

ВВЕДЕНИЕ

Студент-химик, специализирующийся в области технологии органических веществ и, в частности, синтеза красителей и промежуточных продуктов, не может стать полноценным специалистом без глубокого знания теории и технологии тех процессов, которые определяют успешное применение продукции анилинокрасочной 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 целлюлозно-бумажной промышленности, 3 % — в полиграфии и 3 % — во всех других отраслях производства. Из всех потребителей продукции анилинокрасочной промышленности наибольшее влияние на ее развитие оказывает текстильная промышленность. В свою очередь прогресс в производстве красителей во многом предопределяет развитие техники и технологии химико-текстильных производств и существенно влияет на качество выпускаемых ими текстильных материалов.

Переплетение интересов и взаимное влияние этих двух отраслей производства можно проиллюстрировать на ряде примеров. Создание в 1956 году активных красителей привело к коренной перестройке взглядов на химизм процессов взаимодействия красителей с текстильными волокнами и к развитию принципиально новых твердофазных процессов крашения и печатания текстильных материалов, когда в качестве рабочей среды служит не вода или какой-либо другой растворитель, а расплав некоторых веществ, чаще всего мочевины. Интерес и масштабы использования таких термических твердофазных процессов значительно возросли с появлением технологий применения текстильных пигментов в процессах крашения и печатания, а также предконденсатов терморезистивных смол при заключительной отделке текстильных материалов.

С другой стороны, широкое внедрение в текстильное производство волокон из синтетических полимеров привело к существенному изменению ассортимента красителей, выпускаемых анилинокрасочной 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 учебного пособия положен курс лекций по применению красителей, который в течение ряда лет читается авто-

рами в Ивановском государственном химико-технологическом университете. По объему и содержанию учебник соответствует учебному плану специальности 24.04.01 «Химическая технология органических веществ» со специализацией «Технология органических красителей и топлива».

При написании книги основное внимание было обращено на всестороннее отображение химизма процессов взаимодействия красителей и других реагентов с различными природными и синтетическими полимерами. Для этого достаточно подробно рассмотрены строение и свойства наиболее важных полимерных материалов, описаны современные представления о состоянии красителей в растворах, причины и механизмы их перехода из раствора в волокно, показаны пути практической реализации этого перехода в различных процессах крашения и печатания текстильных и других материалов.

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-анилиноокрасочника. В ряде случаев приведены примеры перспективных методов применения красителей, основанных на использовании неводных сред и различных приемов физико-химических воздействий на систему текстильный материал–краситель. Поскольку большая часть красителей применяется в текстильной промышленности, описание теории в технологии крашения и печатания текстильных материалов дается с большими подробностями, чем описание аналогичных 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.

В сравнении с книгой, вышедшей в 1986 г. в издательстве «Химия», настоящий ее вариант отличается тем, что при изложении материала учтены не только все изменения в ассортименте производимых красителей и технологиях их применения, но осуществлена и структурная перестройка излагаемого материала.

Более подробно и внимательно рассмотрены строение и свойства нетекстильных объектов, где по принятым технологическим регламентам и в целях расширения ассортимента выпускаемой продукции необходимо использовать синтетические красители и пигменты. Это прежде всего относится к продукции целлюлозно-бумажной и лакоокрасочной промышленности, полиграфии, пла-

стическим массам, крашению меха и кожи. Расширен и дополнен новыми материалами раздел, в котором описаны различные приемы крашения и печатания многокомпонентных текстильных материалов.

Большое внимание уделено использованию физических приемов воздействия (низкотемпературной плазмы, токов высокой и сверхвысокой частоты, ИК- и УФ-излучений) на текстильные и другие объекты в целях интенсификации существующих и создания принципиально новых технологий крашения и печатания. Широкое промышленное использование таких технологий крашения и печатания может побудить у будущих специалистов интерес к созданию специального ассортимента красителей и вспомогательных веществ наиболее пригодных для технологий нового поколения.

Авторы выражают благодарность преподавателям и научным сотрудникам кафедры химической технологии волокнистых материалов, научные и технологические разработки которых были использованы при написании книги. Особую благодарность авторы считают своим долгом выразить научному сотруднику Комаровой Л.К. за неоценимый труд, вложенный ею в техническую подготовку и оформление рукописи книги к изданию.

При окончательном редактировании рукописи авторы с благодарностью учли многие полезные замечания и рекомендации рецензентов профессора А.П. Морыганова, доктора технических наук В.Б. Кузнецова. Особенную благодарность выражаем А.Я. Желтову. Общение с ним на заключительном этапе работы позволило авторам внести в рукопись учебника существенные элементы новизны, основанные на многолетнем опыте преподавания этой дисциплины при обучении студентов в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Все замечания, советы и пожелания, направленные на улучшение содержания и методического построения учебного пособия, будут внимательно рассмотрены авторами и с благодарностью учтены в дальнейшей работе.

1

ГЛАВА

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ОЦЕНКА КРАСИТЕЛЕЙ

1.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Чрезвычайно разнообразное строение органических красящих веществ обуславливает их различные физико-химические свойства и взаимодействие с волокнистыми материалами и другими объектами 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 на следующих физических и химических процессах:

- химическая реакция между функциональными группами красителя и полимера;
- связывание красителя с полимером посредством адсорбционных сил;
- способность красителей растворяться, диспергироваться или механически распределяться в полимерных и других материалах;
- образование красителей из промежуточных продуктов непосредственно в волокне или других материалах;
- закрепление 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 классификации. 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 учебном пособии 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 сульфо-, 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 природные волокнистые белковые материалы (шерсть, натуральную кожу, 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 протонированными аминогруппами волокна.

2. Кислотно-протравные (хромовые) красители. В молекулах этих красителей содержатся группировки, обуславливающие их способность к комплексообразованию с солями металлов. В исходной выпускной форме кислотно-протравные красители растворимы в воде. После образования в волокне комплексного соединения с металлом

[. . .]

Координаты цветности рассчитывают, исходя из значений координат цвета, по следующим формулам:

$$x = \frac{\bar{x}}{(\bar{x} + \bar{y} + \bar{z})}; \quad y = \frac{\bar{y}}{(\bar{x} + \bar{y} + \bar{z})}; \quad z = \frac{\bar{z}}{(\bar{x} + \bar{y} + \bar{z})}. \quad (1.4)$$

Для перехода от координат цветности к характеристикам *цветовой тон* и *чистота цвета* используют специальные цветовые графики МКО, которые в зависимости от используемого при определении коэффициентов отражения или пропускания источника света (А, В, С, Д), отличаются друг от друга только местом нахождения точки белого света и линий постоянной чистоты. Один из таких графиков приведен на рис. 1.1.

Рассмотрим, как с помощью этого графика находят значения λ и ρ . Пусть какому-то произвольному цвету соответствуют координаты цветности x и y . Отложив данные величины по осям абсцисс и ординат, находят местоположение этого цвета на цветовом графике (точка F). Из точки, соответствующей стандартному источнику света, например W , через точку F проводят прямую до пересечения с линией спектральных цветов. Точка пересечения прямой с линией спектральных цветов (S) дает значение цветового тона измеряемого

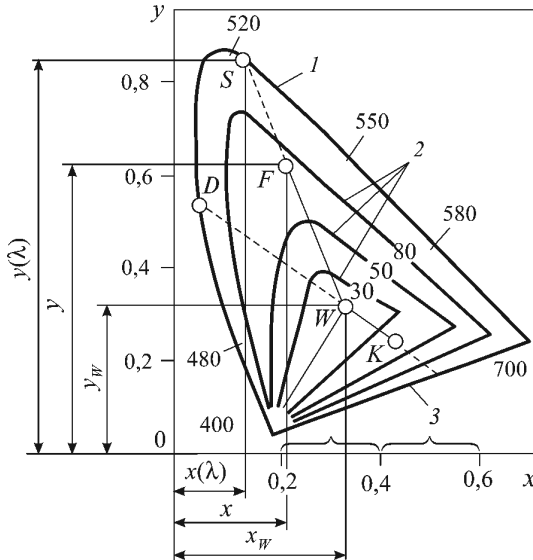


Рис. 1.1. Цветовой график МКО для определения характеристик цвета:

1 — линия спектральных цветов; 2 — линии постоянной чистоты;
3 — линия «чистых» пурпурных цветов

цвета (на линии спектральных цветов нанесены значения λ от 380 до 780 нм).

При нахождении цветового тона пурпурных цветов (точка K) прямая, проходящая через источник света и точку определяемого цвета, проводится до пересечения с линией «чистых» пурпурных цветов (линией Z , соединяющей концы линии спектральных цветов). Цифровые значения, нанесенные на этой линии, обозначены штрихом (например, $\lambda = 500'$ нм), что является отличительной особенностью обозначения цветового тона пурпурных цветов. В связи с тем, что количество цифровых значений, поставленных на этой линии невелико (вследствие большого «сгущения» длин волн), более точно цветовой тон пурпурных цветов можно определить, если продолжить проведенную прямую в противоположную сторону до пересечения с линией спектральных цветов (точка D). Найденное таким образом цифровое значение цветового тона также помечается штрихом.

При оценке соответствия цвета эталону важно определить не столько характеристики цвета, сколько уровень отступления от заданного цвета (цвета эталона) — так называемое *цветовое различие*. Для его определения решением МКО вместо системы XYZ введена новая система цветоизмерения — система CIELab-76. Общее цветовое различие (ΔE) в этой системе рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}. \quad (1.5)$$

Здесь L^* — светлота; a^* , b^* — координаты цветности в цветовом криволинейном графике системы CIELab, связанные с координатами цвета \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} следующими соотношениями:

$$L^* = 25 (100 \bar{y} / \bar{y}_0)^{1/3} - 16; \quad (1.6)$$

$$a^* = 500 \left[(\bar{x} / \bar{x}_0)^{1/3} - (\bar{y} / \bar{y}_0)^{1/3} \right]; \quad (1.7)$$

$$b^* = 200 \left[(\bar{y} / \bar{y}_0)^{1/3} - (\bar{z} / \bar{z}_0)^{1/3} \right]. \quad (1.8)$$

(Координаты цвета \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} определяют для каждого образца с помощью компаратора цвета КЦ-2; \bar{x}_0 , \bar{y}_0 , \bar{z}_0 — координаты цвета источника света (для источника света С, т. е. дневного света, $\bar{x}_0 = 98,04$, $\bar{y}_0 = 100$, $\bar{z}_0 = 118,103$).

Возможно определение различий *по насыщенности*:

$$\Delta C^* = (C_2 - C_1), \quad (1.9)$$

[. . .]

[. . .]

где $[\bar{x}(\lambda) + \bar{y}(\lambda) + \bar{z}(\lambda)]$ — значения суммы стандартного колористического наблюдателя МКО* (табл. 1.1).

Тогда:

$$F_s = \frac{c_1 f k_2}{c_2 f k_1} 100. \quad (1.25)$$

Таблица 1.1. Значения суммы $[\bar{x}(\lambda) + \bar{y}(\lambda) + \bar{z}(\lambda)]$ для стандартного колористического наблюдателя МКО 1964 г.*

λ , нм	Сумма	λ , нм	Сумма
400	0,1071	560	1,7025
420	1,1984	580	1,8831
440	2,4131	600	1,7823
460	2,1759	620	1,2544
480	1,1062	640	0,6114
500	0,6831	660	0,2129
520	0,9402	680	0,0568
540	1,3525	700	0,0133

Для приближенной оценки колористической ценности красителей в сравнении с эталоном можно использовать метод определения *красящей концентрации*. Он заключается в сравнении выкрасок, полученных испытуемым красителем и красителем-эталонном, красящая концентрация которого принимается за 100 %.

Для определения красящей концентрации образцы ткани или другого материала массой 2—20 г окрашивают красителем — эталонном и растворами испытуемого красителя различных концентраций (выражаемых в % от массы окрашиваемого материала), чтобы получить серии из нескольких выкрасок, различающихся между собой по интенсивности окраски на 10 %. Интенсивность окрасок определяют по функции Гуревича—Кубелки—Мунка (1.23) при длине волны, соответствующей минимальному коэффициенту отражения для данного красителя, но иногда прибегают и к визуальному сравнению. Существуют три способа определения красящей концентра-

* Стандартный колористический наблюдатель МКО — наблюдатель, для которого функции сложения цветов совпадают со значениями удельных координат цвета, принятыми в 1964 г.

ции, которые отличаются числом выкрасок и пределами возможности определения красящей концентрации (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Основные показатели способов определения красящей концентрации

Показатель	Способы определения красящей концентрации		
	I	II	III
Число выкрасок красителем-эталонном	3	2	3
Число выкрасок испытуемым красителем	1	2	3
Общее число выкрасок	4	4	6
Число интервалов	2	2	4
Пределы определения красящей концентрации, %	90—110	90—110	80—120

Пример расчета красящей концентрации

Примем, что выкраски пробами красителей А = 1,9 % и В = 2,1 % соответствуют по интенсивности выкраске красителем-эталонном Э = 2,0 %.

Определяем красящую концентрацию X красителей А и В, соответственно X_A и X_B :

$$2/1,9 = X_A/100 \rightarrow X_A = 2 \cdot 100/1,9 = 105 \%$$

$$2/2,1 = X_B/100 \rightarrow X_B = 2 \cdot 100/2,1 = 95 \%$$

1.3.3. Оценка устойчивости окрасок

Под *устойчивостью окрасок* любых окрашенных материалов понимают их способность противостоять различным физико-химическим воздействиям в процессах эксплуатации и производства.

Устойчивость окраски зависит от строения красителя, его концентрации, характера распределения и закрепления в субстрате. При расположении красителя в поверхностном слое материала получают менее устойчивые окраски, чем при его равномерном распределении в объеме окрашиваемого материала. Чем интенсивнее окраска, тем выше ее устойчивость к свету и тем ниже устойчивость к водным обработкам. Наличие в молекуле сульфо-, карбокси- и других групп, придающих красителю растворимость в воде, как правило,

[. . .]