола, соли четвертичных аммониевых оснований, органические производные серы. Препараты второго типа реагируют

с гидроксильными группами целлюлозы с образованием лабильных связей. К ним относятся производные акридинового ряда (риванол и трипафлавин), соли хлорированных фенолов с сополимером целлюлозы и поли(5-винил-2-метилпиридина) и некоторые другие соединения. Аналогичный эффект дает ацетилирование и цианэтилирование целлюлозы.

5.3.3. Огнезащитная отделка

Для защиты текстильных материалов от действия огня используют следующие способы: а) нанесение на ткань веществ, которые при температуре горения разлагаются с выделением негорючих газов; б) образование на ткани негорючей пленки, защищающей волокно при горении от контакта с кислородом воздуха; в) химическое преобразование целлюлозы и повышение устойчивости ее макромолекулярных цепей к термическому расщеплению.

Для защиты волокнистых материалов от возгорания предложено большое число самых разнообразных неорганических и органических веществ. По устойчивости огнезащитного эффекта к мокрым обработкам различают следующие виды огнезащитной отделки: временную, ограниченно устойчивую и устойчивую.

В настоящее время наибольшее внимание уделяется устойчивой огнезащитной отделке. Для этого используют смеси хлорированных углеводов с оксидами металлов, некоторые титано-сурьмяные препараты, активные фосфорорганические соединения, способные к взаимодействию с волокном и другими веществами, которые входят в состав отделочной композиции.

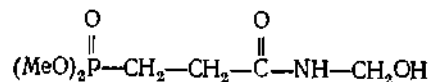
В качестве хлорированных углеводов используют полихлорвинил, хлоркаучук, сополимеры винил- и винилиденхлоридов и другие препараты. Из оксидов металлов чаще всего применяют оксид сурьмы(III). Оксиды металлов катализируют разложение хлорированных углеводов с выделением хлороводорода, который является активным пламегасителем.

Комплекс, образующийся из оксида сурьмы(III) и безводного хлорида титана при осторожном добавлении воды в гомогенную смесь этих веществ, при обработке им хлопчатобумажных тканей реагирует с целлюлозой. В результате образуется соединение, примерное строение которого можно представить следующим образом:



Для получения устойчивой к стиркам огнезащитной отделки содержание в волокне титана и сурьмы должно быть не менее 7—8%.

Из фосфорорганических препаратов хорошие результаты при огнезащитной отделке тканей из целлюлозных волокон дают следующие препараты: ВАР (полимер триаллилфосфата, полученный в присутствии бромформа), ТНРС [хлорид тетра(гидроксиметил)фосфония] и АРО (азиридин-3-фосфат). В отечественной промышленности наибольшее применение находят *N*-гидроксиметилпроизводные амидов фосфорсодержащих карбоновых кислот, например препарат пироватекс ЦП:



ГЛАВА 6

ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ В НЕТЕКСТИЛЬНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

6.1. КРАШЕНИЕ ВОЛОКОН В МАССЕ

Искусственные и синтетические волокна могут быть получены в окрашенном виде непосредственно на предприятиях по производству химических волокон. Совмещение синтеза полимеров или формования волокон из их растворов или расплавов с процессом крашения получило название «крашение в массе». Поскольку красящее вещество равномерно распределяется в полимере еще до образования нити, получаемые окраски отличаются исключительной устойчивостью ко всем видам физико-химических воздействий и высокой ровнотой.

Способ крашения волокон в массе прост в применении; при этом уменьшается расход красящих веществ и воды, исключаются многостадийные процессы и специальное оборудование на текстильных предприятиях. Однако данный способ имеет и ограничения, обусловленные в первую очередь трудностью перехода с одного цвета на другой. Такой способ экономически выгоден только при крашении больших партий волокон в основные цвета (черный, синий, коричневый). Это приводит к необходимости хранить большие запасы окрашенного волокна на складах предприятий легкой промышленности.

Красители, применяемые для крашения волокон в массе, должны быть устойчивы к действию химических реагентов, применяемых как для растворения полимеров, так и в качестве компонентов осадительной ванны при формовании волокон мокрым способом, должны быть устойчивы к действию высоких температур (250—300°C) при формовании волокна из расплава;

должны придавать волокну окраски, устойчивые к различным видам физико-химических воздействий, в том числе к различным обработкам в процессе отделки волокна после его формования.

Этим требованиям удовлетворяют некоторые красители, растворимые в прядильных растворах или расплавах, а также пигменты, которые должны равномерно распределяться в растворе или расплаве полимера и давать устойчивые дисперсии. В первом случае предъявляются высокие требования к растворимости красителей, во втором — к степени дисперсности, а также к форме кристаллов: размер основной массы частиц должен составлять 1—2 мкм, допускается лишь незначительное число частиц с размером 5—8 мкм; форма частиц предпочтительна сферическая. Высокая дисперсность необходима для обеспечения нормального фильтрования прядильных растворов, минимального засорения фильера, максимальной ровноты и однотонности окраски.

Практически все волокна, формируемые из растворов полимеров (вискозное, ацетатное, полиакрилонитрильное, хлорвиниловое и др.), могут быть окрашены пигментами. Задача в этом случае сводится к подбору красящих веществ, обеспечивающих оптимальные свойства окрасок, и к разработке специальных для каждого вида волокна выпускных форм красителей, обеспечивающих устойчивость дисперсионного состава пигмента при распределении в полимере. Некоторые волокна могут быть окрашены красителями, растворимыми в прядильном растворе.

Из существующих способов крашения данных волокон наиболее рациональным является способ, основанный на введении красителя или пигмента в прядильный раствор непосредственно перед поступлением его на прядильную машину. Для стабилизации полученного раствора вводят поверхностно-активные вещества, например алкамон ОС-2, выравниватель А и другие (5—10% от массы красителя).

Крашение в массе наиболее широко применяют при формовании вискозных волокон. Условия проведения процесса и характер применяемых красящих веществ различны при крашении в массе текстильной нити и штапельного волокна.

При получении окрашенной текстильной нити используют стабилизированные суспензии пигментов и кубовых красителей, в названиях которых имеется буква В. Среди пигментов наиболее многочисленную группу составляют азокрасители, применяются также фталоцианиновые пигменты, а для получения глубокого черного и серого цветов используют технический углерод. Пигменты выпускают в виде стабильных водных паст или порошков, имеющих частицы высокой степени дисперсности. Следует отметить, что в последнее время наблюдается тенденция к производству только жидких препаратов. Порошки и пасты кубовых красителей марки В более однородны и тонкодисперсны, чем порошки и пасты с индексом Д. Основная масса час-

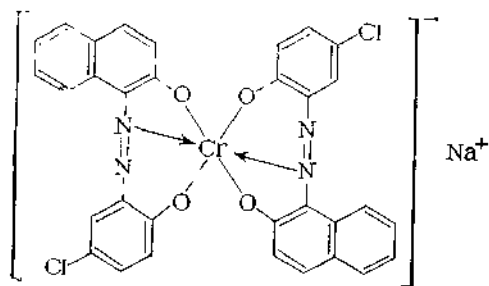
тиц должна иметь размер около 1 мкм, встречаются частицы размером до 5 мкм.

Водную суспензию красящего вещества, содержащую 80—100 г/л красителя или пигмента, смешивают с вискозой в аппарате с мешалкой в течение 30—60 мин, полученную массу отфильтровывают, обезвоздушивают под вакуумом и затем подают на прядильную машину. При использовании кубовых красителей необходимо добавлять в ванну слабый окислитель (3-нитробензолсульфонат натрия) во избежание образования лейкокрасителя, так как это приводит к разнооттеночности. Расход красящих веществ в зависимости от интенсивности оттенка составляет 0,5—5% от массы нити.

Для крашения вискозного штапельного волокна в массе используют водорастворимые сернистые красители — Тиозоли Бс и пигменты с индексом В. С помощью тиозолей Бс получают волокна, окрашенные в черный, синий, коричневый цвета. Тиозоль растворяют в воде при 85—90°C; полученный маточный раствор с концентрацией 30—50 г/л отфильтровывают и вводят за 1—2 ч до окончания растворения ксантогената целлюлозы. Расход сухого красителя составляет 1,5—3,5% от массы волокна. Медноаммиачное штапельное волокно окрашивают в массе так же, как и вискозное.

Для крашения в массе ацетатных волокон используют красители двух типов: красители, растворимые в ацетоне, так как волокно формируют из ацетон-водных или ацетон-спиртовых растворов, и тонкодисперсные пигменты марки А. Водные пасты непригодны, поскольку формирование нитей проводят из растворов с малым содержанием воды.

Ацетонорастворимые красители представляют собой металл-содержащие комплексы некоторых азокрасителей состава 1:2, в которых отсутствуют группы, придающие красящим веществам растворимость в воде. В качестве примера ниже приведена формула красителя Ацетонорастворимого бордо 4С:



Данные красители обладают высокой растворимостью в ацетоне (до 200 г/л) и смеси дихлорметана и метанола, из которых идет формирование триацетатного волокна.

При получении окрашенных в массе ацетатных нитей краситель или пигмент вводят в смеситель одновременно с рабочим раствором ацетата целлюлозы. После тщательного перемешивания окрашенный рабочий раствор дважды фильтруют, отстаивают для удаления пузырьков воздуха и после фильтрации направляют на прядильную машину. Этот способ рекомендуется для получения крупных партий окрашенных ацетатных нитей с повышенной равномерностью окраски. Расход красителя составляет 2—3,5% от массы волокна.

Крашение в массе полиамидных, полиэфирных и полиолефиновых волокон связано с особыми трудностями, поскольку формирование этих волокон ведется из расплавов при температурах, достигающих 300°C. Следовательно, краситель должен быть чрезвычайно термостойким. В случае полиолефинов это требование является основным и практически единственным, что объясняется химической инертностью полимера, однако для полиамидов и полиэфиров, расплавы которых при столь высокой температуре обладают большой химической активностью, требования к красителям значительно усложняются. Так, например, расплавы полиамидов обладают восстанавливающей способностью, поэтому применяемые красители должны быть устойчивы к действию восстановителей при высоких температурах.

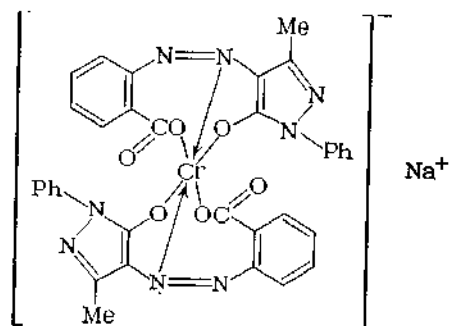
Существуют три основных способа крашения в массе таких волокон: 1) введение красящего вещества в процессе синтеза полимера; 2) «опудривание» поверхности крошки полимера перед прядением; 3) крашение крошки водорастворимыми красителями из водных красильных ванн.

Чаще всего для крашения в массе данных синтетических волокон используют растворимые в полимере красители и пигменты. Первые более удобны в применении и более пригодны для крашения готового полимера, вторые — более пригодны для введения в процессе синтеза полимера. Использование пигментов всегда сопряжено с приготовлением специальных выпускных форм или с диспергированием непосредственно перед введением в полимер. Однако применение обычных диспергаторов при крашении в массе таких волокон противопоказано, так как они ухудшают прядильные свойства полимеров. Поэтому в качестве дисперсионной среды наиболее целесообразно использовать сами полимеры, в том числе полимеры с меньшей молекулярной массой, а также мономеры.

Растворимые в полимерах специальные красители, выпускаемые отечественной анилино-красочной промышленностью, получили название «капрозоли» и «красители для полиэфиров».

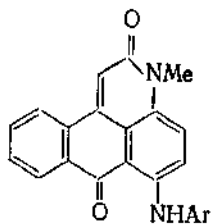
Для крашения полиамидов и полиэфиров, как правило, используют полициклические красители, отличающиеся большой термической и химической устойчивостью, а также хромовые, реже кобальтовые, комплексы азокрасителей состава 1:2 (капрозоли). Наиболее устойчивы комплексы азокрасителей, являющихся производными пиразолонa; они окрашивают полиамиды

в цвета от желтого до красного. Примером таких красителей является Капрозол желтый:



Красители, растворимые в воде, используют для крашения гранул полиамида водными растворами или суспензиями таких красителей с последующим прядением. Для крашения этим методом можно применять и кислотные антрахиноновые красители. Для непосредственного введения в полимер кислотные красители, как металлсодержащие, так и антрахиноновые, непригодны из-за примесей неорганических солей.

Очень хорошими красителями для крашения синтетических волокон в массе являются некоторые гетероциклические производные антрацена. Особый интерес представляют нафтохинолиновые красители, отличающиеся повышенной устойчивостью к действию полиамидов. К ним относится ряд капрозолов синевато-красного и фиолетового цветов, например Капрозоли рубиновый С ($Ag = C_6H_4Cl-m$) и фиолетовый 4К ($Ag = C_6H_4OMe-n$):



Для крашения в массе синтетических волокон, в том числе полиамидных, полиэфирных и полиолефиновых, используют пигменты на основе производных медьфталоцианина, хинокринонов, а также неорганические пигменты, например технический углерод, ультрамарин, соли кадмия, оксиды железа.

6.2. КРАШЕНИЕ КОЖИ

В процессе изготовления кожи крашение является очень важной стадией, в значительной степени влияющей на качество готового полуфабриката. Сырьем для кожевенной промышленности

служат шкуры различных животных. Шкура животного состоит из трех слоев: эпидермис — наружный слой, включающий и волосяной покров; дерма — основной слой; подкожная клетчатка, или мездра, — внутренний слой. Эпидермис и мездру удаляют при первых подготовительных операциях выделки кожи. В состав дермы входят: белок коллаген, жировые вещества и небольшое количество минеральных солей.

Выделка кожи и подготовка ее к крашению — сложный и длительный технологический процесс, основными операциями которого являются: обезволаживание шкур, т. е. удаление волосяного покрова; обезоливание и смягчение; дубление, придающее коже износостойкость, ограниченное набухание и малую проницаемость для воды, противогнилостные свойства, мягкость и пластичность.

Непосредственно перед крашением проводят нейтрализацию кожи и тщательную промывку для создания определенного значения pH кожи и ее поверхностного потенциала, которые оказывают влияние на количество связанного кожей красителя, равномерность его распределения и глубину прокраса.

Крашение кожи осуществляют либо растворами красителей, либо покрывными красками, т. е. путем образования цветной пленки только на лицевой стороне кожи. В настоящее время разрабатываются и применяются способы крашения кожи в сухих условиях — так называемое неванное крашение. По одному из способов сухого крашения в барабан загружают кожу и сухой краситель. Во время вращения в барабане из кожи вытесняется вода, в результате чего на поверхности кожи образуется концентрированный раствор красителя. При осуществлении данного процесса при комнатной температуре красящее вещество глубоко и равномерно проникает в глубь кожи. На отечественных кожевенных заводах процесс сухого крашения для более полного выбирания красящего вещества обычно завершают введением в систему горячей воды (55—60°C) и, если необходимо, уксусной или муравьиной кислоты. Известны и поточные способы поштучного крашения кожи концентрированными растворами красителей с использованием в качестве интенсифицирующих веществ гидрофильных органических растворителей. По сравнению с крашением в барабане в этом случае уменьшаются расходы электроэнергии, красителей и воды, а также снижаются затраты труда.

Для крашения кожи в растворе красителей применяют основные, кислотные, кислотные металлсодержащие, хромовые, прямые, а также кубовые, сернистые и активные красители. Механизм взаимодействия данных красителей с основным белковым веществом кожи — коллагеном в значительной степени аналогичен механизму взаимодействия их с белком шерсти и шелка. Однако следует учитывать, что в реальных условиях краситель взаимодействует не с изолированными коллагеновыми волокнами, а с комплексом коллагена и связанного с ним

дубителя. Реакционная способность входящих в состав кожи коллагеновых волокон по отношению к красителям после дубления значительно изменяется. Дубление обычно нарушает упорядоченность структуры коллагеновых пучков и волокон вследствие отложения продуктов коагуляции, конденсации или других превращений дубящих веществ и сопутствующих им примесей. Дубление снижает способность кожи поглощать воду и, следовательно, набухать в водных растворах. Кроме того, молекулы дубителей одновременно могут реагировать с функциональными группами соседних молекулярных цепей коллагена, образуя между ними мостики, устойчивые к термическому воздействию. Однако в молекуле коллагена всегда остаются свободные, не прореагировавшие с дубящими соединениями функциональные группы (гидроксигруппы, амино-, карбоксигруппы и др.), которые могут взаимодействовать непосредственно с молекулами красителя.

Таким образом, химическая природа применяемых дубящих веществ оказывает существенное влияние на процесс крашения кожи, в том числе на выбор того или иного класса красителей. В качестве дубящих веществ применяют продукты растительного происхождения, например танины, минеральные вещества (соли хрома и алюминия), синтетические смолы, водные дисперсии полимеров. Для некоторых видов кож применяют жировое, формальдегидное или формальдегидно-жировое дубление, используют соединения циркония.

Крашение кожи растворами красителей в настоящее время осуществляют в основном в барабанах. Этот способ наиболее экономичен. Процесс проводят при непрерывном вращении барабана (16—20 об/мин). Выбор красителей для крашения того или иного вида кожи зависит от ее назначения, колористических требований к готовому продукту, вида дубления и т. д.

Одну из наиболее важных групп красителей, применяемых для крашения кожи, составляют кислотные красители. Водные растворы этих красителей окрашивают все виды кожи и не так резко, как другие красители, выявляют дефекты лицевой поверхности кожи. Вследствие высокой растворимости эти красители легко проникают в глубь кожи, что способствует повышению устойчивости окраски. Крашение ведут при 60—65°C и pH (красильной ванны и самой кожи) 4,5—5,0. В красильную ванну вводят нейтральный электролит, а при крашении в светлые тона — и анионоактивные выравниватели. Для создания оптимального значения pH в ванну добавляют уксусную, муравьиную или серную кислоту. Продолжительность крашения 1 ч, расход красителя 1,5—2% от массы кожи.

Хромовые красители для шерсти применяют при крашении кож без обработки солями хрома, так как кожи, подвергнутые дублению минеральными солями, уже содержат атом металла, способный к комплексообразованию с красителем. В результате образования ионных связей краситель—белковое вещество кожи

и координационных связей краситель—металл—белковое вещество получаемые окраски отличаются высокой устойчивостью к различным физико-химическим воздействиям.

Кислотные металлосодержащие красители, содержащие комплексы состава 1:1 и 1:2, занимают в крашении кож особое место, так как являются универсальными. Они обладают сродством к кожах хромового, таннинного и комбинированного дубления и в то же время позволяют получать равномерные окраски с высокой устойчивостью к свету, мокрому обрабатыванию и трению. Красители состава 1:2 особенно удобны в применении, так как окрашивают кожи из нейтральных и слабокислых растворов.

Основные красители дают на коже яркие окраски, которые, однако, недостаточно устойчивы, особенно к действию света. К кожах хромового дубления эти красители сродством почти не обладают, но могут окрашивать их после предварительной обработки веществами фенольного характера (танинами, синтетическими олигомерными фенольными смолами), в результате которой в кожу вводятся слабокислые функциональные группы, с которыми и взаимодействуют основные красители. Обычно их используют по таннинной протраве для углубления окраски кож после крашения кислотными или прямыми красителями. Кожи, подвергнутые дублению таннином, уже содержат таннин, поэтому специально протраву на них не наносят. Однако для получения более прочной окраски танины на коже закрепляют солями тяжелых металлов. Чаще всего для этой цели используют двойную соль оксида сурьмы и тартрата калия (рвотный камень). Обработку кожи в растворе этой соли проводят при 30—40°C в течение 10—15 мин в присутствии нейтрального электролита — хлорида натрия. При крашении в желтые, коричневые, красные цвета целесообразно применять соли титана, так как они дают с таннином желто-коричневую окраску, в результате чего сокращается расход красителя. Иногда для закрепления танина применяют соли железа, что приводит к заметному углублению цвета. Последующее крашение основными красителями проводят в уксуснокислой среде с постепенным повышением температуры красильного раствора от 30 до 55°C; продолжительность крашения 40—60 мин.

Прямые красители достаточно широко применяют для крашения различных видов кож. Вследствие значительной молекулярной массы и склонности к ассоциации в растворе диффузионная способность этих красителей меньше, чем у кислотных. Поэтому они не проникают в глубь кожи, а фиксируются в основном на ее поверхности. Учитывая это, крашение прямыми красителями часто проводят после крашения кислотными красителями, которые проникают глубоко в кожу и окрашивают ее внутренние слои. Крашение кожи прямыми красителями осуществляют при 60°C в нейтральной или слабокислой среде при pH 6—7 в присутствии нейтрального электролита в течение 40—60 мин. Диазотирующие прямые красители после крашения

кожи в барабане и закрепления на ней красящего вещества подвергают диазотированию при 10—12°C и сочетанию с различными азосоставляющими. При крашении в черный или темно-коричневый цвета в качестве азосоставляющей наиболее часто применяют 3,5-диаминотолуол, при крашении в синий, бордо, красный цвета — β -нафтол.

Нередко используют двухванный способ крашения с последовательным применением прямых и основных красителей; при этом увеличивается устойчивость окраски к трению.

В последние годы быстро возрастает использование кожи для изготовления одежды. Для крашения таких кож пригодны лишь те красители, которые дают окраски, устойчивые к действию моющих веществ, химической чистки, пота и света. Этим требованиям отвечают активные красители, образующие с белковым веществом кожи прочные ковалентные связи. Крашение кожи активными красителями осуществляют при 30—40°C в слабощелочной среде, создаваемой гидрокарбонатом или фосфатом натрия.

Кубовые и сернистые красители применяют в ограниченном количестве, так как кожа разрушается в щелочно-восстановительной среде. Кубовые красители позволяют получать окраски, обладающие высокой светостойкостью и устойчивостью к мокрым обработкам, однако в крашении кож могут быть использованы только те из них, которые способны восстанавливаться в мягких условиях (при низкой температуре и невысокой щелочности). Сернистые красители дают окраски высокой устойчивости к мокрым обработкам, способны глубоко проникать в кожу. Их применяют для крашения замши формальдегидно-жирового дубления, поскольку она наиболее устойчива к действию щелочей и повышенной температуры.

Центральное место среди всего цикла отделочных процессов занимает покрывное крашение кожи. Оно заключается в образовании на лицевой поверхности кожи окрашенной пленки с помощью пленкообразующего вещества, смешанного с пигментом. Основные преимущества покрывного крашения по сравнению с крашением растворами красителей заключается в следующем: обеспечивается более равномерная окраска кожи; устраняются лицевые дефекты кожи, что не всегда удается при крашении в растворе; образующаяся на поверхности пленка предохраняет кожу от внешних атмосферных воздействий.

Покрывают на коже должны удовлетворять целому комплексу требований. Они должны обладать высокой адгезионной способностью, водо-, свето-, тепло- и морозостойкостью, устойчивостью к действию растворителей, трению, ударам, многократному повторному изгибу, растяжению и сжатию. Гигиенические свойства кожи в результате покрывного крашения чаще всего ухудшаются.

В состав покрывных красок входят: 1) пленкообразующие вещества; 2) красящие вещества (органические и неорганиче-

ские пигменты, а также лаки из кислотных и нерастворимых азокрасителей); 3) растворители для пленкообразующих веществ (пентилацетат, бутилацетат, целлозольв, толуол и др.) и разбавители (бензол, толуол и др.); 4) пластификаторы — вещества, снижающие температуру стеклования пленкообразователей и обеспечивающие тем самым высокую эластичность и гибкость пленок в широком интервале температур (дибутилфталат, диоктилфталат, ализариновое масло, глицерин и др.); 5) вспомогательные вещества — диспергаторы, эмульгаторы, стабилизаторы, пеногасители и т. д.

В настоящее время применяют различные пленкообразователи: полиакрилаты, полибутадиены, нитроцеллюлозу, полиуретаны и их смеси с полиакрилатами, нитроцеллюлозой или полихлорвинилом; белковые покрытия. Как правило, ни один из пленкообразователей индивидуально не применяется; обычно используют сочетания нескольких пленкообразователей либо в составе покрывной краски, либо путем их последовательного нанесения на кожу: например, средние слои покрытия на полиакрилатов, верхние — из нитроцеллюлозы или полиуретана.

Полиакрилаты (полимеры на основе метиловых, этиловых и бутиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот) хорошо совмещаются с другими смолами, образуют весьма эластичные, водо- и светостойкие пленки с высокой адгезией к коже. Недостатки этого покрытия: термопластичность, недостаточная морозостойкость, нестойкость к действию органических растворителей. Полиакрилаты используют в виде водных эмульсий, к которым добавляют пигменты в пасте, а также некоторые вещества в зависимости от конкретного назначения покрытия и вида кожи, например альбумин или шеллак, улучшающие гриф кожи и повышающие ее блеск.

Нитроцеллюлоза (коллоксилин с содержанием азота 11—12%), применяемая в качестве пленкообразователя, растворима в органических растворителях (ацетоне, пентилацетате и др.). В растворы для снижения вязкости добавляют разбавители — спирт, бензол, толуол. Нитроцеллюлозные пленки почти неэластичны, поэтому в них вводят пластификаторы (100—200% от массы пленкообразователя).

Достоинством нитроцеллюлозных покрытий является их исключительная водоустойчивость, а недостатками — низкая адгезия к коже, склонность к старению, снижение гигиенических свойств кожи, высокая стоимость, огнеопасность применяемых материалов. В состав растворов нитроцеллюлозы для покрытия кожи входят нитроэмали, растворители, пластификаторы и разбавители. Выпускаемые промышленностью готовые нитроэмали различных цветов представляют собой тщательно перетертую пастообразную смесь пигментов и высоковязкого пластифицированного раствора коллоксилина. Для получения на коже нужного цвета, комбинируют несколько нитроэмалей. Токсичность, огнеопасность и высокая стоимость нитроцеллюлозных покры-

тий в значительной мере устраняются при использовании водных эмульсий нитролаков, т. е. систем, в которых органический растворитель частично заменен водой с добавкой эмульгатора. Для повышения устойчивости в эмульсии вводят стабилизаторы, лучшими из которых являются длинноцепочечные алкиловые эфиры целлюлозы.

Полиуретаны — полимеры, содержащие в своем составе группу NHCOO , в настоящее время широко применяют для отделки кожи. Пленки на их основе обладают эластичностью и твердостью, высокой износостойкостью, имеют красивый внешний вид, устойчивы к воде, органическим растворителям, атмосферным воздействиям. Полиуретановая пленка может быть окрашена в любой цвет, обладает высокой адгезией к поверхности кожи, устойчива к истиранию и механическим повреждениям. При отделке кожи полиуретаны часто комбинируют с другими полимерами — поливинилхлоридом, полиамидами, полиакрилатами, нитроцеллюлозой. Большой практический интерес представляют водные дисперсии полиуретанов, имеющие ряд преимуществ по сравнению с их растворами: замена органических растворителей снижает стоимость покрытия, решает проблемы экологии и охраны труда. Полиуретаны, диспергированные в воде, обладают очень хорошей пленкообразующей способностью. Дисперсии полиуретанов можно использовать на всех стадиях покрывного крашения и наносить на кожу любым способом. Они сочетаются с растворами казеина, пластифицируя его.

В качестве белковых пленкообразователей используют казеин и коллаген. Казеиновые покрытия обладают высокой адгезией к поверхности кожи, сохраняют естественный вид кожи, меньше всех других покрытий снижают ее ценные гигиенические свойства, устойчивы к действию высоких и низких температур. К недостаткам этих покрытий относятся низкая водоустойчивость и недостаточная устойчивость к старению. Чистый казеин не растворяется в воде, спирте и органических растворителях. Однако он сильно набухает и постепенно растворяется в слабощелочных растворах, образуя вязкие растворы. Растворы казеина (10- и 20%-ные) готовят, используя аммиачную воду, растворы соды или буры, реже гидроксид натрия. Помимо казеина и пигментов в состав покрытия вводят пластификаторы, например глицерин, в отсутствие которых казеиновые пленки неэластичны; антисептики; различные специальные добавки, повышающие смачиваемость кожи, стабилизирующие вязкость красок, удерживающие пигменты во взвешенном состоянии. Сам казеин в качестве пленкообразователя в настоящее время применяется только для специальных видов кожи, но растворы его являются необходимым компонентом покрывных красок на основе полиакрилатов или полибутадиена.

Растворы коллагена обладают очень хорошими пленкообразующими свойствами. После установления определенного значения pH (4,0 или 9,0) и введения пластификатора они образуют

пленки с очень равномерной структурой и высокой адгезией к коже, с хорошими механическими свойствами и сильным блеском. Растворы коллагена хорошо сочетаются с водными дисперсиями полиакрилатов.

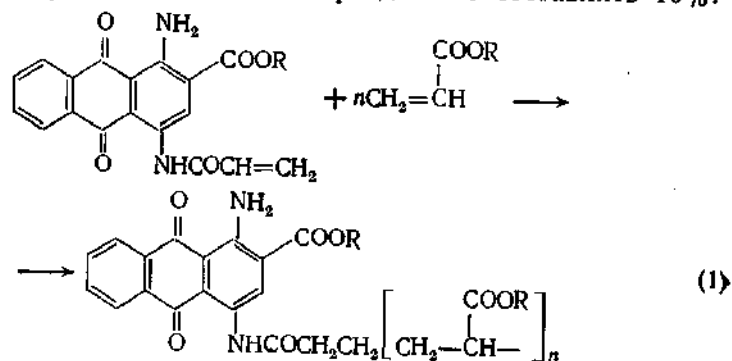
Для придания покрывной пленке нужного цвета применяют органические и неорганические пигменты. В качестве органических пигментов используют антрахиноновые и фталоцианиновые красители, а также нерастворимые в воде кальциевые и бариевые соли кислотных и прямых красителей. В качестве черного пигмента наряду с нигрозином применяют технический углерод (размер частиц 0,05—0,4 мкм). Из минеральных пигментов используют титановые белила (TiO_2), пигменты на основе оксида железа, дающие окраски широкой гаммы цветов — от желтых до красных и темно-коричневых, а также пигменты, представляющие собой смеси оксидов различных металлов: например, зеленый пигмент является смесью TiO_2 , Li_2O , Na_2O , CoO , NiO и Sb_2O_3 , розовый — Al_2O_3 и Cr_2O_3 , голубой — CoO , MgO и Al_2O_3 .

Нужный цвет обычно получают сочетанием нескольких пигментов, органических и неорганических. Пигменты должны иметь оптимальную степень дисперсности (0,8—1,5 мкм для кроющих пигментов, 0,2—0,5 мкм для прозрачных пигментов), обладать светостойкостью, термостойкостью при 100—120°C, устойчивостью к действию воды, формальдегида и органических растворителей, обеспечивать получение яркой окраски чистого тона.

Непосредственно в дисперсию полимеров пигменты вводить нельзя, так как они вызывают ее коагуляцию. Их применяют в виде так называемых пигментных концентратов, представляющих собой тонкодиспергированные пигменты, тщательно перемешанные со связующим веществом. В качестве связующего применяют коллоидные растворы казеина, метилцеллюлозу, а также растворы коллагена. Широко применяемые казеиновые концентраты представляют собой тщательно перетертую смесь пигментов или красителей с 20%-ным раствором казеина с добавкой буры, диспергатора, смачивателя, пластификатора и антисептика. Они хорошо сочетаются с различными пленкообразователями, разбавляются теплой водой, обеспечивают равномерность окраски. В последнее время для приготовления пигментных паст используют сопак — синтетический связующий материал, представляющий собой сополимер бутилакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты; используют его в виде водно-щелочного раствора. Пигментные пасты на основе сопака хорошо сочетаются с полиакрилатами.

Окраску кожи можно осуществить и путем использования цветных пленкообразователей. Такие пленкообразователи получают взаимодействием высокомолекулярных соединений с красителями или сополимеризацией мономеров с красителями, которые содержат активные группы, способные к подобным реакциям (уравнение 1).

Для получения окраски удовлетворительной интенсивности содержание красителя в сополимере должно составлять 10%.



Покрывное крашение кожи осуществляют путем последовательного нанесения на ее поверхность нескольких слоев: пропитывающего грунта, пигментированного грунта, средних слоев и верхнего закрепляющего слоя. Для каждого из них в зависимости от его назначения используют различные пленкообразователи. Покрытие на коже, таким образом, формируется в несколько приемов, что позволяет добиться высокой адгезии его к коже, так как чем тоньше слой пленки, тем выше ее адгезия. Большую роль играет и метод нанесения покрывных красок. Пропитывающие грунты наносят на кожу на поливочной машине, пигментированные — в щеточных агрегатах, средние слои и закрепляющий слой — в распылительных агрегатах. Все агрегаты включают устройства для подсушки кожи.

6.3. КРАШЕНИЕ МЕХА

Сырьем для меховой промышленности являются шкуры свыше пятидесяти видов животных. В отличие от кожевенного производства в меховой промышленности шкуры животных используют вместе с волосным покровом, состоящим из кератина.

При крашении меховых шкур значительно улучшается их внешний вид, повышается товарная стоимость. Путем крашения достигается имитация более ценных видов пушнины, исправление и улучшение естественной окраски ценной пушнины, устранение недостатков природной окраски волосного покрова — пятнистости, пестроты, матовости. Получаемые окраски во всех случаях должны быть устойчивы к действию света, светопогоды, к сухому и мокрому трению, а условия крашения не должны ухудшать качество меха. Вследствие недостаточной прочности так называемого мальпигиевого слоя эпидермиса, с помощью которого скрепляются волосной и кожный покровы меховой шкуры, крашение меха необходимо проводить в мягких условиях: при 30—35°C в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде.

Выделка мехов и первичная обработка кож имеют много общего. Непосредственно перед крашением меха осуществляют следующие дополнительные операции.

1. Обезжиривание волосного покрова и кожи, осуществляемое путем эмульгирования жировых веществ различными моющими препаратами или удаления их с помощью органических растворителей. Оно необходимо для увеличения смачиваемости волосного покрова, лучшего проникания красильных растворов.

2. Отбеливание — разрушение натурального пигмента волосного покрова некоторых меховых шкур, имеющих неинтересную и мешающую подцветку окраску. Процесс осуществляют с помощью пероксида водорода при 20—30°C и pH 7,5—8 в течение 2—3 ч. После этого следуют промывка и восстановительная обработка раствором сульфита натрия или дитионита натрия (1—2 г/л) в течение 1 ч при 30°C. Этим достигается прекращение окислительных реакций, а также дальнейшее обесцвечивание волосного покрова под влиянием восстановителей. Перед белением шкуры должны быть подвергнуты формальдегидному дублению для защиты волосного покрова и кожи от действия окислителей и восстановителей.

3. Протравление, которое заключается в обработке меха солями хрома, меди, железа в присутствии уксусной или серной кислоты. Это позволяет получать более интенсивные и устойчивые, в том числе к действию света, окраски.

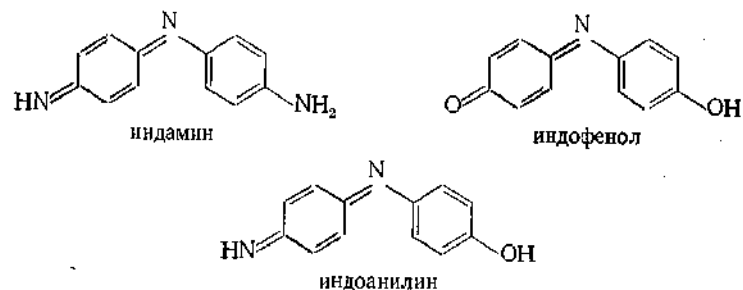
В настоящее время для крашения меха наиболее широко применяют окислительные красители. Крашение данными красителями проводится при низких температурах, применение их довольно просто, с их помощью достигается хорошая имитация ценных видов пушнины. К недостаткам этих красящих веществ относятся низкая светостойкость окрасок светлых тонов, некоторое ухудшение пластических свойств шкуры.

Для крашения меха используют также кубовые, кислотно-протравные, кислотные металлсодержащие, прямые и сернистые красители. Весьма перспективными для крашения мехового полуфабриката являются активные винилсульфоновые красители, образующие на волосном покрове окраски, устойчивые к мокрому обработкам, трению, действию органических растворителей. Применение этих красителей способствует проведению процессов выделки, крашения и отделки волосного покрова меховой овчины по непрерывному способу.

Для окислительного крашения применяют бесцветные или слабоокрашенные соединения, выпускаемые в нашей стране под названием «красители для меха» и относящиеся по химическому строению к ароматическим аминам, фенолам или аминифенолам, главным образом производным бензола, реже нафталина.

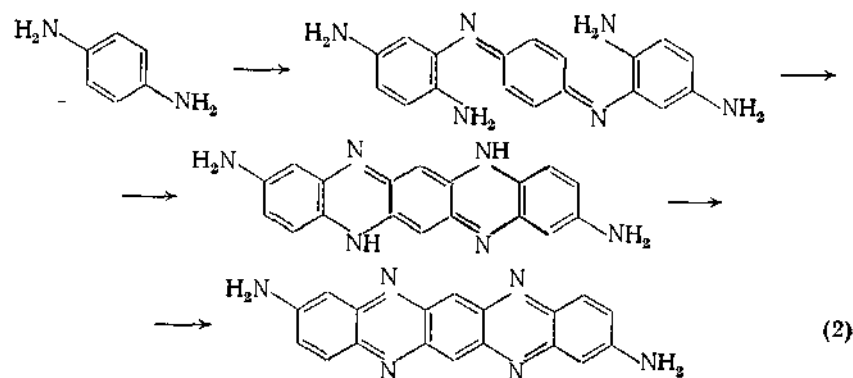
Наиболее распространенные красители для меха: *n*-фенилендиамин — Черный для меха Д, *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин — Серый для меха Д, *n*-аминофенол — Коричневый для меха А, *o*-аминофенол — Желтый для меха А и др., а также гидрохло-

рид анилина, из которого при окислении получают Анилиновый черный. Для окислительного крашения меха применяют также фенол, резорцин, пирокатехин, пирогаллол, гидроксигидрохинон. В результате окисления указанные красители образуют на волокне производные индаминов, индофенолов, индоанилинов.



Таким образом, на волосах образуются хинониновые красители различных типов, дающие глубокую окраску различных цветов.

Хинониновые красители склонны к ряду превращений, в частности к замыканию циклов, в результате чего могут образовываться гетероциклические соединения — производные пиразина или оксазина. Например, при окислении *p*-фенилендиамина получают *N,N*-ди(2,5-диаминофенил)-*p*-бензохинонимин (основание Бандровского). При его дальнейшем окислении в условиях крашения меха при pH 8,5—8,9 образуется диазиновый краситель (уравнение 2).



Крашение меха индивидуальными окислительными красителями в большинстве случаев дает малоинтенсивные окраски, поэтому, как правило, используют смеси двух красителей, одним из которых чаще всего является *p*-фенилендиамин. При этом на волосах образуются химические соединения, значительно отличающиеся по строению от продуктов окисления индивидуальных красителей.

В качестве окислителя обычно используют пероксид водорода. Крашение проводится при 32—35°C. При более высокой температуре окисление протекает очень энергично, что приводит к образованию продуктов окисления не на волосах, а в ванне. Кроме того, повышение температуры ухудшает пластические свойства кожи. Большое влияние на результаты крашения оказывает pH красильного раствора. В зависимости от pH меняется тон получаемой окраски. Наиболее равномерное окисление происходит при pH 8—8,5. Для создания слабощелочной среды применяют аммиачную воду. Добавление в красильный раствор смачивающих веществ способствует лучшему прониканию красителей в толщу волоса.

Крашение окислительными красителями производится окуночным и намазным методами. Окуночный метод является наиболее распространенным; его осуществляют в аппаратах периодического действия (в баркасах или чанах-баркасах), где достигается хорошее перемешивание меховых шкур. При крашении этим методом после нанесения на меховую полуфабрикат протравы его обрабатывают при 30—35°C в течение 1 ч в ванне, содержащей краситель для меха (или смесь двух красителей) и аммиачную воду. После этого в красильную ванну добавляют пероксид водорода и обрабатывают еще 1—2 ч.

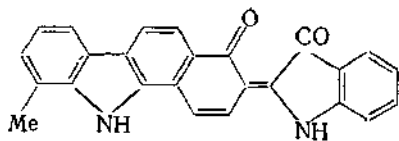
Намазное крашение применяют в тех случаях, когда необходимо оставить кожу неокрашенной, или, если этот метод в сочетании с окуночным крашением необходим для имитации ценной пушны. При намазном методе красители равномерно наносят жесткой щеткой по всей площади шкуры или на ее отдельные участки. Концентрация красителей при намазном крашении значительно выше, чем при окуночном.

Разновидностями намазного крашения в меховой промышленности являются трафаретное и аэрографное крашение, а также фотофильм-печать. При трафаретном крашении на волосах покров тщательно расправленных шкур накладывают трафареты, представляющие собой металлические листы с отверстиями, соответствующими рисунку, который хотят получить. Затем щеткой или специальным краскораспылителем покрывают не закрытые трафаретом участки волоса раствором красителей. Значительному улучшению качества продукции, облегчению труда рабочих способствует освоение фотофильм-печати для получения узоров на меховых полуфабрикатах. Шкуры закрепляют на печатном столе и краситель наносят на волосах покров меха с помощью ракля через сетчатые шаблоны, в результате чего образуется нужный рисунок. Аэрографное крашение осуществляется в специальном аппарате, в котором имеется краскораспылительная камера и компрессор, с помощью которого в краскораспылитель подается сжатый воздух. Аэрографное крашение применяют для имитации ценной пушны. Эту же цель преследует и крашение меха с резервированием кончиков волоса. На кончики волос щетками наносят

раствор веществ, препятствующих фиксации красителя (например, раствор, состоящий из дихлорида олова, хлороводородной кислоты, крахмала и смачивающего вещества; иногда добавляют измельченный древесный уголь). После нанесения раствора шкурку высушивают, проводят протравление и окислительное крашение. В результате отделочных операций кончики волос освобождаются от защитных веществ; весь волосяной покров получается окрашенным, а кончики волос остаются незакрашенными.

Большой интерес представляет использование для крашения меха кубовых красителей, обладающих рядом ценных свойств, прежде всего повышенной светостойкостью. С их помощью удается получить при крашении меха светостойкие окраски бежевого и коричневого цветов, а также окраски серого цвета, которые невозможно получить при использовании окислительных красителей.

Сложность применения кубовых красителей для крашения меха заключается в необходимости проведения процесса в щелочной среде, что может повредить мех. Поэтому следует использовать красители, лейкосоединения которых находятся в высокодисперсном состоянии при невысоких концентрациях щелочи, — индигоидные, тиноиндигоидные, а также красители — производные бензохинона, нафтохинона и некоторые производные антрахинона с относительно малой молекулярной массой. В настоящее время выпущены специальные кубовые красители для крашения меха, в названиях которых имеется буква М. Широко применяется, в частности, краситель Кубовый серый М:

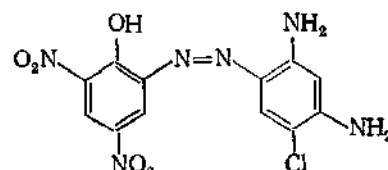


Для более равномерного окрашивания меховой полуфабрикат перед крашением кубовыми красителями нейтрализуют раствором кальцинированной соды (2 г/л) или раствором аммиака (0,5—2 г/л). Далее мех пропитывают раствором лейкосоединения кубового красителя в течение 1,5 ч, после чего в красильную ванну для окисления лейкосоединения добавляют пероксид водорода и выдерживают еще 20 мин. Температура красильной ванны при крашении в светлые тона 42°C, при крашении в темные тона 48—50°C; pH красильной ванны в начале крашения ~10, в конце крашения 8,5—9. Применение кубовых красителей позволяет проводить выделку и крашение мехового полуфабриката по непрерывному методу.

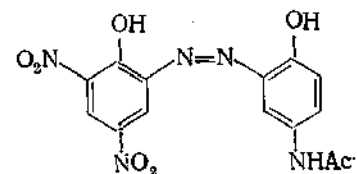
Широкое применение для крашения меха находят кислотно-протравные красители, которые дают окраски, устойчивые к свету и светопогоде, а также к последующим процессам облагораживания волосяного покрова. Чаще всего используют одно-

хромовые красители, причем крашение и хромирование проводят либо одновременно, либо последовательно.

Красивые насыщенные окраски коричневого цвета получают при использовании для крашения меха смеси Кислотного однохромового коричневого З и Кислотного однохромового оливкового Ж.



Кислотный однохромовый
коричневый З



Кислотный однохромовый
оливковый Ж

Для получения нужного колористического эффекта волосяной покров меха должен иметь значение pH, близкое к оптимальному для крашения смесью двух красителей. Это достигается предварительной обработкой мехового полуфабриката в ванне нейтрализации. Крашение осуществляют практически в нейтральной среде (pH 7,0—7,5) при 55°C в течение 2 ч. Затем мех обрабатывают раствором $K_2Cr_2O_7$ в присутствии уксусной кислоты при 50—55°C в течение 2—2,5 ч. Образующееся комплексное соединение красителя с атомом хрома обеспечивает высокую устойчивость получаемой окраски на волосяном покрове меха.

6.4. КРАШЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Большое разнообразие выпускаемых в настоящее время полимерных материалов обуславливает необходимость применения различных способов крашения и разнообразных красителей.

Пигменты и красители, используемые для крашения пластмасс, должны равномерно распределяться в полимере, обладать высокой красящей способностью, давать чистые и яркие окраски, устойчивые к свету и атмосферным воздействиям, должны быть термостойки в интервале 140—300°C, миграционноустойчивы. Красители должны быть химически инертны по отношению к полимерам, пластификаторам, антиоксидантам и другим добавкам, вводимым в полимер, устойчивы к действию кислот, щелочей и других агрессивных сред, а также должны быть физикохимически инертны. Последнее свойство особенно важно для красителей, которые используют для крашения пластмасс, применяемых для изготовления игрушек и упаковочных материалов для пищевых продуктов. Вследствие высокой красящей способности эти красители вводят в полимерные материалы в небольших количествах (0,01—1%), не вызывающих изменения свойств полимера.

Для каждого вида пластических масс существует специфический ассортимент красителей и пигментов, который создается с учетом особенностей данного полимера, условий его переработки и эксплуатации готовых изделий.

Наиболее важной группой красящих веществ для полимерных материалов являются органические пигменты: азо-, полициклические, фталоцианиновые пигменты, а также Пигмент зеленый (внутрикомплексное соединение нитрозо- β -нафтола с железом) и Пигмент глубоко-черный (продукт окисления гидрохлорида анилина). Находят применение и органические лаки, получаемые путем перевода растворимых красителей в нерастворимое состояние. Для красителей, содержащих кислотные группы, это достигается осаждением их солями металлов (кальция, бария, марганца) или неорганическими основаниями, например гидроксидом алюминия, для основных красителей — осаждением веществами кислотного характера (таннином, фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовольфрамовой кислотами).

Азопигменты дают широкую гамму цветов, устойчивы к действию щелочей, кислот, но недостаточно стойки в органических растворителях, в том числе в некоторых пластификаторах. Из-за не слишком высокой светостойкости и миграционной устойчивости азопигменты применяются ограниченно, в основном для крашения аминопластов.

Полициклические пигменты (антрахиноновые, диоксазиновые, периленовые, хинакридоновые, тиноиндигоидные) дают достаточно широкую цветовую гамму, термостойки, обладают высокой красящей способностью, устойчивы к действию света. Полициклические пигменты, за исключением тиноиндигоидных, устойчивы к миграции. В настоящее время эта группа пигментов приобретает все большее значение при крашении всех видов пластических масс.

Фталоцианиновые пигменты обладают высокой красящей способностью, термостойкостью и стойкостью к химическим реагентам, исключительно высокой светостойкостью. Применяются для окрашивания всех видов пластмасс.

Органические лаки используют в основном для крашения полистирола и сополимеров стирола, полиолефинов, поливинилхлорида.

Для изготовления некоторых окрашенных пластмасс (в основном, полистирола и его сополимеров, полиэфирных смол) применяют жирорастворимые красители, растворяющиеся в синтетических полимерах, жирах, маслах, ароматических углеводородах. По химическому строению они относятся к диоксазиновым красителям, моноазокрасителям, не содержащим сульфогрупп, карбоксигрупп, несulfированным основаниям некоторых антрахиноновых красителей. Жирорастворимые красители обладают достаточно хорошей свето- и термостойкостью; их применяют для получения прозрачных окрашенных материалов.

В ограниченном количестве для крашения пластмасс применяют некоторые спирто- и водорастворимые органические красители.

При использовании неорганических пигментов получают непрозрачные окрашенные материалы. Неорганические пигменты не растворяются в органических растворителях и полимерах, что обуславливает их высокую миграционную устойчивость. Они превосходят органические пигменты по термо- и светостойкости, устойчивости к атмосферным воздействиям, но уступают им по красящей способности. Поэтому количество неорганических пигментов, вводимых в полимерные материалы, в среднем в 10 раз превышает количество органических красящих веществ.

Широко применяются белые неорганические пигменты — диоксид титана, литопон (смесь сульфида цинка и сульфата бария; 30:70), оксид цинка; желтые, красные и коричневые пигменты — соединения кадмия и железа; синие, фиолетовые и зеленые пигменты — соединения алюминия, кобальта, хрома. Наиболее важным черным пигментом, обладающим исключительной свето-, термо- и миграционной стойкостью, является технический углерод.

Для равномерного распределения красителя в полимере и получения окрасок высокого качества большое значение имеет выбор способа крашения. В большинстве случаев полимерные материалы окрашивают при их переработке, некоторые пластмассы — в процессе их получения. Исходные продукты, которые приходится окрашивать при производстве изделий из пластмасс, находятся в самых различных физических состояниях, начиная от маловязких жидкостей и кончая твердыми смолами. Конкретные способы крашения выбирают в зависимости от физического состояния окрашиваемого материала. Если полимер представляет собой твердую или эластичную смолу, то для хорошего распределения красителей смоле придается пластичность путем нагревания ее на вальцах или в смесителях с подогревом, затем в нее вносят сухой краситель и тщательно перемешивают.

Для гранулированных и порошкообразных полимеров применяют так называемый сухой способ крашения. Гранулы перед переработкой перемешивают с порошком красителя в смесителях барабанного типа. При этом благодаря возникновению электростатического заряда частицы красителя равномерно распределяются на поверхности гранул. Иногда для улучшения сцепления красящего вещества с поверхностью гранул в состав полимера вводят специальные вспомогательные вещества, например низкоплавкие парафинообразные продукты. Наилучшего распределения красителя в полимере достигают в том случае, когда гранулы полимера после смешивания с красителем измельчают, диспергируют и гомогенизируют в специальных аппаратах — экструдерах, а затем вновь гранулируют. В порошкообразные полимеры краситель обычно вводят в быстроходных смесителях, затем смесь также подвергают экструдированию.

При крашении жидких смол (полиэфирных, эпоксидных) предварительно готовят так называемые маточные смеси, растирая пигмент в небольшом количестве той же смолы. Затем маточную смесь постепенно при перемешивании разбавляют остальной смолой до получения продукта с окраской необходимой интенсивности.

Изготовление окрашенных полимерных материалов упрощается при использовании органических пигментов в специальных выпускных формах в виде паст или гранул, содержащих пигменты, распределенные в различных связующих. Например, для окрашивания полиолефинов применяют пигменты в виде гранул, полученных с использованием низкомолекулярного полиэтилена.

Наряду с описанными способами иногда осуществляют поверхностное окрашивание мелких изделий из пластмасс. Его можно проводить несколькими путями: погружением изделий из пластмасс в раствор красителя; нанесением печатного рисунка; раскрашиванием изделия кистью; нанесением красильного раствора пульверизацией. При поверхностном крашении не удается получать окраски, устойчивые к действию света и к механическим воздействиям, например к трению. Данный способ применяют для крашения небольших партий изделий.

Процесс поверхностного крашения должен быть простым, легко воспроизводимым, осуществляться без применения воспламеняющихся и других опасных веществ. При крашении нельзя допускать деформации пластмассы вследствие ее размягчения, образования трещин или изменения размеров.

Поверхностное крашение чаще всего осуществляют по первому варианту — погружением изделий в раствор красителя. Предпочтение отдается крашению пластмасс в водной среде при повышенной температуре для увеличения скорости диффузии красителя в полимерный материал. Необходимым условием получения ровных окрасок является перемешивание окрашиваемых изделий или красильного раствора. Перед крашением поверхность предметов из пластмассы должна быть тщательно очищена промывкой или обработкой в соответствующих растворах. Для каждой партии окрашиваемых изделий рекомендуется использовать свежеприготовленную красильную ванну, так как при применении отработанных красильных растворов трудно воспроизводить нужные оттенки.

Поверхностное крашение применяют для изделий из полиамида, полиметилметакрилата, целлюлозных пластиков, фенолформальдегидных смол, полистирола и других полимерных материалов. В зависимости от химического строения полимера для крашения могут быть использованы водорастворимые красители, например прямые и кислотные, жирорастворимые, а также дисперсные красители.

В качестве примера приведем технологию крашения изделий из полиамидов. Небольшие изделия из полиамидов можно окрашивать в водных красильных ваннах кислотными красителями.

Перед крашением поверхность изделий тщательно очищают путем их погружения на 15—20 мин в водный раствор поверхностно-активного вещества при 60°C. Затем изделия вынимают, промывают водой и переносят в красильную ванну, содержащую кислотный краситель (1—5% от массы окрашиваемого материала) и 30%-ную уксусную кислоту (0,1—0,4% от массы красильного раствора). Начинают крашение при 50°C, затем красильный раствор нагревают до кипения и при постоянном перемешивании продолжают крашение до получения окраски необходимой интенсивности. Затем изделия вынимают из красильной ванны, промывают холодной водой и сушат.

6.5. КРАШЕНИЕ РЕЗИНЫ

Основным сырьем для получения резины является каучук. При переработке его в резину — в процессе вулканизации — к нему добавляют ряд компонентов: агенты вулканизации (сера, полисульфиды, органические пероксиды, например пероксид бензоила и пероксид кумила, алкилфенолоформальдегидные и эпоксидные смолы и др.), ускорители вулканизации (сульфенамиды, дитиокарбаматы, дифенилгуанидин и др.), активные наполнители (технический углерод, коллоидный диоксид кремния, силикаты металлов и др.), инертные наполнители (мел, каолин, тяжелый шпат), мягчители и пластификаторы (углеводороды, органические кислоты и смолы), противостарители, противоутромители, красящие вещества.

Все ингредиенты, в том числе и красящие вещества, вводят в каучук большей частью на вальцах или в смесителях, а в ряде случаев добавляют в водную дисперсию (латекс) или растворы каучука. Вулканизацию проводят в формах или автоклавах под давлением при 140—180°C. Продолжительность вулканизации при 143°C обычно составляет 15—50 мин. С повышением температуры скорость вулканизации увеличивается.

Красящие вещества, вводимые в резиновую смесь перед вулканизацией, должны быть нерастворимы в воде, термостойки при 150—180°C, химически инертны по отношению к ингредиентам резиновой смеси в условиях вулканизации и при последующей эксплуатации готового продукта, светостойки и устойчивы к миграции.

Для крашения резины в процессе ее изготовления применяют органические пигменты (полициклические, фталоцианиновые, азокрасители, Пигмент зеленый), органические лаки — оранжевый, ярко-розовый, рубиновый СК, бордо СК, а также неорганические пигменты, которые используют и для крашения пластмасс.

Для определенного ассортимента резиновых изделий (обувь, детские игрушки) применяют покрывное крашение, которое чаще всего совмещают с лакированием этих изделий. Лаки для резиновой обуви должны прочно закрепляться на поверхности

изделий, давать эластичную пленку с хорошим блеском и высокой сопротивляемостью износу. Исходным сырьем для их изготовления служат высыхающие масла и животные жиры. В частности, применяют лаки, получаемые из льняного масла, обработанного серой, или из смеси льняного масла и животных жиров, также обработанных серой (взаимодействие серы с маслом способствует ускорению процесса его полимеризации). В качестве красящего вещества применяют Индулин жирорастворимый, относящийся к кислотным диазиновым красителям.

Для приготовления лака рафинированное льняное масло или его смесь с животными жирами нагревают до 145—155 °С и продувают воздухом с целью окисления (пленка из окисленного масла обладает большим блеском, хорошей твердостью и высокой адгезионной способностью). Затем готовят эфир канифоли с глицерином, сплавляют его при 250—300 °С с индулином, добавляют к сплаву серу и продолжают варку. Полученный сплав вносят в окисленное льняное масло. Лак разбавляют растворителем, обычно уайт-спиритом.

На резиновые изделия лак наносят вручную кистью или окункой на рамках, затем сушат. Готовый лак имеет на изделиях глубокий черный цвет без оттенков в отраженном свете.

Резиновые изделия, в частности игрушки, можно окрашивать путем применения лаков и красок на основе каучуков. Пленки из них обладают хорошей адгезией к резиновой поверхности, достаточным блеском и высокой устойчивостью к механическим воздействиям и старению.

Приготовление каучуковых красок состоит из двух операций: приготовление резиновой смеси и приготовление краски. В состав резиновой смеси помимо синтетического каучука входят оксид цинка, литопон, пигменты и лаки, а также крезолоформальдегидная смола, модифицированная канифолью и затем этерифицированная глицерином (копал крезоловый). Все компоненты смешивают на вальцах.

Для получения краски эту смесь сразу после снятия с валков в горячем состоянии разрезают на мелкие части и заливают бензином в соотношении 1 : 16. По окончании растворения раствора дают отстояться, после чего сливают его через фильтровальное полотно в отстойники. Готовая краска должна содержать около 30—32% сухого остатка. Краску на изделия наносят кистью или путем погружения их в ванну с краской. После окрашивания изделия высушивают и для увеличения блеска покрывают бесцветным лаком.

6.6. ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ В ЛАКОКРАСОЧНОЙ И ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лакокрасочные покрытия широко применяются практически во всех отраслях народного хозяйства, а также в быту для защиты металлов и неметаллических материалов (дерева, бетона, пласт-

масс) от разрушения под действием внешней среды и для придания поверхности изделий, сооружений, зданий необходимого декоративного эффекта.

Лакокрасочные материалы, с помощью которых получают покрытия, представляют собой жидкие или пастообразные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую поверхность высыхают с образованием пленки, удерживаемой на поверхности силами адгезии. К лакокрасочным материалам относятся лаки, краски, грунтовки, шпатлевки. Лаки — растворы природных или синтетических пленкообразующих веществ в органических растворителях — применяют для получения прозрачных покрытий.

Непрозрачные (укрывистые) покрытия получают при нанесении грунтовок, шпатлевок, красок, в том числе и эмалевых красок (эмалей).

Краски — лакокрасочные материалы, представляющие собой однородные суспензии пигментов в пленкообразующих веществах. В зависимости от вида пленкообразующего вещества краски подразделяют на следующие виды: 1) масляные (на основе высыхающих масел или олиф); 2) эмалевые (на основе лаков, т. е. растворов синтетических олигомеров или полимеров, эфиров целлюлозы, природных смол в органических растворителях); 3) водные: клеевые и силикатные (на основе, соответственно, водных растворов растительных и животных клеев и жидкого стекла); 4) эмульсионные (основа — водные эмульсии высыхающих масел или алкидных смол, водные дисперсии синтетических полимеров). Кроме пленкообразующих веществ, пигментов и растворителей в состав красок входят наполнители, пластификаторы, сиккативы, стабилизаторы и некоторые другие добавки.

Пленкообразующие вещества — основные компоненты любых лакокрасочных материалов. Они придают этим материалам способность к образованию пленки при нанесении на твердую поверхность и обеспечивают покрытиям необходимые физико-механические свойства. В зависимости от характера процессов, протекающих при пленкообразовании, различают пленкообразующие двух типов. К первому типу относятся вещества, которые при высыхании не претерпевают химических превращений и образуют пленку в результате физических процессов: испарения органического растворителя, воды («непревращаемые» пленкообразующие). Ко второму типу относятся вещества, содержащие в макромолекуле функциональные группы (гидроксигруппы, карбоксигруппы, аминогруппы и т. д.) и образующие пленку в результате химических процессов полимеризации или поликонденсации («превращаемые» пленкообразующие). К непревращаемым пленкообразующим относятся, например, эфиры целлюлозы, битумы, перхлорвиниловые смолы, к превращаемым — высыхающие масла, алкидные смолы, ненасыщенные полиэфиры, полиуретаны.

В пигментированных лакокрасочных материалах (красках, грунтовках, шпатлевках) пленкообразующие вещества должны смачивать поверхность частиц пигментов и наполнителей, адсорбироваться на этих частицах и служить дисперсионной средой. После нанесения на поверхность пленкообразующие должны прочно удерживать диспергированные частицы в формирующейся пленке силами адгезии, действующими на границе раздела пигмент — пленкообразующее.

В качестве растворителей для пленкообразующих веществ в зависимости от их химической природы используют углеводороды (уайт-спирит, ксилол, толуол, скипидар), спирты (*n*-бутиловый, изобутиловый, этиловый), кетоны (ацетон, метилэтилкетон), эфиры (пентил-, *n*-бутил- и этилацетаты, этилцеллозольв). Часто для растворения пленкообразующих применяют смеси растворителей. Растворителем природных пленкообразующих веществ (казеина, декстрина) служит вода.

Пигменты придают покрытию цвет, непрозрачность (укрывистость), а также повышают его защитные свойства. Тип применяемого пигмента, а также количественное соотношение между пленкообразующим и пигментом оказывают существенное влияние на важнейшие свойства лакокрасочных покрытий — свето-, атмосферо- и влагостойкость, антикоррозионные свойства. Пигменты могут придавать лакокрасочным покрытиям бактерицидные свойства, способность светиться, повышать его огнестойкость. Важной характеристикой пигмента является критическая объемная концентрация, превышение которой сопровождается скачкообразным изменением некоторых свойств лакокрасочного покрытия.

При изготовлении лакокрасочных материалов используют неорганические и органические пигменты. В лаки иногда вводят растворимые органические красители, которые позволяют сохранить прозрачность окрашенной пленки.

Неорганические пигменты благодаря высокой устойчивости к действию света, тепла, влаги, химических реагентов, а также относительной дешевизне находят наибольшее применение в лакокрасочной промышленности. К ним относятся оксиды, средние или основные соли или комплексные соединения металлов, высокодисперсные порошки металлов (алюминия, меди, цинка, железа, никеля) и их сплавов (бронзы, латуни), технический углерод. Размеры и форма частиц пигментов, степень их агрегации и устойчивость агрегатов в значительной мере определяют их укрывистость, красящую способность, оттенок, способность диспергироваться в пленкообразующем и образовывать блестящие покрытия. Для каждого пигмента существует оптимальный размер частиц. Например, для диоксида титана 0,2—1,0 мкм, для оксида цинка 0,15—2,00 мкм, для технического углерода 0,015—0,030 мкм, для охры 1—10 мкм. Для перевода пигментов в требуемую выпускную форму их размалывают, после чего добавляют неионогенные поверхностно-активные ве-

щества, препятствующие агрегации частиц красящего вещества после измельчения и обеспечивающие лучшее смачивание пигмента пленкообразующим веществом.

При производстве лакокрасочных материалов широкого назначения запрещено применение токсичных пигментов — свинцовых белил, медно-мышьяковистой зелени, ограничено применение свинцовых кронов.

Для улучшения свойств лакокрасочных материалов и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий (прочности, влаго-, свето- и термостойкости), а также для экономии пигментов в состав красок вводят наполнители (25—50% от массы пигмента). Наполнителями служат неорганические природные (мел, слюда, тальк, каолин) и синтетические (оксид алюминия, гидроксид алюминия, карбонат бария) вещества. Наиболее часто используют белые наполнители; серые и цветные наполнители находят ограниченное применение. Укрывистость пигментов при введении наполнителей практически не ухудшается.

Введение пластификатора также улучшает свойства лакокрасочного материала. Количество вводимого пластификатора зависит от природы пленкообразующего, содержания пигмента и наполнителя и составляет 5—40% от массы пленкообразующего вещества. Пластификаторами служат сложные эфиры (фталаты, фосфаты), невысыхающее касторовое масло, невысыхающие алкидные смолы и др.

Для ускорения высыхания красок на основе растительных масел в них вводят сиккативы (до 5%) — линолеаты, резинаты, нафтенаты, октоаты кобальта, марганца, свинца, реже цинка, кальция. Количество добавляемого сиккатива строго лимитируется, так как с повышением его концентрации ускоряется старение покрытий. В состав красок вводят также стабилизаторы, которые замедляют процессы деструкции пленкообразующих под действием света, окислителей и других факторов и тем самым удлиняют срок службы покрытий.

Толщина лакокрасочных покрытий составляет обычно 60—100 мкм, иногда — ~300 мкм. Лакокрасочные материалы наносят, как правило, несколькими слоями (толщина каждого слоя 10—25 мкм) и сушат после нанесения каждого слоя. Это ускоряет испарение растворителей и облегчает другие процессы пленкообразования, предотвращая образование подтеков и наплывов на покрытиях.

Отдельные слои покрытия выполняют различные функции и для них выбирают соответствующие материалы. Нижние слои (грунтовые) обеспечивают прочное сцепление с поверхностью объекта и антикоррозионную стойкость покрытия. Для их получения применяют грунтовки, которые наносят одним или двумя слоями. Верхние слои (покрывные) сообщают поверхности необходимый декоративный эффект, укрывистость, устойчивость к действию внешней среды. Число покрывных слоев обычно бы-

вает не менее двух, а иногда достигает пяти — восьми. Для покровных слоев используют главным образом краски, причем верхний слой иногда покрывают лаком, придающим покрытию блеск. Между грунтовочными и покровными слоями при необходимости наносят промежуточные слои различного назначения, например для выравнивания поверхности, заделки сварных и заклепочных швов (шпатлевочные слои).

Для обеспечения прочной адгезии лакокрасочного покрытия необходима очистка окрашиваемой поверхности, а также придание ей шероховатости. Лакокрасочные материалы наносят на поверхности различными способами. В машиностроении широко распространен метод пневматического распыления с помощью истолетообразных краскораспылителей, снабженных распыляющими форсунками, а также распыление под высоким давлением, создаваемым насосом (безвоздушное распыление). Применяются также методы распыления в электрическом поле высокого напряжения (~ 100 кВ) и аэрозольного распыления, которое производится под давлением сжиженных газов, помещенных вместе с лакокрасочным материалом в баллон из жести, алюминия или стекла. Методом погружения в ванну с лакокрасочным материалом или обливанием наносят покрытия на изделия, движущиеся на конвейерных поточных линиях. Наиболее старые и малопроизводительные методы нанесения покрытий — кистью или шпателем — применяют обычно при работе с медленно высыхающими материалами. После сушки лакокрасочные покрытия обычно шлифуют и полируют.

В полиграфической промышленности применяют типографские краски. Их наносят слоем толщиной около 2 мкм на поверхность бумаги, которая представляет собой капиллярно-пористый материал. В этом специфика применения полиграфических красок; краски всех других видов наносят слоями значительно большей толщины на хорошо прогрунтованную невпитывающую поверхность. Типографские печатные краски закрепляются на бумаге в результате впитывания в ее поры и капилляры пигмента и растворителя, содержащихся в краске. При этом пленкообразующее остается на поверхности бумаги, формируя прочную эластичную пленку, которая закрепляет пигмент. Состав типографских красок зависит от методов печати, назначения издания и применяемого печатного оборудования.

К пленкообразующим для типографских красок предъявляется ряд специфических требований. Они должны обладать хорошими адгезионными свойствами, так как на способности красок прилипать к поверхности валиков, к печатной форме и к поверхности бумаги основан процесс печатания. Необходима достаточная вязкость пленкообразующего, так как низковязкие препараты настолько быстро и интенсивно впитываются бумагой, что пигменты и наполнители остаются на поверхности оттиска без достаточного количества пленкообразующего, необходимого для их прочного закрепления. Кроме того, при низкой

вязкости возможно «пробивание» оттисков краской, т. е. пропитка бумаги насквозь. Эластичность пленкообразующего способствует достижению высокого качества печати. В качестве пленкообразующих применяют различные полимеры или олигомеры. Фенолоальдегидные смолы используют для получения красок, образующих твердые и глянцевые пленки. Алкидные смолы, хорошо смачивающие пигменты, применяют для изготовления высокодисперсных типографских красок и красок для офсетной печати, образующих глянцевые покрытия; эфиры пентаэритрита или глицерина и канифоли — для изготовления обычных типографских и офсетных красок. В качестве растворителей для пленкообразующих используют толуол, бензин, скипидар, уайт-спирит, керосин и различные минеральные масла. Сиккативами служат нафтенаты, резинаты и линолеаты кобальта, свинца и магния.

Для изготовления типографских красок наиболее часто применяют органические пигменты (фталоцианиновые, азокрасители), а также лаки (или лаковые пигменты), например из трифенилметановых органических красителей. Из неорганических пигментов используют цианиды железа, сульфохроматы (кроны) и молибдаты свинца, а также диоксид титана, оксид цинка и другие. В качестве черного пигмента применяют технический углерод. Наполнителями служат гидроксид алюминия, сульфат бария и др. В состав красок могут входить так называемые подцветки — вещества, позволяющие в максимальной степени выявить основной цвет краски. В качестве подцветок используют фиолетовые органические пигменты или фосфорновольфрамово-молибденовые соли растворимых органических красителей, а также масло- и смолорастворимые красители соответствующих цветов.

В типографской печати краски наносят валиками на поверхность рельефной формы и затем под давлением печатного цилиндра переводят на бумагу. В офсетной печати применяют плоские металлические печатные формы, которые состоят из печатных элементов, воспринимающих краску, и так называемых пробельных элементов, смачивающихся водой. При печати форму сначала увлажняют водой, а потом накатывают на нее краску. Затем краска переходит с формы на резиновый, так называемый офсетный цилиндр, с которого под давлением печатного цилиндра или второго офсетного цилиндра, печатающего обратную сторону бумажной ленты, переносится на бумагу. Существуют и другие способы печати.

6.7. ОКРАШИВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Многие продукты пищевой промышленности (кондитерские изделия, безалкогольные напитки, ликеры, сыры, масло, маргарин, некоторые консервированные и мясные продукты) окраши-

вают с целью придания им более привлекательного внешнего вида.

Для окрашивания пищевых продуктов применяют только совершенно безвредные для организма человека красители, к которым предъявляются исключительно высокие требования относительно их чистоты. Обычно регламентируется и максимально допустимая концентрация красителей в составе пищевых продуктов. Красители для пищевых продуктов должны быть устойчивы к нагреванию до 120 °С (для продуктов, подвергающихся тепловой обработке и стерилизации), к действию света, к изменениям рН в пределах 2,5—9,5, не должны иметь запаха, вкуса.

Ассортимент красителей, применяемых в пищевой промышленности, сравнительно невелик, но охватывает практически всю гамму цветов. Значительную долю в этом ассортименте составляют естественные органические красящие вещества.

Универсальным безвредным желтым пищевым красителем является природный β-каротин, который получают из специальных сортов моркови, тыквы, а также из плодов шиповника, зеленой хвои, водорослей и других растительных материалов. Этот краситель используют для окраски конфет, плодовых соков и напитков, масла, сыра, мороженого, хлеба и многих других продуктов питания с одновременной их витаминизацией, а также в качестве антиоксиданта, улучшающего хранение пищевых жиров. В качестве пищевого красителя совместно с каротином рекомендуется использовать ликопин, содержащийся в томатных отжимках, который обладает лучшей красящей способностью, чем каротин. К желтым пищевым красителям относятся также кроцетин из шафрана, отличающийся исключительно высокой красящей способностью, биксин из семян аннато (для окрашивания сыра и пищевых жиров) и куркумин из корней и стеблей растения куркумы; куркумин применяется в виде спиртовых растворов и масляных концентратов. Пищевым красителем красного цвета является кармин, получаемый из самок насекомых кошенили; применяется в виде аммиачного раствора.

Безвредными пищевыми красителями растительного происхождения являются антоцианы, выделяемые из клюквенных отжимок и цветов мальвы (спиртовые экстракты) и выжимок красных сортов винограда (экстракты). Сок некоторых сортов вишни и смородины содержит большое количество антоцианов и пригоден для непосредственного окрашивания кондитерских изделий.

Ценным зеленым красителем, используемым для окрашивания конфет, кондитерских изделий, ликеров, для подкрашивания зеленого горошка и других пищевых продуктов, а также парфюмерных и медицинских товаров, является хлорофилл, получаемый из листьев растений.

Для окрашивания пищевых продуктов используют и синтетические красители, например, ксантеновые красители — Эозин,

имеющий розовую окраску, и Эритрозин — яркий красный краситель; Индигокармин — кислотный краситель, хорошо растворимый в воде и окрашивающий в красивый синий цвет; некоторые растворимые азокрасители, окрашивающие в желтый, оранжевый, красный цвета.

6.8. КРАШЕНИЕ БУМАГИ

Для получения цветной бумаги окрашивают либо бумажную массу, либо листовую бумагу. Широко применяют и печатание бумаги, главным образом, для получения цветных обоев.

Для крашения и печатания бумаги используют минеральные пигменты, синтетические красящие вещества — прямые, основные, кислотные, реже кубовые и сернистые красители, нерастворимые лаки и органические пигменты. Минеральные пигменты отличаются высокой светостойкостью, дешевы, но обладают меньшей красящей способностью по сравнению с органическими красителями.

Большая часть производимой бумаги окрашивается в массе. Крашение осуществляется при перемешивании массы после введения в нее красящего вещества в растворенном виде или в виде суспензии с концентрацией 20—40 г/л.

Для упрочнения окраски основными и кислотными красителями, не имеющими сродства к целлюлозе, используют следующие способы. При крашении бумажной массы основными красителями добавляют глиноземно-канифольные соли, имеющие кислотный характер и образующие с основными красителями прочные нерастворимые соединения. При крашении кислотными красителями применяют закрепители (например, алюминиевые квасцы) или проводят последующее крашение основными красителями. Прямые красители лучше фиксируются бумагой при крашении с добавкой нейтрального электролита. Кубовые красители применяют для подсинивания или подцветки в другие тона клееной бумаги высших сортов.

Крашение листовой бумаги осуществляется на красильных машинах непрерывного действия при достаточно высокой скорости. Обычно в этом случае применяют кислотные красители; крашение ведут в горячем растворе красителя с последующим отжимом бумаги между двумя валами. При покрывном крашении бумаги на одну ее сторону наносят тонкий слой красочного состава, представляющего собой смесь пигментов и связующего. Широкое применение находят водно-клеевые красочные составы. В качестве связующего используют растворы костного или мездрового клея, получаемые растворением клея в воде при 60—65 °С. В готовый клей для предотвращения его загнивания добавляют небольшое количество 5%-ного раствора фенола. В красочные составы в качестве наполнителей обычно вводят каолин, мел и некоторые другие продукты.

В последнее время все более широкое применение в качестве связующих находят латексы, представляющие собой коллоидные дисперсии синтетических полимеров в воде. Латексы улучшают кроющую способность пигментированных покрытий, повышают лоск бумаги, ее гибкость, сопротивляемость истиранию. При покрытии бумаги в основном применяют латексы на основе сополимеров стирола с бутадиеном, обладающие хорошими эксплуатационными свойствами и имеющие невысокую стоимость. Акрилатный латекс дает пленки высокой прозрачности, незначительно желтеющие при хранении; покрытие на основе этого латекса легко приобретает лоск при каландрировании и не имеет запаха.

Красочные составы наносят на бумагу с помощью ленты из сукна, пропитанной этим составом, разравнивают щетками или с помощью валика и специальной ракли, затем бумагу сушат.

Для получения узорчатой расцветки при изготовлении обоев чаще всего применяют красочные лаки, отличающиеся высокой устойчивостью к свету. Краску наносят на печатных обойных машинах, которые в отличие от печатных машин для текстильных материалов имеют не углубленную, а рельефную гравюру на печатных валах.

6.9. КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ЧЕРНИЛ И ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

Чернила представляют собой водные растворы красящих веществ, содержащие загустители, антисептические вещества и стабилизаторы, предохраняющие краситель от выпадения в осадок.

Основными требованиями к красителям для чернил являются: достаточная интенсивность написанного на бумаге текста при концентрации красителя 1—2% для цветных чернил и 4—5% для черных чернил; высокая растворимость красителя в воде (не менее 30—40 г/л при 20—25 °С); минимальное содержание нерастворимого в воде остатка (не более 1%); рН не менее 1,5 и не более 12, так как в более кислых и более щелочных средах возможна коррозия пера. Для получения чернил могут быть использованы следующие красители: для чернил красного цвета — Эозин, Кислотные красные Ж, 2Ж, ярко-красный, Парарозанилин и его гомологи; для фиолетовых чернил — смесь Кислотных фиолетового С и голубого, Основные фиолетовые К и С; для синих чернил — смесь Кислотных фиолетового С и ярко-голубого 3, Индулин водорастворимый; для зеленых чернил — Кислотный зеленый Ж, смесь Кислотных зеленого Ж и желтого прочного; черных чернил — смесь Кислотных зеленого Ж, красного 2Ж и оранжевого светопрочного, смесь Кислотных голубого, оранжевого светопрочного и красного 2Ж, смесь Черного для чернил и Кислотного красного 2Ж.

Для предотвращения быстрого разрушения материала авто-ручки в состав чернил в качестве ингибитора добавляют о-фе-

нилендиамин; для ускорения высыхания чернил добавляют этиловые или пропиловые эфиры жирных кислот. Повышению смазывающей способности чернил и устранению хлопьевидного осадка способствует введение Салонина или его экстрактов.

Для оформления документов используют чернила повышенной устойчивости. В их состав входят сульфат железа, тапшиновая или галловая кислота, небольшое количество минеральной или сильной органической кислоты, фенол, гуммиарабик и синий органический краситель, например Прямой чисто-голубой. Устойчивость этих чернил обусловлена образованием на бумаге танната или галлата железа.

Пасты для шариковых ручек представляют собой концентрированные коллоидные системы, состоящие из органических красителей, синтетической смолы и высококипящих полярных органических растворителей. В некоторых случаях добавляют стеариновую или олеиновую кислоту, которая стабилизирует всю систему, создавая сольватный слой вокруг частиц красителей. В состав паст входят также поверхностно-активные вещества, а также танин (для закрепления красителя на бумаге).

В качестве красителей для таких паст используют спирто-растворимые основные красители, растворимые в органических растворителях фталоцианиновые красители, нигрозины, индупин; рекомендуют использовать Кислотные желтый 4КМ и оранжевый КМ, Прямой ярко-оранжевый и некоторые другие.

Выбор растворителя определяется растворимостью в нем смолы и красителя, а также невозможностью его взаимодействия с материалом ампулы и шарика ручки. Кроме того, учитываются такие свойства растворителя, как летучесть, гигроскопичность, вязкость. В качестве растворителей часто используют бензиловый спирт, фенилэтандиол-1,2, смесь бензинового спирта, фенилэтандиола-1,2 и моноалкиловых эфиров диэтиленгликоля.

Синтетическая смола придает пасте необходимую вязкость, определенное поверхностное натяжение, создает защитную пленку на бумаге. Применяют в основном низковязкие поликонденсационные смолы различных типов с небольшой молекулярной массой; могут быть использованы как кислые, так и нейтральные смолы, совмещающиеся с красителем и способствующие его растворению. Наибольшее применение имеют алкидные смолы, фенолоформальдегидные смолы, модифицированные глицерином и канифолью, алкилфенольные, эпоксидные и некоторые другие.

Для изготовления пасты краситель растворяют в органическом растворителе при ~90 °С, добавляют смолу и растворяют ее в реакционной массе при 90 °С. Затем вводят жирную кислоту и выдерживают массу в течение 1 ч при 90 °С. Полученную пасту фильтруют и охлаждают. Общая продолжительность всех операций около 30 ч.

6.10. ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ В МЕДИЦИНЕ, ФОТОГРАФИИ И ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ

Некоторые синтетические красители применяют в медицине. Например, Конго красный ускоряет свертывание крови при кровотечениях; Фенолфталеин применяется как слабительное (пурген). Многие красители способны поражать бактерии и простейшие микроорганизмы. Так, акридиновые красители Риванол и Акрихин являются противомаларийными препаратами, Трипафлавин воздействует на дифтерийную палочку, Бриллиантовый зеленый обладает бактерицидным действием.

Некоторые ксантеновые красители применяют для окрашивания косметических препаратов и мыла. Для окрашивания мыла используют и минеральные пигменты, а также Сафранин, Индигокармин, Метиловый фиолетовый и другие красители.

Очень большую роль сыграли красители в производстве фото- и киноматериалов. В частности, широкое применение при изготовлении кинофотоматериалов нашли полиметиновые красители. Бромид серебра, входящий в состав светочувствительных эмульсий фотографических пластинок и пленок, обладает ограниченной чувствительностью к действию света. Фотохимический процесс возбуждают лишь фиолетовые и синие лучи (с энергией фотонов ≥ 240 кДж/моль). Остальные лучи (зеленые, желтые, оранжевые, красные с энергией фотонов ниже 240 кДж/моль) не действуют на бромид серебра, в результате чего предметы, окрашенные в эти цвета, на пластинках и пленках кажутся черными. Кроме того, вследствие значительного поглощения фиолетовых и синих лучей атмосферой обычные пластинки и пленки невозможно использовать для съемок с больших расстояний. Введение в фотоэмульсию ничтожно малых количеств (несколько мг на 1 м² пластинки или пленки) некоторых полиметиновых красителей делает ее чувствительной к световым лучам длинноволновой части спектра, в том числе и к инфракрасным лучам. Такие красители получили название оптических сенсibilизаторов; к ним относятся: Псевдоцианин, сенсibilизирующий фотоэмульсии к голубовато-зеленым лучам; Пинацианол, сенсibilизирующий фотоэмульсии к оранжевым и красным лучам. Многие поликарбоцианины, например Хеноцианин, сенсibilизируют фотоэмульсии к лучам ИК-части спектра, делая возможным фотографирование на больших расстояниях, ночью, сквозь туман и облака.

В цветной фотографии применяют азометиновые и хинониминные красители. Для цветной фотографии используют многослойную (обычно трехслойную) фотопленку. Каждый из слоев благодаря введению спектральных сенсibilизаторов (светофильтров) чувствителен только к определенным лучам: синим, зеленым или красным. В каждый фотослой вводят также органические вещества, так называемые цветообразователи, или цветные компоненты, которые при совместном окис-

лении (действием засвеченного бромида серебра) с «цветным» проявителем образуют соответствующие красители. Цветные компоненты должны быть хорошо растворимы и при этом обладать небольшой диффузионной способностью, чтобы не переходить из одного слоя в другой. В цветной фотографии используют в основном красители желтого, пурпурного и голубого цветов.

В качестве «голубых» компонентов применяют защищенные амиды 1-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты (цветной проявитель — *n*-аминодиэтиланилин), «желтых» — арилиды бензоилуксусной кислоты, «пурпурных» — производные пиразолона в α -цианоацетофенона.

Красители этих классов были известны еще до открытия процесса цветного проявления, но не находили применения в текстильной промышленности из-за низкой устойчивости получаемых окрасок. Для цветной фотографии эти красители весьма удобны, так как с их помощью легко достигнуть желаемых оттенков цвета, а получение цветного изображения проходит в мягких условиях.

Способность некоторых органических красителей изменять свою окраску в зависимости от pH среды позволяет использовать их в качестве индикаторов в аналитической химии. Примером могут служить дисазокрасители Конго красный, Бензопурпурин 4Б, Бензопурпурин 10Б, резко изменяющие окраску при действии кислот. Фталеиновые красители (Фенолфталеин, Феноловый красный) являются ценными индикаторами для алкалии и ацидиметрии. Значение pH, при котором осуществляется переход окраски, зависит от строения красителя. Так, в случае Фенолфталеина переход окраски осуществляется при pH 8,2—10, а для его аналога Фенолового красного — при pH 6,8—8,4.

Существуют красители, изменяющие окраску при определенной температуре. Такие красители используют в качестве термондикаторов.

Красители находят применение и для многих других целей. Так, полиметиновые красители, флуоресцирующие при дневном свете, применяют для изготовления флуоресцирующих красок. Ими окрашивают дорожные и аэродромные знаки и указатели и т. д. Очень сильной зеленой флуоресценцией в отраженном свете, заметной даже при разведении 1 : 40 000 000, обладает щелочной раствор ксантенового красителя Флуоресцеина, поэтому его используют для изучения водных течений. Динатриевую соль Флуоресцеина (Уранин) применяют для окрашивания морских опознавательных знаков, которые становятся хорошо заметными на большом расстоянии благодаря исключительно яркой флуоресценции красителя при дневном свете. Светящиеся красители применяют также при изготовлении декораций, светящихся шкал приборов, для реклам и т. д.

В настоящее время красители находят применение в быстро развивающейся области современной науки и техники — кванто-

вой электронике, в частности в технике оптических квантовых генераторов (лазеров). Первые лазеры на красителях появились в 1966—1967 гг. В лазерной технике применяют кумариновые, ксантеновые, оксазиновые, тиазиновые и полиметиновые красители. Они, как правило, обладают протяженной цепочкой двойных связей, хорошо растворимы в широком наборе полярных растворителей, хорошо совмещаются с продуктами для получения пластических масс, образуя в них твердые растворы. Эти красители имеют высокую температуру плавления, характеризуются повышенной термической и фотохимической устойчивостью.

Красящие вещества используют в качестве активных сред лазеров и в качестве так называемых модуляторов добротности оптических квантовых генераторов. В качестве лазерных сред красители можно использовать в твердой, жидкой и газообразной фазе. Особенно удобны жидкостные лазеры на красителях. Большим преимуществом применения лазеров на красителях является возможность перестраивать в них длину волны генерируемого излучения в широкой непрерывной области спектра и получать генерируемое излучение в виде узкой спектральной линии. Энергия импульсных лазеров на красителях варьируется от нескольких микроджоулей до >10 Дж в импульсе, а пиковая мощность — от милливатт до сотен мегаватт; получены импульсы с энергией в несколько сотен джоулей. В некоторых случаях требуются лазерные импульсы короткой длительности; с помощью лазеров на красителях могут быть получены импульсы с длительностью от 1—2 до десятков наносекунд. Лазеры на красителях перспективны для создания миниатюрных лазерных устройств.

Возможности и универсальность лазеров на красителях позволяют применять их в самых различных сферах деятельности человека. Они могут быть использованы в оптике, спектроскопии, метрологии. Благодаря уникальным свойствам лазерного излучения возникли, например, нелинейная оптика, физика ультракоротких импульсов, голография. Наряду с лазерами других систем лазеры на красителях могут быть использованы в биологии, медицине; все шире применяется излучение лазеров в промышленности.

ГЛАВА 7

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Применение красителей в различных отраслях промышленности требует соблюдения определенных правил по технике безопасности в соответствии с общесоюзными и отраслевыми государственными стандартами, законодательными актами по охране труда.

На текстильных предприятиях участками, требующими повышенного внимания к соблюдению мер предосторожности, являются склады, в которых хранятся запасы красителей и других химических реагентов, и станции приготовления питающих и рабочих растворов красящих и различных вспомогательных веществ.

Органические красители — горючие вещества. Пыль и пылевоздушные смеси многих из них пожаро- и взрывоопасны. Красители, относящиеся к нитросоединениям, взрывоопасны. Чрезвычайно взрывоопасны диазосоединения, в том числе и диазоли, особенно при повышенной температуре. Поэтому хранение этих продуктов и работа с ними должны проводиться в условиях, исключающих их перегревание. Введение в состав выпускных форм красителей инертных добавок уменьшает взрыво- и пожароопасность осевшей пыли и пылевоздушных смесей. Значительному улучшению санитарных условий труда, снижению выделения пыли способствует применение красителей в специальных выпускных формах — в виде непылящих порошков, гранул, в жидкой форме.

Рабочие помещения, в которых хранятся красители и производится работа с ними, связанная с пылеобразованием, должны иметь мощную приточно-вытяжную вентиляцию. Необходим постоянный контроль за степенью запыленности этих помещений. Электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении. Приготовление концентрированных и рабочих растворов красителей должно осуществляться в закрытых аппаратах, которые при необходимости должны быть снабжены локальной вытяжной вентиляцией.

Следует учитывать, что многие красящие вещества токсичны. Многие из них раздражают кожу, слизистые оболочки. В частности, арилметановые основные и кислотные красители могут вызывать отиты, ларингиты, заболевания пищеварительного тракта. Недостаточно изучено в настоящее время биологическое действие активных красителей, поэтому к ним следует относиться как к потенциально опасным веществам. Эти красители способны химически взаимодействовать с белковыми веще-

ствами, что может послужить причиной возникновения различных заболеваний.

Необходимо исключить возможность попадания красителей и других химических реагентов на тело и одежду работающих (использование спецодежды, защитных очков, перчаток), а также накопление их в виде пыли и грязи в производственных помещениях.

Приготовление красильных и проявительных растворов сопряжено с использованием самых различных химических веществ — кислот, щелочей, окислителей, восстановителей, органических растворителей и т. д., которые сами по себе могут оказывать вредное воздействие на организм человека. Так, концентрированные кислоты (серная, уксусная), щелочи раздражают слизистые оболочки, при попадании на кожу вызывают сильные ожоги. Уксусная кислота — легко воспламеняющаяся жидкость.

Растворы пероксида водорода должны храниться при температуре не выше 30 °C в стеклянной, алюминиевой или полиэтиленовой таре. Необходимо исключить возможность контакта растворов H_2O_2 с горючими веществами, с органическими растворителями, способными образовывать взрывчатые смеси с H_2O_2 . При попадании на кожу растворы пероксида водорода вызывают ожоги.

Дитионит натрия может вызвать раздражение слизистых оболочек; сульфид натрия — ядовит, раздражает кожу, горюч, пыль взрывоопасна. Чрезвычайно ядовит нитрит натрия, при работе с ним необходимо полностью исключить возможность попадания его в пищеварительный тракт.

Растворы красящих и вспомогательных веществ, непосредственно используемые в технологических процессах в основных цехах (красильном, печатном), как правило, не представляют опасности для здоровья работающих, что обусловлено относительно низкими концентрациями в них красителей и других химических реагентов. Однако в ряде случаев в процессах крашения возможно образование вредных для организма человека веществ. Так, при нитритном способе крашения кубозолями возможно выделение оксидов азота, поражающих дыхательные пути и вредно действующих на центральную нервную систему.

При получении Анилинового черного в атмосферу рабочего помещения выделяются токсичные пары анилина, а при использовании в качестве катализатора гексацианоферратов калия — и пары циановодорода. Применяемый для получения Анилинового черного гидроксид анилина ядовит, поражает центральную нервную систему, опасен при поступлении через кожу. Красильные линии в этих случаях должны быть оборудованы локальной вытяжной вентиляцией.

Особые меры предосторожности следует соблюдать при работе с органическими растворителями. На организм человека они могут оказывать общетоксическое действие, вызывать

острые и хронические отравления, раздражение кожи и слизистых оболочек. Некоторые органические растворители — горючие вещества. Необходимо уделять внимание контролю за содержанием их в атмосфере рабочих помещений, которые должны иметь эффективно действующую приточно-вытяжную вентиляцию.

При использовании в процессах крашения органических растворителей необходимо создание замкнутых технологических циклов с улавливанием, регенерацией и повторным использованием растворителя. Это обеспечивает не только хорошие санитарно-гигиенические условия труда, но и высокую экономичность процесса, защиту окружающей среды от вредных выбросов, экономию расхода воды на технологические нужды, значительное сокращение количества сточных вод. В связи с этим разработка ассортимента красителей для крашения с использованием неводных сред и оборудования для его осуществления является весьма актуальной задачей.

Следует учитывать, что в основных цехах отделочного производства пожароопасными являются сами текстильные материалы (волокна, ткани, трикотажные полотна). Многие из них (лавсан, нитрон, капрон, ацетатные волокна) при горении выделяют токсичные продукты. Для создания нормальных условий труда все цеха отделочных предприятий текстильной промышленности должны быть оборудованы мощной приточно-вытяжной вентиляцией.

Соблюдение приведенных выше мер предосторожности при применении красящих веществ обязательно и в других отраслях промышленности. Так, в частности, следует учитывать, что исходные продукты для окислительного крашения меха в большинстве своем токсичны, раздражают кожу, слизистые оболочки. Жирорастворимые красители, применяемые иногда при крашении пластических масс, резины, быстро всасываются в кожу, вызывают кожные заболевания.

В лакокрасочной и полиграфической промышленности в больших количествах используют органические растворители, пленкообразующие вещества, которые в значительной мере огнеопасны, токсичны.

В соответствии с общегосударственными требованиями на всех предприятиях, применяющих красящие вещества, должна быть разработана система социально-экономических, организационных, гигиенических и санитарно-технических мероприятий и средств, предотвращающих воздействие на работающих вредных производственных факторов.

МЕТОДЫ ОБЪЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ ЦВЕТА

Самые разнообразные отрасли промышленности, прикладного искусства зависят от разнообразия палитры и качества применяемых синтетических красителей. Действительно, красители играют огромную роль в оформлении текстильных материалов, кожи, меха, полиграфической продукции, бумаги, резины, строительных и лакокрасочных материалов. Выпуск высококачественной продукции различными отраслями народного хозяйства связан с объективной оценкой качества окраски тех или иных изделий.

Цветовой контроль окрашенных материалов долгое время осуществляли лишь путем визуального сравнения цвета изделия с цветом соответствующего образца, принятого за эталонный. Хотя глаз человека улавливает довольно тонкие переходы различных оттенков, однако субъективность и неопределенность такого метода оценки цвета очевидны. Весьма затруднительна в производственных условиях визуальная оценка довольно распространенного дефекта окрашенных изделий — разнооттеночности. В настоящее время разработаны и широко применяются в различных отраслях промышленности объективные инструментальные методы оценки цвета, которые основаны на определении таких характеристик цвета, как цветовой тон, чистота, светлота, а также координаты цвета.

Все цвета делятся на ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые, серые и черные цвета. Ахроматические цвета определяются одной характеристикой — светлотой (L), представляющей собой отношение светового потока, отраженного или пропущенного образцом, (Φ_1), к потоку падающего света (Φ), или, вследствие неизбирательного характера поглощения света, отношением интенсивности отраженного или пропущенного монохроматического пучка света при любой длине волны $I_1(\lambda)$ к интенсивности падающего пучка света $I(\lambda)$ (уравнение 1).

$$L = \frac{\Phi_1}{\Phi} = \frac{I_1(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1)$$

Светлота выражается в относительных единицах. При увеличении интенсивности освещения пропорционально увеличивается и количество отраженного телом света, светлота же остается неизменной. Таким образом, светлота ахроматических тел есть не что иное, как коэффициент отражения (ρ) или пропускания (τ) этих тел.

Хроматические цвета (красный, желтый, голубой и т. д.) по спектральному составу подразделяются на простые и сложные.

К простым относятся так называемые монохроматические цвета, т. е. цвета, образуемые излучением одной длины волны. К сложным хроматическим цветам относятся цвета, обусловленные электромагнитными колебаниями различной длины волны. Подавляющее большинство наблюдаемых в жизни цветов являются сложными. С точки зрения зрительного ощущения хроматический цвет — трехмерная величина, определяемая следующими характеристиками: цветовым тоном (λ), чистотой (P), светлотой (L).

Под цветовым тоном понимают отличие в цветовом ощущении данного цвета от серого цвета той же светлоты. Несмотря на наличие в спектре хроматических цветов нескольких или множества монохроматических лучей, сложный по составу цвет воспринимается глазом как определенный цветовой стимул — красный, зеленый, синий и т. д., т. е. в отношении цветности сложные цвета могут быть сопоставлены с монохроматическими цветами. Монохроматические же цвета характеризуются вполне определенной длиной волны. Следовательно, сложный цвет может быть охарактеризован длиной волны монохроматического цвета, имеющего такую же цветность, что и сложный. Путем смешения монохроматических цветов с белым цветом и проецирования этой смеси на ахроматический экран можно получить цвета, тождественные (визуально неотличимые) любому производному хроматическому цвету.

Основываясь на этой схеме получения цветов, можно дать следующее определение цветового тона. Цветовой тон хроматических цветов — это длина волны такого монохроматического цвета, смешение которого в определенной пропорции с белым дает цвет, тождественный данному хроматическому цвету.

Цветовой тон пурпурных цветов, для которых монохроматические цвета в спектре отсутствуют, выражается через длину волны дополнительных к ним цветов. Дополнительными называются такие два цвета, смешение которых в определенной пропорции приводит к получению ахроматического цвета. При записи цветового тона пурпурных цветов при числовом значении ставится штрих или буква «g», например, $\lambda = 500' = 500(g)$.

Второй характеристикой хроматических цветов является чистота или колориметрическая насыщенность, которая определяет степень проявления цветового тона в цвете. Любой хроматический цвет может быть получен при смешении определенного монохроматического излучения с белым при определенных их интенсивностях. Очевидно, что насыщенный цвет содержит большую долю чистого монохроматического излучения, а в малонасыщенном цвете преобладает белый компонент. Чистота цвета (P) определяется отношением яркости монохроматической составляющей к общей яркости цвета, равной сумме яркостей монохроматической и белой составляющих, и выражается в относительных единицах или в процентах (уравнение 2). Наибольшей чистотой обладают спектральные монохроматические

цвета; чистота этих цветов равна 100%.

$$P = [B_{\lambda} / (B_{\lambda} + B_w)] \cdot 100 \quad (2)$$

где B_{λ} — яркость монохроматического излучения; B_w — яркость белого света.

Светлота хроматического цвета (L) — это величина, характеризующая воспринимаемую глазом яркость потока света, отраженного или пропущенного цветным телом по отношению к падающему потоку света (уравнение 3).

$$L = \frac{\int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \rho(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

где $\Phi(\lambda)$ — интенсивность монохроматических излучений падающего светового потока; $\rho(\lambda)$ — коэффициент отражения монохроматических лучей; $\Phi(\lambda)$ — функция спектральной чувствительности глаза.

Необходимость учета характера спектральной чувствительности глаза обусловлена тем, что глаз по-разному воспринимает яркость равных по мощности монохроматических излучений различной длины волны. Наиболее яркими человеческий глаз видит желто-зеленые цвета. Яркость остальных цветов уменьшается по мере удаления от желто-зеленых к красным и синим цветам. Спектральная чувствительность глаза рассчитывается как обратная величина мощности монохроматических потоков излучения. Для длин волн, которым соответствует малая мощность излучения, получаем высокую спектральную чувствительность, и наоборот.

Наряду с тремя названными величинами хроматические цвета на основе международной системы измерения цвета характеризуются также тремя координатами цвета (или координатами цветности) и светлотой.

Самые различные цвета могут быть получены путем смешения трех основных линейно независимых цветов, в качестве которых Международной комиссией по освещению (МКО) выбраны: красный (R), характеризующийся длиной волны $\lambda = 700$ нм и световым потоком 1 лм (люмен); зеленый (G), характеризующийся длиной волны $\lambda = 546,1$ нм и световым потоком 4,6 лм; синий (B), характеризующийся длиной волны $\lambda = 435,8$ нм и световым потоком 0,6 лм. Эти цвета (R, G, B) называют основными единичными цветами. Для упрощения системы измерения цвета они были заменены нереальными цветами X, Y, Z, связанными определенными соотношениями с реальными цветами R, G, B.

По системе МКО для характеристики цвета окрашенного материала определяют так называемые координаты цвета (уравнения 4—6).

$$\bar{x} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (4) \quad \bar{y} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

$$\bar{z} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

где $\Phi_w(\lambda)$ — интенсивность излучения стандартного источника света при длине волны λ ; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ — значения ординат кривых сложения цветов в системе XYZ; $\rho(\lambda)$ — коэффициент отражения окрашенного образца при длине волны λ .

При расчетах координат цвета прозрачных тел или растворов вместо коэффициента отражения используют коэффициент пропускания $\tau(\lambda)$.

Сумма координат цвета называется модулем цвета, а отношение координат цвета к модулю — координатами цветности (или трехцветными коэффициентами).

Другим методом расчета координат цвета является метод избранных ординат (уравнения 7—9).

$$\bar{x} = a \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{ix}) \quad (7) \quad \bar{y} = b \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{iy}) \quad (8) \quad \bar{z} = c \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{iz}) \quad (9)$$

где a , b , c — постоянные коэффициенты; $\rho(\lambda_{ix})$, $\rho(\lambda_{iy})$, $\rho(\lambda_{iz})$ — коэффициенты отражения при пропускании света при определенных значениях длин волн.

Для расчета координат цвета с помощью спектральных приборов окрашенный образец последовательно освещают монохроматическими излучениями и для каждой длины волны λ определяют коэффициенты отражения $\rho(\lambda)$ или пропускания $\tau(\lambda)$. Кривые спектрального отражения света от непрозрачных тел или кривые пропускания от прозрачных тел и растворов могут быть сняты на спектрофотометрах типа СФ-10 или СФ-14.

При интегральном методе нахождение координат цвета заключается в вычислении произведений вида $\Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda)$ при значениях $\rho(\lambda)$, полученных через равные промежутки длин волн, и в последующем их суммировании. Для упрощения расчетов составлены таблицы произведений стандартных величин $\Phi_w(\lambda) \bar{x}(\lambda)$ для различных длин волн (с интервалом 5 и 10 нм).

При использовании метода избранных ординат определяют n значений коэффициента отражения (или пропускания) окрашенного образца при определенных значениях длин волн («избранных ординатах»), которые затем суммируют и умножают на постоянные коэффициенты a , b , c . В случае плавной формы кривых отражения (или пропускания), не имеющих резких «пи-

ков» и «впадин», n принимают равным 10, в противном случае $n=30$. Значения длин волн «избранных ординат» и постоянных коэффициентов приводятся в справочных таблицах.

Для перехода от координат цвета к характеристикам «цветовой тон» и «чистота цвета» используют специальные цветовые графики. Для этого предварительно рассчитывают координаты цветности (уравнения 10—12).

$$x = \bar{x} / (\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}) \quad (10) \quad y = \bar{y} / (\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}) \quad (11)$$

$$z = \bar{z} / (\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}) \quad (12)$$

Поскольку в колориметрии используют четыре стандартных источника света, цветовые графики, или, как их еще называют, графики перехода от координат цветности к характеристикам цветовой тон и чистота цвета, строят для каждого источника света. Имея одинаковую общую форму, эти графики отличаются друг от друга только местонахождением точки белого света и линиями постоянной чистоты. Для стандартных источников света значения координат цветности, определяющие их цветовые

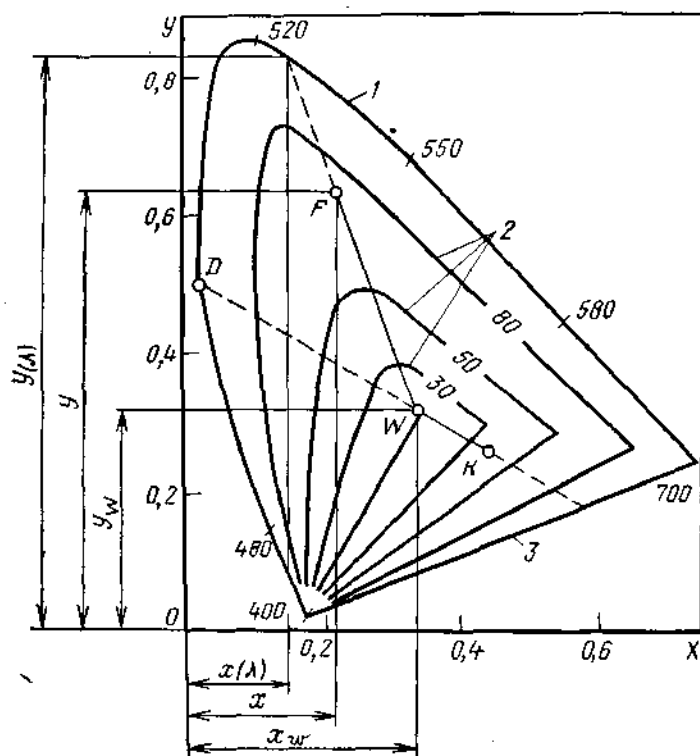


Рис. 23. Цветовой график МКО для определения характеристик цвета: 1 — линия спектральных цветов; 2 — линии постоянной чистоты; 3 — линия «чистых» пурпурных цветов.

точки, известны и приводятся в справочниках и инструкциях к приборам. На цветовых графиках эти точки уже заданы. Один из таких графиков приведен на рис. 23. Рассмотрим, как с помощью этого графика находят значения λ и P .

Пусть какому-то произвольному цвету соответствуют координаты цветности x, y . Отложив их значения по осям абсцисс и ординат, определяют местонахождение этого цвета на цветовом графике (точка F). Из точки, соответствующей стандартному источнику света (точка W), через точку F проводят прямую до пересечения с линией спектральных цветов, на которую нанесены значения длин волн от 380 до 780 нм. Точка пересечения прямой с линией спектральных цветов соответствует длине волны монохроматического излучения, которое имеет одинаковую цветность с измеряемым цветом. Следовательно, цветовой тон цвета, представленного точкой F, будет характеризоваться длиной волны такого монохроматического излучения.

При нахождении цветового тона пурпурных цветов прямая, проходящая через точку, соответствующую стандартному источнику света, и точку данного цвета (точка K), проводится до пересечения с линией «чистых» пурпурных цветов — линией, соединяющей концы линии спектральных цветов. Значение цветового тона находится на пересечении этой линии с линией «чистых» пурпурных цветов или на пересечении продолжения этой линии с линией спектральных цветов (в точке D).

Чистота цвета (P) определяется местонахождением точки измеряемого цвета на цветовом графике (формула 13).

$$P = \frac{y(\lambda)(y - y_w)}{y[y(\lambda) - y_w]} = \frac{y(\lambda)(x - x_w)}{y[x(\lambda) - x_w]} \quad (13)$$

где x, y — координаты цветности измеряемого цвета; $x(\lambda), y(\lambda)$ — координаты цветности спектрального монохроматического излучения, имеющего одинаковую цветность с измеряемым цветом; x_w, y_w — координаты цветности стандартного источника света.

Значения $x(\lambda)$ и $y(\lambda)$ находят по цветовому графику как координаты точки пересечения линии, проходящей через точку источника света (W) и точку измеряемого цвета (F) с линией спектральных цветов или линией «чистых» пурпурных цветов.

Обычно на цветовых графиках имеется целый ряд так называемых «линий постоянной чистоты», каждой из которых соответствует определенное значение чистоты. Нанесение линий постоянной чистоты на график облегчает задачу нахождения чистоты цветов, так как устраняет необходимость проведения расчетов. Светлота (L) равна координате цвета y .

Наряду с расчетными методами оценки цвета с использованием спектральных кривых отражения или пропускания возможно непосредственное измерение цвета окрашенного образца, которое проводят с помощью колориметрических приборов. Измерение цвета с помощью фотоэлектрических колориметров основано на том, что излучение от источника света, отраженное

от измеряемого образца или пропущенное через него, воспринимается фотоэлектрическим приемником, фототоки которого пропорциональны координатам цвета образца. Прибор снабжен тремя специальными светофильтрами, которые последовательно применяют при измерении.

Наиболее совершенный отечественный колориметр КНО-3 позволяет получать координаты цветности непосредственно в виде точки на стандартном цветовом графике, нанесенном на передней панели этого прибора. Это обеспечивает возможность нахождения цветового тона и чистоты цвета. По отдельной шкале определяется светлота цвета. Оптическая схема данного колориметра рассчитана на измерения цвета как прозрачных, так и непрозрачных образцов.

С помощью фотоэлектрических колориметров может быть определена, например, точность воспроизведения цвета в полиграфии, осуществлен контроль цвета сигнальных светофильтров и т. д. Однако часто необходимо определять малые цветовые различия двух близких по цвету образцов. Такие задачи возникают в текстильной, лакокрасочной, бумажной и других отраслях промышленности, где требуется высокая степень одноцветности выпускаемой продукции. Для определения малых цветовых различий точность фотоэлектрических колориметров, как правило, недостаточна. С этой целью используют фотоэлектрические компараторы цвета ЭКЦ-1, ФКЦ-ШМ. В этих приборах для цветовых измерений используется сравнительный метод, при котором измеряемый образец сравнивается по цвету с близким ему эталоном, координаты цвета которого известны.

При математическом описании малых цветовых различий используют величину ΔE , которая характеризует общее различие в цвете (как по цветности, так и по светлоте) между двумя сравниваемыми образцами и пропорциональна визуальной воспринимаемой разнице в цвете этих образцов. Величина ΔE представляет собой расстояние между точками сравниваемых цветов в равноконтрастном цветовом пространстве.

Равноконтрастными колориметрическими системами называют такие, в которых между визуальным наблюдаемым различием в цвете и расстоянием между точками в цветовом пространстве существует линейная зависимость. Не каждая колориметрическая система пространственного представления цветов удовлетворяет этому требованию и может быть использована для определения ΔE . Не удовлетворяет вышеформулированному принципу и цветовое пространство международной колориметрической системы, основанной на цветах XYZ. В настоящее время разработано несколько равноконтрастных колориметрических систем. В СССР принята система Шкловера; расчет ΔE при этом проводится по формуле ВНИСИ (ГОСТ 18 055—72).

Определение малых цветовых различий с помощью компаратора цвета по системе ВНИСИ осуществляют следующим образом. В соответствии с трехмерностью цветового вектора с по-

мощью прибора получают три показателя, отвечающие трем координатным осям колориметрической системы ВНИСИ: альфа (α), бета (β), светлота (y). Показания прибора выдаются не в единицах α , β и y , а в производных от них единицах n_α , n_β , n_y или Δn_α , Δn_β , Δn_y .

Выбирают промежуточный образец, близкий по цвету к измеряемому, помещают его в прибор и измеряют $\Delta n_{\alpha(\text{пр.обр.})}$, $\Delta n_{\beta(\text{пр.обр.})}$ и $\Delta n_{y(\text{пр.обр.})}$ относительно белого эталона. Затем измеряют n_α , n_β и n_y для каждого из сравниваемых образцов относительно промежуточного и находят соответствующие значения Δn :

$$\Delta n_\alpha = n'_\alpha - n''_\alpha \quad \Delta n_\beta = n'_\beta - n''_\beta \quad \Delta n_y = n'_y - n''_y$$

Цветовое различие между окрашенными образцами рассчитывают по формуле (14), а входящие в эту формулу коэффициенты $C_{\alpha,\rho}$, $C_{\beta,\rho}$ и C_ρ , зависящие от цвета сравниваемых образцов, — по формулам (15) — (17).

$$\Delta E = [(C_{\alpha,\rho} \Delta n_\alpha)^2 + (0,25 C_{\beta,\rho} \Delta n_\beta)^2 + (0,2 C_\rho \Delta n_y)^2]^{1/2} \quad (14)$$

$$C_{\alpha,\rho} = \frac{1 + 0,01C}{1 + C/\alpha\rho} \quad (15) \quad C_{\beta,\rho} = \frac{1 + 0,01C}{1 + C/\beta\rho} \quad (16)$$

$$C_\rho = \frac{1 + 0,01C}{1 + C/\rho} \quad (17)$$

где α и β — координаты цветности промежуточного образца; ρ — коэффициент отражения промежуточного образца (%); C — коэффициент, зависящий от условий адаптации; выбирается в зависимости от значения коэффициента отражения ρ промежуточного образца (в скобках приведены значения ρ): 5 (0—3), 10 (3—6), 15 (6—30), 20 (>30).

Координаты цветности промежуточного образца α и β и коэффициент отражения ρ рассчитываются по уравнениям (18) — (20).

$$\lg \alpha = 10^{-3} (n_\alpha(\text{эт.}) + \Delta n_\alpha(\text{пр.обр.})) \quad (18)$$

$$\lg \beta = 10^{-3} (n_\beta(\text{эт.}) + \Delta n_\beta(\text{пр.обр.})) \quad (19)$$

$$\lg \rho = 10^{-3} \Delta n_y(\text{пр.обр.}) + \lg \rho_{\text{эт.}} \quad (20)$$

где $n_\alpha(\text{эт.})$, $n_\beta(\text{эт.})$ — координаты цветности белого эталона (указываются в инструкции по эксплуатации прибора); $\Delta n_\alpha(\text{пр.обр.})$, $\Delta n_\beta(\text{пр.обр.})$ — отсчеты по шкале прибора, характеризующие различие по цветности между белым эталоном и промежуточным образцом, $\rho_{\text{эт.}}$ — коэффициент отражения белого эталона; $\Delta n_y(\text{пр.обр.})$ — отсчет по шкале прибора, определяющий различие коэффициентов отражения (в логарифмической системе координат) для белого эталона и промежуточного образца.

Комитетом по колориметрии Международной комиссии по освещению для расчета разнооттеночности была рекомендована равноконтрастная колориметрическая система Вышецкого. Определение цветового различия по формуле Вышецкого ведется

при наличии для сравниваемых образцов координат цвета. Значение цветового различия рассчитывается по формуле (21).

$$\Delta E = [(U_1^* - U_2^*)^2 + (V_1^* - V_2^*)^2 + (W_1^* - W_2^*)^2]^{1/2} \quad (21)$$

где U^* , V^* , W^* — координаты цвета в равноконтрастной системе; индексы 1 и 2 относятся к двум сравниваемым образцам.

Значения координат цвета в равноконтрастной системе рассчитывают по формулам (22) — (24).

$$U^* = 13W^*(U - U_0) \quad (22) \quad V^* = 13W^*(V - V_0) \quad (23)$$

$$W^* = 25\bar{y}^{1/3} - 17 \quad (24)$$

где U , V — координаты цветности в равноконтрастной системе UVW; U_0 , V_0 — координаты цветности стандартного источника света в этой равноконтрастной системе; $\bar{y}$ — координата цвета в системе XYZ.

Значения U и V рассчитывают по формулам (25) и (26); при расчете U_0 , V_0 в эти формулы подставляют координаты цветности стандартного источника света в системе XYZ.

$$U = 4x/(12y - 2x + 3) \quad (25) \quad V = 6y/(12y - 2x + 3) \quad (26)$$

где x , y — координаты цветности в системе XYZ.

Таким образом, описанные инструментальные методы измерения цвета и малых цветовых различий способствуют внедрению объективного контроля цветовых характеристик окрашенных изделий. В последнее время они находят все более широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Расчет координат цвета, цветности и разнооттеночности не исчерпываются возможности данных методов.

Инструментальные колориметрические методы позволяют решать следующие задачи: осуществлять качественный и количественный контроль красителей и вспомогательных веществ, поступающих на предприятие; назначать допуски разнооттеночности для готовой продукции; вычислять рецептуру крашения или печатания для воспроизведения заданного цвета; определять колориметрические и оптические характеристики красителей для расчета рецептур при смешивании; объективно оценивать устойчивость окрасок к различным физико-химическим воздействиям.

Реализация в промышленности методов объективной колориметрии позволяет осуществлять надлежащий контроль и регулирование технологических параметров крашения и печатания, непрерывно совершенствовать технологические процессы. Непосредственная связь цветоизмерительной аппаратуры с ЭВМ будет способствовать созданию полностью автоматизированных технологических процессов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Кричевский Г. Е., Корчагин М. В., Сенахов А. В. Химическая технология волокнистых материалов. М., Легкая и пищевая промышленность, 1985.
- Мельников Б. Н., Блиничева И. Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М., Легкая индустрия, 1978, 303 с.
- Беленький Л. И. Физико-химические основы отделочного производства текстильной промышленности. М., Легкая индустрия, 1979, 310 с.
- Андросов В. Ф. Крашение синтетических волокон. М., Легкая и пищевая промышленность, 1984, 272 с.
- Мельников Б. Н. и др. Прогресс техники и технологии печатания тканей. М., Легкая индустрия, 1980, 264 с.
- Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. Изд. 3-е. М., Химия, 1984, 583 с.
- Химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана. Пер. с англ./Под ред. Л. С. Эфроса. Л., Химия, Т. 4, 1975, 487 с.; т. 6, 1977, 464 с.
- Бородин В. Ф. Химия красителей. М., Химия, 1981, 246 с.
- Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. Л., Химия, 1976, 379 с.
- Геренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967, 616 с.
- Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. Пер. с англ./Под ред. Л. Д. Деркачевой. М., Мир, 1976, 329 с.
- Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник/Под ред. А. Л. Бяльского, В. В. Карпова. М., Химия, 1971, 312 с.
- Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 1, с. 2—85 (тематический выпуск, посвященный развитию анилиноокрасочной промышленности).
- Страхов И. П. и др. Отделка кож. М., Легкая индустрия, 1976, 375 с.
- Страхов И. П. и др. Химия и технология кожи и меха/Под ред. И. П. Страхова. 3-е изд. М., Легкая индустрия, 1979, 370 с.
- Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., Химия, 1981, 351 с.
- Крашение пластмасс Пер. с нем./Под ред. Т. В. Парамонковой. Л., Химия, 1980, 320 с.
- Ветчинкин А. Р. Естественные органические красящие вещества. Саратов, Приволжское книжное издательство, 1966, 249 с.
- Поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона, Т. М. Гаевого. Л., Химия, 1979, 376 с.
- Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Шукина. Л., Химия, 1984, 392 с.
- Буданов В. В. Химия и технология восстановителей на основе сульфокислоты. Ронгалит и его аналоги. М., Химия, 1984, 158 с.
- Применение цветообразования в текстильной промышленности. Сб./Под ред. Л. И. Беленького, Н. С. Овечкина. М., Легкая индустрия. Ч. 1, 1970, 262 с.; ч. 2, 1971, 398 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азафеналеновые красители 166
 Азиды красители 83
 Азоамины 143
 Азоацеты 142 сл.
 Азогены 43
 Азозоли 144
 Азокрасители 45, 156
 Азометиновые красители 220
 Азолигменты 206, 209
 Азотолы 137—139, 143
 Акрилон 30
 Акрилонитрил и его сополимеры 29 сл.
 Акрихин 220
 Активные красители 42, 44 сл., 100—115
 винилсульфоновые 201
 для печатания 100, 113—115
 фиксирование при печатании 69
 Аламины 181, 186
 Алкамоны 81, 181
 Аллианы 155
 1-Амино-3-иминоизоиндоленин 154
 Анид 26
 Анилиновый черный 43, 45, 202, 224
 образование на волокне 148—153
 Антоцианы 216
 Антразоли 144
 Антрахиноновые красители 83, 101, 121, 156, 158, 199, 206
 Аллпеты 182—184
 Ароленбензимидазоловые пигменты 137
 Ароленимидазоловые красители 130
 Ароленимидазоловые пигменты 152 сл.
 Асбестовое волокно 7
 Ацетатное волокно 7, 24 сл.
 крашение 43, 142 сл., 156—158, 190 сл.
 печатание 156—158, 162 сл.
 Беление 34—36
 Белковые волокна
 крашение 36 сл., 40—42, 91, 101, 103, 105 сл., 108, 113, 121, 129, 137, 143 сл.
 — переход красителя 84 сл., 87
 Бензопурпурины 221
 Бетаналь 81
 Биксин 216
 Бриллиантовый зеленый 220
 Бромакриламидные красители 108 сл.
 Бумага, крашение 43, 217 сл.
 Валка 36 сл.
 Веганы 174 сл.

Веланы 176
 Вискозное волокно 7, 21 сл.
 крашение 136
 — в массе 166, 189 сл.
 — смеси с синтетическими волокнами 170
 печатание 144
 Вискозаны прочные 175
 Висхромы 175
 Винилсульфоновые красители 102, 105, 108 сл., 113
 Винол 7, 32 сл.
 Випразол 154
 Время половинного окрашивания 63
 Выравниватели 81, 86, 119 сл.
 Вышецкого система 233 сл.
 Гетероцелные волокна 26
 Гидратцеллюлозные волокна 7, 13, 21—25
 крашение 41, 121, 128, 134, 137
 печатание 130
 подготовка к крашению и печатанию 37 сл.
 Гидроксизокрасители 137—148
 Гликазин 167, 183
 Грунтовки 211 сл.
 Дакрон 28
 Дедерон 26
 Диазаниденофеналеновые пигменты 152
 Диазмины 145
 Диазиновые кислотные красители 210
 Диазоли 139—141, 148
 Диазотолы 145
 Диоксизинные красители 94, 206
 Дисазокрасители 83
 Дисазопигменты 166
 Дисперсные красители 43, 102, 156—158
 применение 156—165
 растворимость 52
 фиксирование при печатании 69
 Дихлорпиримидиновые красители 101
 Дихлортриазининовые красители 101 сл., 104, 106, 111
 Дихлорхиноксалиновые красители 101 сл., 106
 Дралон 30
 Дурозолы смесовые 175
 Жирорастворимые красители 206
 Заварка 36 сл.
 Загустители 66 сл., 76—78
 для печатания 114 сл., 120 сл.

Индамин 202
 Индиго и его производные 121, 128, 135
 Индигоидные красители 121, 204
 Индигокармин 217, 220
 Индоанилин 202
 Индофенол 202
 Индулины 210, 218 сл.
 Интенсификаторы 159—161
 Искусственные волокна 7, 21—25
 крашение в массе 188—192
 Казени 198
 Капрозоли 191 сл.
 Капрон 26
 Карбазоны 179, 181
 Карбамолы 178 сл., 181, 183
 Карбоксиметилкрахмал 77
 Карбоксиметилцеллюлоза 77
 Карбонизация 36 сл.
 Карбоцепные волокна 26
 Кармин 216
 β-Каротин 216
 Катионные красители 40 сл., 52, 116—121
 Кашмилон 30
 Кератин 15—18
 Кислотно-протравные 41, 201, 204
 см. также Хромовые красители
 Кислотные красители 40, 44 сл., 83—88, 91, 93, 194 сл., 217—219
 выравнивающая способность 85 сл.
 металлсодержащие 91—94, 201
 однохромовые 205
 Кожа, крашение 192—200
 Коллаген 198 сл.
 Коллоксиллин 197
 Конго красный 220 сл.
 Координаты цвета 229
 Котоланы 174 сл.
 Коттестрены 172 сл.
 Красители см. также отдельные классы красителей
 активность 55, 57
 диффузия в волокно 61—66
 классификация 39—43
 номенклатура 39, 43 сл.
 образуемые на волокне 42 сл.
 оценка техническая 39, 45
 применение в лакокрасочной и полиграфической промышленности 210—215
 — в медицине, фотографии 220—222
 — в нетекстильных отраслях промышленности 188—222
 растворимые в воде 50—52
 — в неводных растворителях 43, 52, 161 сл.
 растворы 49—52
 для чернил и паст 218 сл.

Краски 211 сл.
 каучуковые 210
 малярные 43
 типографские 43, 214 сл.
 Крашение 83—113
 основы теоретические 52—66
 подготовка текстильных волокон 34—38
 способы 71—75, 193
 Кроетин 216
 Ксантоновые красители 83, 222
 Ксилитали 82
 Кубовые красители 42, 101, 121—130, 147, 171 сл., 196, 201, 204, 217
 восстановление 122 сл., 127
 выпускные формы 126
 применение для крашения в массе 189 сл.
 — тканей из смеси волокон 171
 — для печатания 121, 130—134
 Кубогены 43, 129 сл.
 Кубозоли 42, 121, 128 сл., 171
 Кумариновые красители 222
 Куркумин 216
 Лавсан 7, 28
 Лаки 43 сл., 211
 Ланазоли 109
 Ланестрены 176 сл.
 Ланон 28
 Латексы 166 сл., 178 сл.
 Левафиксы 110
 Лейкопотенциал 122
 Лен 7, 10 сл., 34—36
 крашение 11
 — смесей с синтетическими волокнами 170
 Ликопин 216
 Маточные смеси 208
 Медиозоли 175
 Медноналы 174
 Медносталя 175
 Меднохромы 175
 Медноаммиачное волокно 7, 22 сл.
 Медьфталонанин 153
 Мерсеризация 13, 35
 Метазин 167, 178 сл., 181, 183
 Металлсодержащие красители 41—44
 Метилакрилат 30
 Мех, крашение 41, 43 сл., 200—205
 Модуль
 красильной ванны 71 сл.
 цвета 229
 Моноазокрасители 83, 206
 Монохлортриазининовые красители 101 сл., 104
 Найлоны 6 сл., 26
 Накрашиваемость 59
 Насыщенность колориметрическая 227

Натуральные волокна 7, 46
 Нейтрогены 145
 Нигранили 149
 Нигрозин 199
 Нитрон 7, 30 сл.
 Номенклатура красителей 39, 43 сл.
 Однохромовые красители 90
 Окислительные красители 201
 Оксациновые красители 222
 Орлон 7, 30
 Основные красители 40 сл., 45, 116, 195, 218
 Остатки текстильных материалов 177—188
 Охрана окружающей среды 223, 225
 ПАВ в крашении и печатании 79—82
 Парарозанилин 218
 Перилеиновые пигменты 206
 Перилииновые красители 130
 Пернигранили 149
 Печатание 78 сл., 83, 113—115, 137, 155
 подготовка волокон 34—38
 построение процесса 71, 75—79
 теоретические основы 52, 66—71
 Печать, виды 78 сл., 146—148, 164 сл.
 Пигменты 42 сл., 44, 209, 212
 выпускные формы 212
 концентраты 199
 применение 169 сл., 165—170, 189
 — для крашения в массе 189
 Пинацианол 220
 Пиримидиновые красители 106
 Пищевые продукты, окрашивание 215—217
 Пластификаторы 213
 Пластические массы, крашение 43, 205—209
 Пленкообразующие компоненты 166 сл.
 Полиакриламид 77
 Полиакрилаты 197
 Полиакрилонитрил 29
 Полиакрилонитрильные волокна 7, 26, 29—31
 крашение 40 сл., 58, 118—120, 156
 печатание 120, 156
 Полиамидные волокна 7, 26—28, 57
 крашение 40, 83, 87 сл., 91—94, 100 сл., 103, 106, 108 сл., 113, 129, 156 сл., 159 сл., 174, 191
 печатание 88, 92—94, 156, 162—164
 Поливинилспиртовые волокна 7, 26, 32 сл.
 Поливинилхлоридные волокна 26, 31 сл.
 Полигексаметиленадипамид 26
 Поликапроамид 26
 Полиметиновые красители 222
 Полиноезное волокно 22
 Полиолефиновые волокна 7, 26, 33 сл., 191
 Полиперхлорвинил 31 сл.
 Полипропиленовые волокна 7, 33 сл.
 Полиуретаны 198
 Полихлорвиниловые волокна 7
 Полишеллы 172
 Полициклические красители 121
 Полициклические пигменты 206, 209
 Полициклохиноновые красители 121
 Полиэнантоамид 26
 Полиэтилен 33
 Полиэтилентерефталат 28
 Полиэфирные волокна 7, 26, 28 сл.
 крашение 129, 143, 156—158, 160 сл., 191
 печатание 156, 162 сл.
 Пологены 145
 Прелан 30
 Природные волокна 7, 10—20, 170
 Протравы 40 сл.
 Пропионы 110
 Прямые красители 41 сл., 44 сл., 52, 94—100, 147, 217, 219
 Псевдоцианины 220
 Равноконтрастные колориметрические системы 232
 Рашидозолы 145
 Растительные волокна 7, 10—14, 34—36
 Расцветки резервные 147
 Расширивка 34
 Резина, крашение 43, 209 сл.
 Резоламины 176
 Ремазолы 110
 Риванол 187, 220
 Ровница, отварка 35
 Ровняющая способность 94
 Ронгалиты 122 сл.
 Ронгаль 123
 Сафранин 220
 Светлота 226, 228, 231
 Свиней 28
 Связующие вещества 166 сл.
 Серия 18, 37
 Сернистые красители 42, 44 сл., 134—136
 водорастворимые 171, 190
 Сеткообразующие компоненты 167 сл.
 Сиккативы 213, 215
 Силон 26
 Синтетические волокна
 крашение 7, 26—34, 38, 40—43, 48, 137, 142 сл., 156—159
 — в массе 188—192
 печатание 156, 163
 Смазочные 80, 86

Сродство стандартное к волокну 54—58, 60
 Стабилизаторы 213
 «Супра» 106
 Терилон 7, 28
 Терморелаксация 30
 Термостабилизация 38
 Терракоты 172
 Тетрамины 174 сл.
 Техника безопасности 223 сл.
 Тианновые красители 222
 Тиозолы 42, 136, 190
 Тиноиды и его производные 121
 Тиноидные пигменты 206
 Титановые белила 199
 Тон цветовой 227, 230
 Триазоны 145
 Триарилметановые красители 83
 Триацетатное волокно 24
 крашение 156
 — в массе 190
 печатание 156, 163
 Триафлавин 187, 220
 Трихлорпиримидиновые красители 101
 Углерод технический 199
 Унионы 174 сл.
 Уранин 221
 Устойчивость окрасок 45
 Феноловый красный 221
 Фенолфталеин 220 сл.
 Фиброин 18—20
 Фиксирование красителей 68—71, 114 сл.
 Флуоресценция 221
 Форозины 176
 Фототекс 186
 Фталеновые красители 221
 Фталогены 153 сл.
 Фталоцианиновые красители 44, 101, 199
 Фталоцианиновые пигменты 137, 152 сл., 206, 209
 Фталоцианины 94, 153 сл.
 Фталоцианогены 43, 154 сл.
 Хеласины 172
 Хеноцианины 220
 Химические волокна 7, 21—34, 43, 46 сл.
 Хинакридоновые красители 206
 Хинакридоновые пигменты 166
 Хинониновые красители 202, 220

Хинофталоиновые красители 83
 Хлопок 7, 10, 34 сл.
 крашение 11, 135
 — смешан с другими волокнами 170
 печатание 144
 Хлорин 7, 32
 Хлорофилл 216
 Хлорпиримидиновые красители 102, 104
 Хризидин 117 сл.
 Хромирование 89 сл.
 Хромовые красители 41, 45, 88—91
 Цвета 226—234
 Цветность, координаты 229, 232 сл.
 Цветовые графики 230 сл.
 Целлюлоза 14, 21, 24
 строение и свойства 11—14
 эфиры 21, 24, 187
 Целлюлозное волокно
 крашение 40—43, 55 сл., 94—98, 101, 103, 106 сл., 110—112, 121, 125, 128 сл., 134, 137, 141 сл.
 — смеси с синтетическими волокнами 170, 172—174
 печатание 130, 144—148
 Цианолы 155
 Цибакрыны 110
 Цибакейтрены 145
 Чистота цвета 227 сл., 230 сл.
 Шелк натуральный 18—20
 крашение 40 сл., 57, 83, 87 сл., 95, 99 сл., 131
 подготовка к крашению и печатанию 37
 Шерсть 7, 14—18
 крашение 40 сл., 83, 88 сл., 91—94, 100, 108, 113, 144
 — смеси с синтетическими волокнами 170, 176
 печатание 88, 92—94
 Шкловера система 232
 Шпатлевки 211 сл.
 Штапельное волокно 144, 190
 Эмали 211
 Эмеральдины 149—151
 Эмульсии 167
 Энант 26
 Эозин 216—218
 Эритрозины 217
 Этамон 179 сл.