

На рис. 3 побудовані залежності безрозмірних швидкостей точки після удару $\dot{y} = u/v$ і повного імпульсу ударної реакції $\dot{S} = S/mv$ від кута падіння a ($K = 0,5$; $f = 0,5$).

Оскільки $\tan b = u_t/u_n$, то $\tan b = \frac{\tan a}{K} - f \left(1 + \frac{1}{K}\right)$ при $\tan a > f(1+K)$; $\tan b = 0$ при $\tan a \leq f(1+K)$.

Залежність $\tan b(a)$ приведена на рис. 4 ($K = 0,5$; $f = 0,5$).

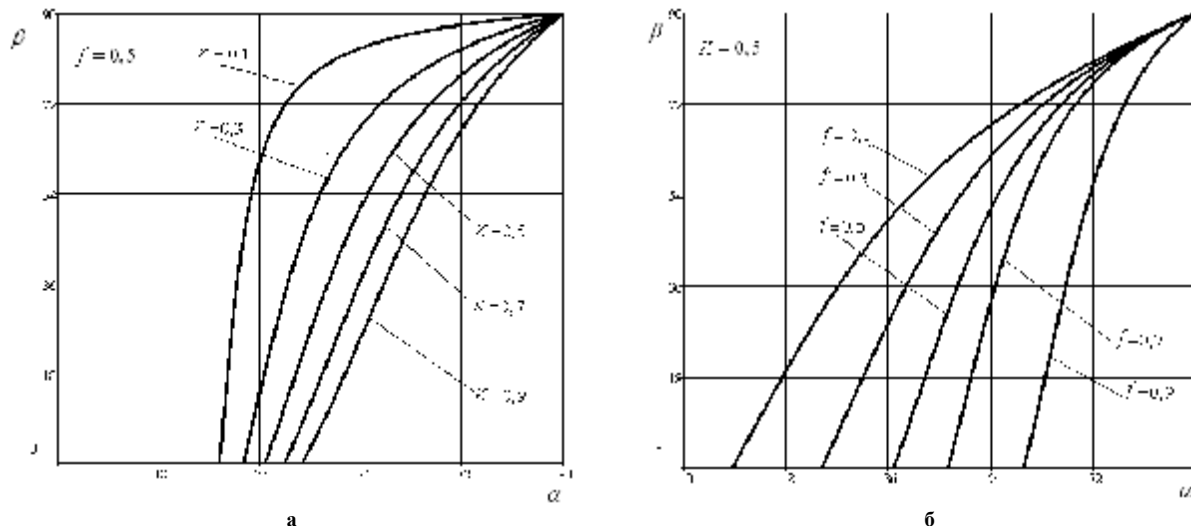


Рис. 4. Графіки залежності кута відбиття частинки b від кута удару a при різних значеннях коефіцієнтів відновлення K (а) і тертя f (б)

Висновки

Отримані фізична модель процесу нанесення часток полімеру на поверхню тканини струменем нагрітого повітря і математична модель процесу ударної взаємодії часток з поверхнею основи є основою для проектування систем нанесення полімеру на поверхню тканини струменем нагрітого повітря.

Література

1. Сорокин М.Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ. М. Химия. 1989. – 480 с.
2. Дронг В.И., Дубинин В.В., Ильин М.М. и др. Курс теоретической механики: Учебник для вузов. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 736 с.: ил.

Надійшла 20.8.2011 р.

УДК 677.027

Л.Н. КОНДРАТЮК, Л.А. НЕСТЕРОВА, Г.С. САРИБЕКОВ
Херсонский национальный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ КРАШЕНИИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті розглянуто інтенсифікацію процесу фарбування бавовняних текстильних матеріалів активними барвниками. Досліджено вплив фарбувального складу із застосуванням інтенсифікаторів на процес гідролізу активних барвників.

In the article intensification of process of dyeing of cotton textile materials is considered by active dyes. Influence of a dyeing structure with using of intensification of substance on the process of hydrolysis of active dyes is investigated.

Ключові слова: фарбування, активні барвники, гідроліз.

Введение

Основными достоинствами активных красителей, отличающими их от красителей других классов, являются яркость и высокая устойчивость окрасок в эксплуатации. По цветовому охвату они превосходят не только прямые, но и кубовые красители.

Проблема применения активных красителей включает в себя три основных направления:

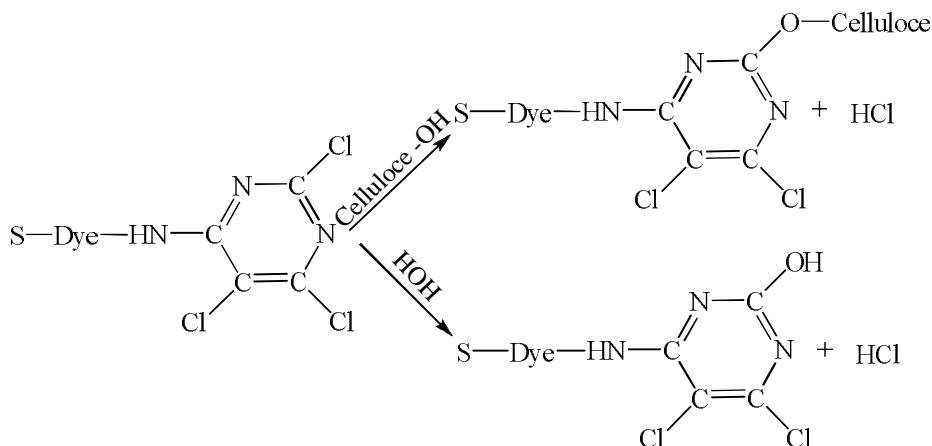
1) контроль и управление скоростью и степенью фиксации активных красителей при различных методах крашения и печатания;

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

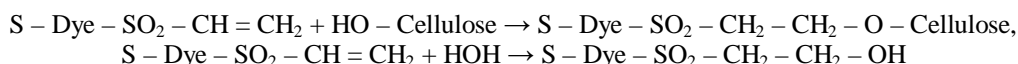
3) обеспечение высокой устойчивости окраски, полученной с помощью активных красителей, к различным физико-химическим и физико-механическим воздействиям в процессе эксплуатации окрашенных изделий [1].

Установление кинетических закономерностей этих процессов, в первую очередь, ковалентной фиксации и разрушения красителя при эксплуатации, невозможно без знания химизма реакций. Активные красители участвуют в двух одновременно протекающих реакциях: основной – с волокном, и побочной – с молекулами воды.

У пиримидиновых красителей в реакциях с волокном и с молекулами воды участвует атом хлора преимущественно во втором положении [2]:



Винилсульфоновые красители в своей активной форме реагируют с целлюлозой и водой по схеме:



В связи с этим гидролиз многие исследователи анализировали по двум причинам:

знание механизма гидролиза позволяет управлять реакцией, что дает возможность повысить эффективность использования активных красителей;

гидролиз активных красителей является в некотором роде моделью реакции красителя с гидроксильными группами целлюлозных волокон.

Механизм гидролиза активных красителей различного типа в зависимости от многочисленных факторов (температуры, pH среды, ионной силы раствора, концентрации красителя и электролита) исследовали Кричевский Г.Е., Калантаров И.Я., Венкатараман К [1].

В работах Кричевского Г.Е., Садова Ф.И. и Моршовича И.М. подробно рассмотрена кинетика гидролиза активных красителей в растворе в отсутствие волокнистого материала и в его присутствии при малых и средних модулях. Текстильный материал, сорбируя краситель из ванны, будет изменять концентрацию красителя в ней и тем самым влиять на скорость гидролиза. Чем меньше модуль ванны, тем сильнее влияние волокнистого материала на скорость гидролиза красителя в ванне. Кроме того, также оказывает влияние различная сорбционная способность активной и гидролизованной форм красителя.

При двухстадийном методе крашения целлюлозных волокон на первой стадии крашения в нейтральной среде гидролиз практически не имеет места даже в случае высокорекреационноспособных красителей. На второй стадии крашения, когда в красильную ванну вводится щелочной агент и создается необходимый для реакции красителя с волокном pH среды, начинается гидролиз красителя. При этом следует иметь в виду, что активная форма красителя на этой стадии крашения будет находиться и в ванне, и в волокне, во внутреннем его растворе и сорбированном состоянии. Теоретически гидролиз красителя может протекать в обеих фазах. Однако наибольшая скорость гидролиза будет в ванне, где он будет протекать как обычная гомогенная реакция.

Единственной работой, в которой делается попытка сравнить экспериментально скорость гидролиза красителя в волокне и во внешнем растворе, является исследование В. Бекманна, Д. Хильдебранда и Х. Пезенкера [1, 3]. Эти авторы, использовавшие технику экстракции и хроматографического разделение активной и гидролизованной формы дихлортриазиновых и хиноксалиновых красителей, показали, что гидролиз красителя в волокне идет со скоростью, соизмеримой со скоростью гидролиза во внешнем растворе. В этой работе весь активный краситель в фазе волокна принимается как субстантивно связанный, что неточно, так как равновесное распределение красителя между внутренним раствором и внутренней поверхностью волокна определяется величиной константы равновесия внутренней изотермы сорбции, отличной от единицы.

Наиболее важным и сложным в гидролизе активных красителей является вопрос о влиянии

различных компонентов красильного раствора на протекание реакции красителя с водой. Знание таких закономерностей позволит спрогнозировать образование неактивной формы красителя и соответственно наиболее эффективно осуществлять процесс крашения. Реакционная способность активных красителей, прежде всего, зависит от условий реакции: pH среды, температуры, концентрации электролита. Поэтому, оценка реакционной способности активных красителей, произведенная в одних условиях, не может быть использована для оценки реакционной способности одних и тех же красителей, но в других условиях. Соответственно, характеристика реакционной способности активного красителя для одного технологического режима крашения не может быть применена для иного режима крашения [3,4].

В связи с этим актуальной является задача исследования процесса гидролиза активных красителей с целью повышения эффективности крашения хлопчатобумажных тканей.

Методика исследования. В работе использовали выпускные формы активного красителя Drimagene Orange CL – 3R.

Крашение осуществляли периодическим способом. Целлюлозный текстильный материал погружали в красильный раствор, содержащий активный краситель при температуре 60 °С. После 15 минут от начала крашения вводили натрий хлорид с интенсификатором; после 50 минут от начала крашения – дозировано натрий карбонат. Длительность процесса крашения составляла 120 мин. После крашения текстильный материал подвергали промывке и сушке.

Для крашения использовали следующие интенсификаторы: из класса карбоновых кислот – К1 (1 г/л), К2 (0,25 г/л), К6 (5 г/л), спиртов – С2 (5 г/л), С3 (3 г/л), а также поверхностно-активных веществ П2 – (3 г/л). В качестве критерия эффективности исследуемых интенсификаторов использовали степень ковалентной фиксации красителя на волокне, путем сопоставления окрашенных образцов без интенсификации процесса.

Экспериментальные исследования.

Полученные данные, характеризующие влияние исследуемых интенсификаторов (рис. 1), показывают, что карбоновые кислоты К2 и К6 способствуют повышению степени фиксации красителя на 8,4 % и 5,5 %. Введение органических спиртов С2 и С3 обеспечивает повышение ковалентной фиксации на 3,4 % и 2,7 % соответственно. При использовании интенсификатора К1 достигается максимальное увеличение ковалентно-фиксированного красителя на 12 %.

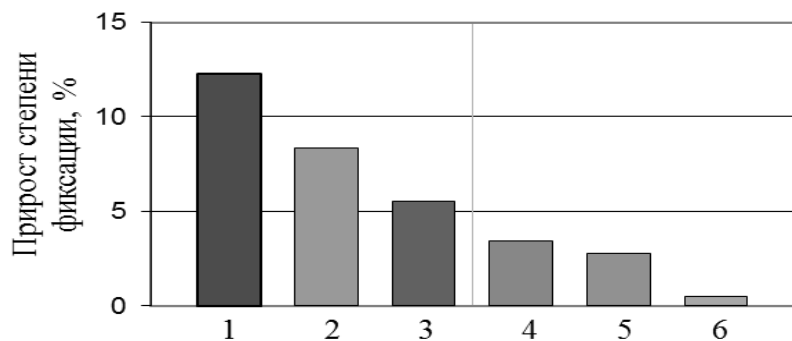


Рис. 1. Влияние интенсификаторов на степень фиксации активного красителя Drimagene Orange CL: 1 – К1; 2 – К2; 3 – К6; 4 – С2; 5 – С3; 6 – П2

Учитывая значительное повышение степени ковалентной фиксации красителя на волокне при введении интенсификаторов целесообразно исследовать их влияние на процесс гидролиза. В связи с этим следующим этапом являлось исследование влияния интенсификаторов на степень гидролиза Orange CLR. Изучено действие компонентов красильных растворов, по технологии, рекомендуемой производителем активных красителей, на степень гидролиза в зависимости от длительности процесса крашения в пределах 120 минут. Определение содержания активной формы проводили при температуре 60°С в условиях исключающих ковалентную фиксацию красителя с волокном.

Степень гидролиза красителя исследовали в растворах следующего состава: 1 – активный краситель Orange CLR (10 г/л); 2 – активный краситель Orange CLR (10 г/л), хлорид натрия (70 г/л); 3 – активный краситель Orange CLR (10 г/л), хлорид натрия (70 г/л), Na₂CO₃ (5 г/л), 4– 9 – растворы с интенсификатором (табл. 1).

Для количественного определения содержания гидролизованного красителя использовали метод бумажной восходящей хроматографии. Растворы, представленные в таблице 1, наносили с помощью микробюретки объемом 0,1 мл на стартовую линию бумажной хроматограммы. Хроматограмму помещали в хроматографический сосуд, с использованием элюентной смеси: ДМФА, бутанол, вода в соотношении 3: 11: 11. Проявление хроматограммы происходит в течение 8 – 24 часов. После проявления, окрашенные зоны растворяли в серной кислоте.

Таблица 1

Состав красильных растворов

Состав красильного раствора	Концентрация, г/л								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Краситель Orange CLR	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NaCl	-	70	70	70	70	70	70	70	70
Na ₂ CO ₃	-	-	5	5	5	5	5	5	5
Интенсификатор	-	-	-	К 1 (1 г/л)	К 6 (5 г/л)	К 2 (0,25г/л)	П2 (3 г/л)	С 2 (5 г/л)	С 3 (3г/л)

Полученные растворы колориметрировали. Концентрацию гидролизованного красителя определяли по калибровочным графикам.

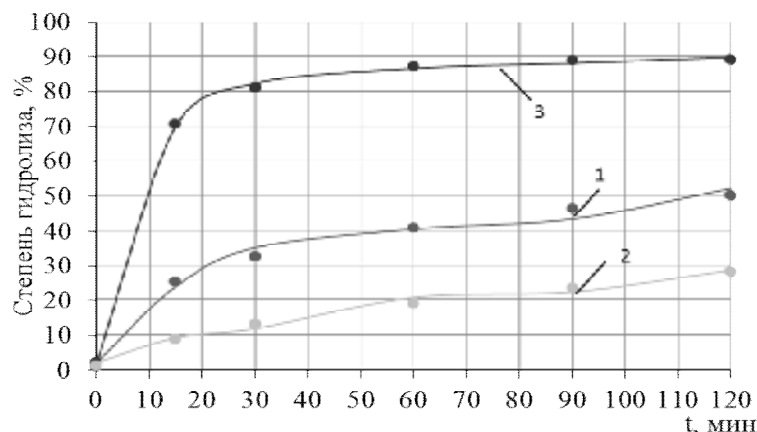


Рис. 2. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C:

1 – красильный раствор № 1

$$y = \frac{14,48 + 1,20 \cdot 10^2 \cdot x^{0,489}}{14,48 + x^{0,489}}$$

S = 2,710; R² = 0,9958

2 – красильный раствор № 2

$$y = \frac{1,01 + 0,78x}{1 + 3,20 \cdot 10^{-2}x - 1,00 \cdot 10^{-4}x^2}$$

S = 1,724; R² = 0,994

3 – красильный раствор № 3

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

S = 1,1097; R² = 0,9998

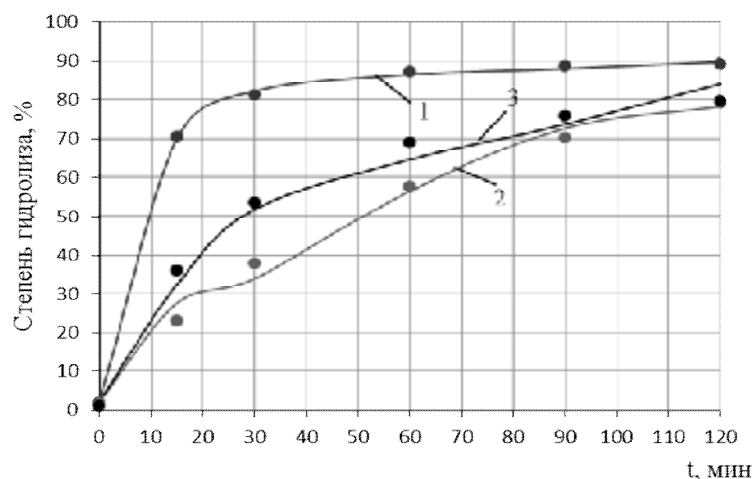


Рис. 3. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

S = 1,1097; R² = 0,9998

2 – раствор № 8

$$y = \frac{1,68 + 1,73x}{1 + 1,40 \cdot 10^{-2}x - 1,00 \cdot 10^{-8}x^2}$$

S = 3,977; R² = 0,996

3 – раствор № 9

$$y = \frac{29,13 + 9,09 \cdot 10^8 x^{1,142}}{3443 + x^{1,142}}$$

S = 7,386; R² = 0,988

На рис. 2 представлены данные, характеризующие содержание гидролизованной формы активного Drimarene Orange CLR при постоянной температуре 60°C в зависимости от продолжительности процесса. Степень гидролиза в растворе, содержащем активный краситель концентрацией 10 г/л (раствор № 1) на 120-й минуте достигает 52,06 %. Введение в красильный раствор электролита, хлорида натрия (раствор № 2), способствует снижению содержания активной формы, при этом степень гидролиза достигает 28,52 %. Из литературных источников известно, что введение в раствор красителя электролита вызывает ассоциацию красителя, и соответственно снижение вероятности протекания реакции красителя Orange CLR с водой [1].

Однако крашение активными красителями хлопчатобумажных тканей периодическим способом достаточно эффективно протекает при добавлении щелочного агента. В свою очередь щелочной агент повышает скорость реакции красителя с водой. Исследования содержания активной формы в красильном растворе, содержащем краситель, электролит и щелочной агент (раствор № 3) показывают, что степень гидролиза при длительности процесса 120 минут составляет 89,68 %.

Влияние действия спиртов на степень гидролиза активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C представлено на рис. 3.

Введение в красильный раствор спиртов C2 и C3 снижает образование неактивной формы в растворе до 78,15 % и 83,97 % соответственно.

При использовании в качестве интенсификатора поверхностно-активного вещества П2 степень гидролиза красителя на 120 минуте составляет 76,98 % (рис. 4), что на 12,7 % ниже по сравнению с

использованием красильного раствора без интенсифицирующих добавок.

Результаты исследований, полученные при использовании в качестве интенсификаторов карбоновых кислот представлены на рис. 5.

Введение в состав красильного раствора карбоновых кислот: К1, К2 и К6 обеспечивают снижение степени гидролиза. Так, интенсификаторы К2 и К6 на 120-й минуте снижают степень гидролиза на 6 % и 12,45 %, по сравнению со степенью гидролиза в растворе, не содержащем указанные компоненты.

Интенсификация процесса крашения карбоновой кислотой К1 способствует снижению содержания неактивной формы красителя Drimagene Orange CLR до 47,9 %.

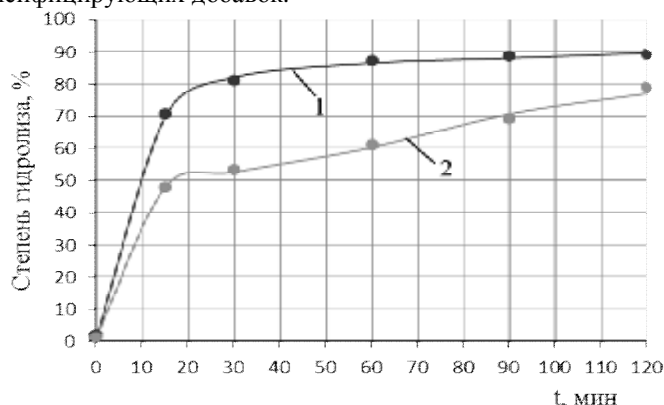


Рис. 4. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя

Drimagene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

2 – раствор № 7

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 25,09x}{1 + 0,48x - 1,00 \cdot 10^{-3}x^2}$$

$$S = 1,1097; R^2 = 0,9998$$

$$S = 1,4383; R^2 = 0,9995$$

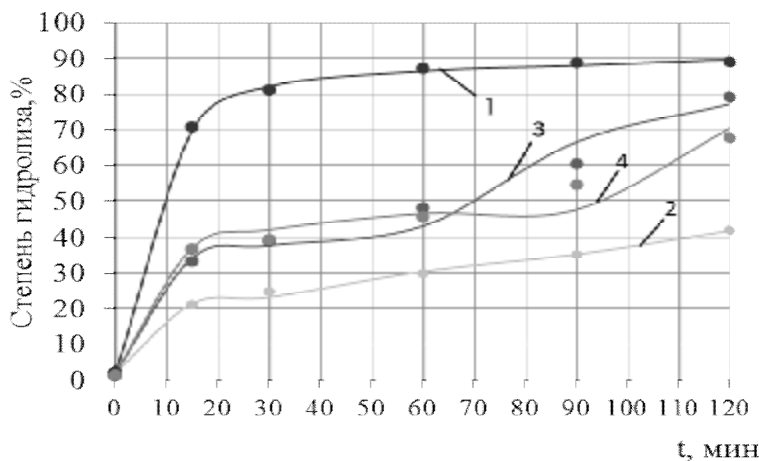


Рис. 5. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimagene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

2 – раствор № 4

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 5,996x}{1 + 2,39 \cdot 10^{-1}x + 9,00 \cdot 10^{-4}x^2}$$

$$S = 1,1097; R^2 = 0,9998$$

$$S = 1,2981; R^2 = 0,9983$$

3 – раствор № 5

4 – раствор № 6

$$y = \frac{1,02 + 12,35x}{1 + 3,33 \cdot 10^{-1}x + 1,50 \cdot 10^{-3}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 6,16 \cdot 10^0x}{1 + 1,79 \cdot 10^0x - 7,35 \cdot 10^6x^2}$$

$$S = 4,9364; R^2 = 0,9928$$

$$S = 4,6547; R^2 = 0,9917$$

Выводы.

Введение в красильный раствор исследуемых органических интенсификаторов способствует значительному снижению степени гидролиза активного красителя Drimagene Orange CL в красильных растворах, что позволяет максимально повысить эффективность процесса крашения хлопчатобумажных тканей.

Литература

1. Кричевский Г.Е. Физико-химические основы применения активных красителей / Кричевский Г.Е. – М.: Легкая индустрия, 1977. – 264 с.
2. Мельников Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, П.В. Морыганов. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 264 с.
3. Мельников Б.Н. Теория и практика интенсификации процесса крашения / Б.Н. Мельников, П.В. Морыганов. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 272 с.
4. Маркова О.Ю. Анализ реакционной способности и устойчивости к гидролизу моно- и бифункциональных красителей / О.Ю. Маркова, Л.А. Лобанова, Н.В. Николаева // Текстильная промышленность. – 2010. – № 3. – С. 26-34.

Надійшла 22.8.2011 р.