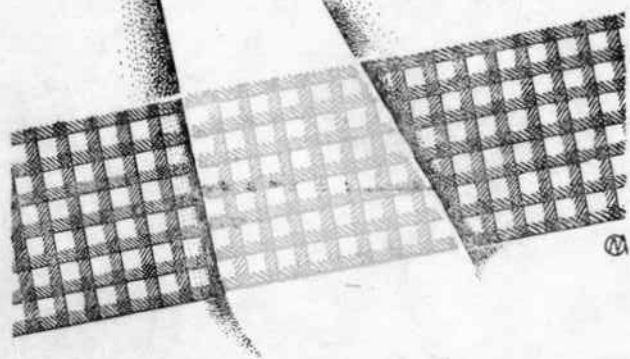


10 10 3150
677.2
С 14

Ф. И. САДОВ

ДЕЙСТВИЕ
СВЕТА
и
АТМОСФЕРНЫХ
УСЛОВИЙ
на
ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫЕ
ТКАНИ



ГИЗЛЕГПРОМ
1945

ПОГАЩЕНО

210315

Ф.-И. САДИКОВ

Доктор-тех. Доктор технических наук,
доцент М. доцент Московского текстильного института

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА И АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЙ НА ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫЕ ТКАНИ

СРР. «КОРРОЗИЯ»
ХИМ. ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

1282047



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва, Москва — 1945 — Ленинград

ПОДАРИТЕЛЬНО

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	3
Обзор литературы	5
Методы определения устойчивости ткани к воздействию света и погоды	11
Часть I. Действие света и погоды на неокрашенные ткани	19
Разрушение неокрашенных хлопчатобумажных тканей под действием атмосферных условий	19
Влияние мерсеризации на изменение крепости ткани при инсоляции	27
Влияние аппрата на крепость ткани при воздействии света и погоды	33
Хитозановый несмываемый аппрет	38
Часть II. Действие света и погоды на красители, вспомогательные материалы и окрашенные ткани	47
Влияние светопогоды на прочность хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями	51
Влияние светопогоды на прочность хлопчатобумажных тканей, окрашенных сернистыми красителями	72
Потеря крепости ткани, окрашенной сернистыми и прямыми красителями при длительной лежке	82
Разрушение хлопчатобумажной ткани, окрашенной кубовыми красителями, под действием светопогоды	92
Исследование светостойчивости и светопрочности тканей специального назначения	109
Влияние светопогоды на прочность тканей, окрашенных минеральными солями	114
Влияние светопогоды на прочность хлопчатобумажной ткани, окрашенной нерастворимыми азкрасителями	120
Влияние светопогоды на крепость набивной ткани	141
Часть III. Спектрофотометрические исследования окрашенных хлопчатобумажных тканей	146
Заключение	162
Использованная литература	170

Исправление

На стр. 105, строка 9-я сверху, после слова „Рецепт“ должно быть напечатано: 2% красителя от веса товара.

На стр. 105, строка 13-я сверху, слова „2% от веса товара“—не читать.

Редактор <i>С. С. Архангельский</i>	Техн. редактор <i>И. А. Стрелецкий</i>
Сдано в набор 10/VII 1944 г.	Подп. в печать 29/VI 1945 г. Л88185
Формат бумаги 60×92 ¹ / ₁₆	Печ. л. 10 ³ / ₄ Знаков в печ. листе 45,6 тыс.
Цена 12 руб	У.-а. л 10,85 Тираж 3000. Зак. 4382

Центральная типография НКО СССР имени К. Е. Ворошилова

ВВЕДЕНИЕ

XVIII съезд ВКП(б) в своих решениях поставил перед текстильной промышленностью задачу добиться в течение третьей пятилетки максимального использования имеющихся ресурсов текстильного сырья с целью расширения производства и ассортимента текстильных изделий и повышения их качества.

Необходимость выполнения этой директивы партии, сохранявшая свою силу и в период Великой Отечественной войны, приобретает особенно важное значение в настоящее время, так как после окончания войны вопросы увеличения выпуска предметов широкого потребления и повышения их качества становятся весьма актуальными. Разрешение поставленной задачи может быть достигнуто наряду с увеличением производства тканей также путем удлинения срока носки текстильных изделий, так как при повышении этого срока даже только на 5% уже значительно расширяется возможность удовлетворения спроса трудящихся на хлопчатобумажные изделия.

Ткани, изготавливаемые на текстильных фабриках, используются для самых разнообразных целей, и в связи с этим требования, предъявляемые к ним со стороны потребителей, бывают весьма разнообразными. К тканям бельевым предъявляются иные требования, чем к тканям плательным или одежным. Требования к тканям летним зачастую бывают совершенно противоположными тем требованиям, которые предъявляются к тканям зимним. Значительно разнообразятся они также в зависимости от назначения ткани, сезона изделия, моды и моментов эстетического порядка. Наконец, специфические требования предъявляются к тканям техническим.

Возможность удовлетворения всех этих разнообразных требований находится в прямой зависимости от того комплекса свойств, которыми обладает ткань по природе и которые она приобретает в процессе выработки.

Эти свойства весьма разнообразны. Тут и механические свойства: сопротивляемость ткани на разрыв и величина упругого и временного сопротивления ткани при различных деформациях ее вследствие изгиба, трения, растяжения и продавливания; тут и физические свойства: теплопроводность и теплоемкость ткани, пористость ее, величина поверхностного светотражения и распределение его на диффузионное и зеркальное отражение и строение поверхности ткани, от которого зависит степень ее гладкости; тут и

химические свойства, возникающие в результате окрашивания и аппретирования, тут, наконец, и естественные свойства ткани, которыми объясняется способность ее производить то или иное впечатление при зрительном восприятии ее внешнего вида.

Итак, потребитель предъявляет к каждому сорту ткани, в зависимости от ее назначения, те или иные, вполне определенные требования. Задача социалистического производства — при минимальной затрате производственных средств дать продукт, который максимально удовлетворял бы запросы потребителя. Чтобы сознательно подойти к постановке и разрешению этой задачи, производитель, т. е. технический руководитель производства, должен отдавать себе ясный отчет о составе того комплекса механических, физических, химических и прочих свойств, которым должен обладать тот или иной сорт ткани, чтобы он в наибольшей мере удовлетворял запросы потребителя. Знаем ли мы эти свойства? Знаем ли, какими техническими показателями должна обладать ткань того или иного сорта? Знаем ли способы их числового выражения? По нашему мнению, на значительную часть этих вопросов можно ответить только отрицательно.

Это обязывает научных работников текстильных институтов и инженерно-технических работников текстильных предприятий всерьез и срочно заняться разработкой технических показателей, характеризующих различные сорта ткани.

Рассматривая технологический процесс выработки ткани, мы замечаем резко выраженное различие между прядильным, ткацким и отделочным производством в отношении техники обработки волокнистого материала.

В отношении же приобретения обрабатываемым материалом тех свойств, какими должна обладать готовая ткань, такого резкого различия между прядением, ткачеством и отделкой не наблюдается. Свойства готовой отделанной ткани являются результатом влияния условий и прядения, и ткачества, и отделки.

Известно, что суровые, неотделанные ткани носят дольше, чем отделанные. Это обычно объясняется тем, что в процессе облагораживания ткани на отделочной фабрике она часто повреждается, вследствие чего уменьшается срок ее носки. Отсюда, естественно, возникает необходимость просмотра ряда технологических операций отделочного производства с точки зрения влияния их на носкость выпускаемого товара и необходимость определения степени устойчивости ткани и приобретенных ею свойств к воздействию тех разнообразных агентов, влиянию которых она подвергается во время пользования ею.

Известно, что в процессе носки на ткань воздействуют различные механические, физико-химические и химические факторы, в результате чего ткань изнашивается (разрушается). Из числа этих факторов одним из наиболее сильно действующих является светопогода, т. е. воздействие света и атмосферных условий.

В результате ряда научно-исследовательских работ установлено, что крепость белых и окрашенных тканей значительно понижается

под влиянием атмосферных условий. Так, например, крепость исследованной нами в 1937 г. диагонали стандарт 677 после трех месяцев инсоляции понизилась: суровой — на 37% и подготовленной к крашению — на 40%, а крепость бязи стандарт 42 белой — на 44% и окрашенной кубовым золотисто-желтым ЖХ — на 75%.

Это понижение крепости ткани является результатом окисления целлюлозы в оксидцеллюлозу под действием атмосферных условий. В темноте реакция окисления целлюлозы протекает очень медленно, но значительно ускоряется при наличии воздействия лучей солнечного света, влаги и других атмосферных условий. Однако до сих пор сущность действия атмосферных условий и солнечных лучей на материалы, содержащие целлюлозу, недостаточно выяснена. Это доказывается, между прочим, тем, что до настоящего времени нет исчерпывающего объяснения процессов лугового беления.

Разрушение тканей в результате окислительного процесса, возникающего под влиянием атмосферных условий, приносит, подобно коррозии металлических изделий, громадный ущерб народному хозяйству.

Вопросам борьбы с окислением металла придается исключительное значение, и разработкой методов предохранения металла от коррозии систематически занимаются научно-исследовательские институты, вопросам же борьбы с окислением целлюлозы, иначе говоря, борьбы за удлинение срока носки текстильных изделий путем понижения их естественного износа, не уделяется должного внимания. Эту ошибку необходимо срочно исправить.

Конечно, целиком устранить естественный износ тканей нельзя, но уменьшить его, бесспорно, можно.

Целью настоящей работы и является ознакомление работников текстильной промышленности с проведенными нами работами по выяснению влияния атмосферных условий на крепость ткани и определению методов понижения этого влияния.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Факт разрушения хлопчатобумажной ткани под действием солнечного света известен уже давно. Крепость всех текстильных волокон под действием света и атмосферных условий постепенно понижается, но величина светоустойчивости каждого из них зависит от его природы. Так, например, по данным Ландольта^{1, *} после двух недель инсоляции (56 солнечных часов) наблюдалось следующее понижение крепости: для хлопка — 11%, для вискозного шелка — 22%, для натурального шелка — 44% и для утяжеленного натурального шелка — 66%. Шерсть под действием света разрушается меньше, чем другие волокна.

По наблюдениям Гремье², крепость различных текстильных волокон после освещения их прямым солнечным светом понижается на 50% в течение следующего количества часов:

* Маленькие цифры обозначают порядковый номер упоминаемой работы по списку литературы, помещенному в конце книги.

Натуральный шелк	200
Джут	400
Искусственный шелк	900
Хлопок	940
Лен	999
Конопля	1000
Шерсть сырцевая	1120
Шерсть хромированная	1190

Проведенными в 1939 г. Ботом и Врезвиком² испытаниями светостойчивости хлопка, льна, джута и конопля подтвердилось, что наиболее низкой светостойчивостью обладает джутовое волокно.

В отношении зависимости между очисткой целлюлозных волокон от примесей и светостойчивостью их мнения различных исследователей расходятся.

Из опытов Вентига⁴ следует, что суровый хлопок менее устойчив к воздействию света, чем отваренный. Согласно выводам из работы Шарвина и Пакшвер⁵, суровые, мерсеризованные⁶ и отбеленные хлопчатобумажные ткани разрушаются под действием света с одной и той же скоростью.

Джонс³, Кунлейф⁷ и Гебхард⁸ утверждают, что волокна сурового хлопка более светостойчивы, чем отваренного. Это вполне согласуется с результатами работы Закощикова и Суровой⁹, которые установили, что крепость суровой ткани после 30 дней инсоляции понижается на 7,8%, а отбеленной — на 9,5%.

Кроме очистки волокон от примесей, на величину падения первоначальной крепости ткани влияют строение ткани (плотность, номер пряжи, крутка) и некоторые другие факторы. Кунлейф и Ферроу¹⁰ установили, что крепость пряжи благодаря переплетению составляющих ее волокон понижается в два раза медленнее, чем крепость отдельных волокон.

Уайттекер¹¹ в своих работах указывает, что разница в величине падения крепости тканей, изготовленных из одного и того же волокна, но различных по строению и переплетению, может достигать 50%. Большая светостойчивость толстых тканей по сравнению с тонкими объясняется затрудненностью доступа света и воздуха в толщу их.

Галлер и Висцевянский¹² подтверждают выводы Уайттекера: с повышением толщины пряжи или ткани как из хлопка, так и из искусственного шелка, быстро понижается эффект фотохимического воздействия.

Ряд работ посвящен изучению продуктов разрушения целлюлозы под действием света.

Кауфман¹³, освещая целлюлозу ртутно-кварцевой лампой в атмосфере водорода, установил падение крепости этой целлюлозы и увеличение ее восстановительной способности. Он предполагает, что в данном случае образуется фотоцеллюлоза — продукт, сходный по реакциям с оксидцеллюлозой, но не идентичный ей.

Шарвин и Пакшвер¹⁴ доказали, что разрушение хлопчатобумажной ткани под действием света происходит лишь в атмосфере кис-

лорода и воздуха; в атмосфере же водорода, азота, окиси углерода и аммиака ткань не разрушается. По их мнению, в результате освещения целлюлозы происходит окисление ее, причем одновременно наблюдается образование CO_2 , убыль в весе целлюлозы, увеличение ее восстановительной способности и падение крепости.

Барр и Хадфильд¹⁵, а также Галлер и Висцевянский¹⁶ подтверждают выводы Шарвина и Пакшвера о переходе целлюлозы под действием света в оксидцеллюлозу с отщеплением углекислоты.

Таким образом, можно считать установленным, что основной причиной падения крепости хлопчатобумажных тканей в результате воздействия на них света и атмосферных условий является окисление целлюлозы с образованием оксидцеллюлозы и одновременным выделением углекислоты. Кроме того, наблюдается снижение вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы параллельно понижению крепости ткани. Медное и иодное числа увеличиваются точно так же, как интенсивность поглощения осевших красителей.

Основной причиной разрушения хлопчатобумажных тканей под действием света в присутствии кислорода воздуха и при наличии влажности является энергия световых волн.

Выяснению зависимости между степенью разрушения тканей и длиной световых волн посвящен целый ряд исследований.

Геерман¹⁷ и Кауфман¹⁸ считают, что на целлюлозные волокна разрушительно действуют лишь ультрафиолетовые лучи. Генк¹⁹ указывает, что кратковременное действие ультрафиолетовых лучей на целлюлозу приводит к ее полимеризации, результатом которой являются повышение крепости волокна и понижение величины медного числа. Кроме того, он отмечает, что в начальной стадии процесса воздействия ультрафиолетовых лучей образуется нерастворимая в щелочи оксидцеллюлоза с одновременным выделением углекислоты и воды.

Шарвин и Пакшвер²⁰ подвергали целлюлозу действию света в запаянных стеклянных трубках и пришли к выводу, что на хлопчатобумажные ткани разрушительно действуют не только ультрафиолетовые лучи, но и лучи видимой части спектра, хотя и в меньшей степени.

Подтверждением выводов Шарвина и Пакшвера является высказывание К. А. Тимирязева²¹, который, характеризуя реакцию фотохимического процесса, говорит, что «все световые волны, независимо от их длины, могут оказывать химическое действие».

Джонс²² и Кэди²³ также считают, что на разрушение хлопчатобумажной ткани заметно влияют и более длинные лучи солнечного спектра.

Барр и Хадфильд²⁴ указывают, что на белые ткани наиболее сильно действуют ультрафиолетовые лучи с длиной волны 2900—3950 Å.

Уайттекер²⁵ в подтверждение более сильного действия ультрафиолетовых лучей на волокна указывает на тот факт, что степень

разрушения волокон заметно понижается, если инсоляцию их проводить под обычным стеклом. При инсоляции же под кварцевым стеклом величина падения крепости бывает почти такая же, как и у образцов, инсолированных без стекла.

Скульфильд и Тернер²⁶ объясняют активность ультрафиолетовых лучей, исходя из квантовой теории света. Согласно этой теории, количество энергии в кванте возрастает прямо пропорционально частоте колебаний светового луча. Так как ультрафиолетовые лучи являются наиболее коротковолновыми, то при поглощении структурной единицей [целлюлозы одного кванта света ей сообщается значительно больше энергии, чем в случае воздействия на нее видимых лучей спектра. В результате поглощения тканью избыточного количества энергии возбуждаются ячейки (молекулы) целлюлозы и более интенсивно протекают химические изменения ее.

Согласно закону эквивалентности Эйнштейна, при воздействии света на какое-либо вещество каждый световой квант не может действовать неограниченно, а может вызвать изменения вещества только в пределах, соответствующих его величине.

Понижению прочности неокрашенных тканей содействует также и то обстоятельство, что ультрафиолетовые лучи сильнее адсорбируются белой поверхностью, нежели видимые лучи солнечного спектра.

Помимо длины световых волн и атмосферных условий (воздух, влага, температура и др.), на величину светостойкости тканей, содержащих целлюлозу, влияют также различные примеси, имеющиеся как в воздухе, так и в ткани. Некоторые из этих примесей могут активизировать процесс разрушения тканей.

Джонс, Кади и некоторые другие наблюдали более сильное разрушающее действие света на целлюлозу при инсоляции ее в условиях большого города, нежели в условиях деревни. Они объясняют это вредным действием сернистого газа, окислов азота и фабричных газов, имеющихся в городском воздухе.

Генк²⁷ установил, что соли марганца, железа и урана, имеющиеся в виде примесей к хлопчатобумажной ткани (и соли титана — в вискозном шелке) действуют как катализаторы и активируют процесс окисления целлюлозы.

Солей²⁸, Барр и Хедфильд²⁹ также указывают на ускорение разрушения целлюлозы в присутствии солей железа и других тяжелых металлов.

Галлер и Висцевианский³⁰ отмечают каталитическое действие соединений урана, железа, магния и хрома при окислении целлюлозы на воздухе.

Варбург³¹ установил, что разрушающее действие солей тяжелых металлов основано на возбуждении активности кислорода.

Кауфман³² в согласии с теорией Виланда считает действие закиси железа перекисной реакцией. Он полагает, что механизм действия медных и кобальтовых солей иной, чем солей марганца и железа. По данным этого автора, каталитической способностью

обладают элементы только с легко меняющейся валентностью: Cu, Fe, Mn, Ti, Sn и др., причем железо особенно активно в закисной форме.

Однако Кунлиф³³ нашел, что в результате обработки волокна окисью хрома устойчивость его к действию светопогоды не понижается, а увеличивается.

Чтобы правильно определить методы защитной обработки хлопчатобумажных тканей и, пользуясь ими, понизить разрушающее действие инсоляции, необходимо разобраться в механизме фотохимических реакций, происходящих в целлюлозе во время инсоляции.

П. Лазарев³⁴ и ³⁵ в своих книгах «Основы учения о химическом действии света» и «Выцветание красок и пигментов в видимом спектре» указывает, что согласно Гротгусу фотохимический процесс могут вызвать только те лучи, которые поглощаются телом.

Развивая далее идеи Гротгуса о значении поглощения лучей в фотохимических процессах, Бунзен и Роско³⁵ показали, что так называемые химические лучи не являются какими-либо особыми лучами, но что все лучи, поглощенные телом, могут действовать на него химически. Кроме того, они показали, что химически действующие лучи, точно так же, как и вообще световые лучи, могут отражаться от тела, поглощаться и преломляться, причем законы отражения, поглощения и преломления этих лучей в количественном отношении выражаются так же, как и для световых лучей.

Роско и Бунзен впервые определили количества световой энергии, расходуемые на химический процесс и на нагревание облучаемого слоя. Они же выявили зависимость между яркостью освещения E , длительностью инсоляции t и количеством полученного при реакции вещества Q . Эту зависимость они выразили формулой

$$Q = \alpha Et,$$

(так называемая формула фотохимического эффекта), где α — постоянная величина.

Эдер³⁶ нашел, что при незначительной яркости освещения необходимо соответственно удлинять время инсоляции, причем при очень малых значениях E фотохимическая реакция вовсе не происходит.

К. А. Тимирязев³⁷ сформулировал следующие три закона фотохимии:

1. Все световые волны, независимо от их длины, могут оказывать химическое действие.

2. Действуют те световые волны, которые поглощаются изменяющимся телом.

3. Химическое действие световых волн различной длины зависит от их энергии.

Дальнейшее развитие идей Тимирязева имеется в книге Б. Нерп-

ста — «Теоретическая химия», глава о фотохимии. Здесь автор указывает, что свет, падая на тело и поглощаясь им, приводит облучаемое тело благодаря явлению резонанса в системе электронов в такое состояние, что оно делается способным соединяться с другими телами, т. е. в такое же состояние, какое наблюдается, если на это вещество действует тепло. Автор допускает, что скорость фотохимической реакции пропорциональна яркости освещения, и дает следующую обобщенную формулу Вант-Гоффа для необратимой реакции:

$$v = KEC_1^n C_2^m,$$

где K — величина постоянная,
 C_1^n и C_2^m — концентрация веществ, участвующих в реакции,
 E — яркость света,
 v — скорость реакции.

Эта формула Нернста выражает закон Бунзена и Роско.

П. Лазарев²⁸ делает вывод, что при освещении вещества в любом состоянии несомненно возможно выделение электронов и как следствие этого — возникновение фотоэлектрического эффекта. При этом число выбрасываемых электронов пропорционально яркости света, или, иными словами, числу силовых линий, пересекающих данное вещество.

Выбрасывание электронов из вещества и образование ионов из нейтральных молекул нужно считать первичной стадией фотохимического процесса.

Вещество, распадающееся под влиянием света, окружено нейтральными молекулами (молекулами второго рода), в рассматриваемом случае O_2 , H_2O др., и поэтому выброшенные электроны не переходят в свободное состояние, а соединяются с молекулами второго рода и образуют ионы. Только после этого наступает непосредственно химическая реакция в ионизированных молекулах.

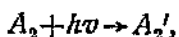
Гольдман²⁹, основываясь на этих представлениях, произвел исследование процессов выцветания красителей, пользуясь окрашенными слоями коллодия, и показал, что количество электронов, выброшенных при освещении красителей, а следовательно и количество разрушенных молекул пропорциональны энергии поглощенного света.

А. Кён и Г. Юнг⁴⁰ в своем учебнике по фотохимии отмечают сложность рассматриваемых явлений. Они считают, что нельзя дать общего ответа на вопрос о том, что именно является первичным актом фотохимической реакции, и предполагают вероятным наличие различных видов активирования: 1) перехода молекул в возбужденное состояние, 2) диссоциации на атомы и 3) ионизации.

Высказывавшееся ранее многими авторами предположение, что первичный процесс в фотохимических реакциях всегда заключается в отрыве электронов, при их исследованиях не подтвердилось.

На основании работ И. Франка и Вуда, авторы делают выводы о характере использования энергии, поглощаемой молекулой или

атомом при поглощении света, и полагают, что в самом общем случае при поглощении света образуются возбужденные молекулы, у которых запас энергии повышен по сравнению с нормальным состоянием. Они представляют этот процесс схематически в виде уравнения:



в котором A_2 обозначает нормальную двухатомную молекулу газа, а A_2^* —возбужденную молекулу.

Приведенные представления относятся к простым молекулам. Они значительно усложняются, когда речь идет о сложных молекулах, какими являются молекулы целлюлозы и органических красителей, да еще при наличии реакций сенсбилизации. Фотохимические реакции этих сложных молекул до сих пор еще не исследованы настолько, чтобы можно было составить себе отчетливое представление о механизме этих реакций. Учитывая прикладной характер настоящей работы, мы рассматриваем первичный фотохимический процесс в общепринятом его виде, а именно как «возбуждение» молекулы, т. е. переход электрона на более высокий энергетический уровень без отрыва, или же как «разрыв» некоторой валентной связи молекулы.

Розенталь⁴¹ установил, что волны света большой длины могут быть активными и вызывать в сложных молекулах крахмала и белковых тел легко наблюдаемые химические превращения.

R. Anschutz⁴² отмечает, что ультрафиолетовые лучи расщепляют крахмал, причем происходят окислительные процессы и получаются формальдегид, пентозы, восстанавливающий сахар, декстрин и вещества с кислотными свойствами.

Крахмал и целлюлоза принадлежат к одному и тому же классу органических веществ (класс углеводов) и сходны по своим свойствам. Поэтому-то вышеприведенные представления о фотохимических реакциях могут служить для нас отправным материалом при нахождении методов обработки тканей с целью понижения их разрушения.

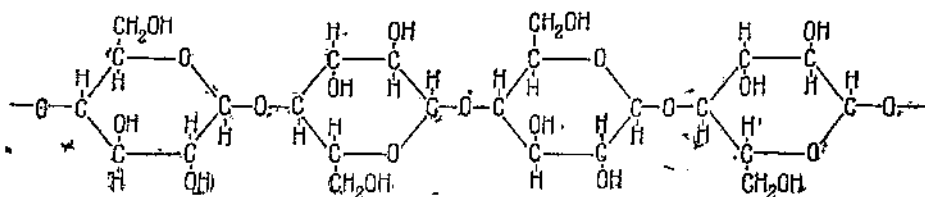
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ТКАНИ К ВОЗДЕЙСТВИЮ СВЕТА И ПОГОДЫ

Прежде чем заняться рассмотрением методов определения степени устойчивости ткани к воздействиям светопогоды, ознакомимся вкратце с химией целлюлозы, так как очищенное волокно хлопка представляет собой почти химически чистую целлюлозу, и, следовательно, разрушение хлопчатобумажной ткани под влиянием светопогоды можно рассматривать как разрушение целлюлозы.

Целлюлоза относится к классу углеводов, и, как это подтверждается опытом, элементарная частица ее представляет собой остаток глюкозы $C_6H_{10}O_5$.

Согласно теории Марка и Мейера⁴³ в результате полимеризации глюкозных остатков образуется цепь главных валентностей,

где первый и четвертый углеродные атомы связываются с соседними глюкозными остатками посредством кислородных мостиков.



Ц е л л у л о з а

Число глюкозных остатков в цепи главных валентностей, согласно рентгенографическим исследованиям, бывает от 150 до 300. Они располагаются по винтовой линии так, что каждый остаток повернут по отношению к соседнему на 180° . Таким образом, прентичные остатки расположены через один, вследствие чего в цепях выделяются группы целлобиозы, образованные двумя соседними остатками глюкозы.

Цепи главных валентностей ассоциируются в мицеллы (кристаллиты) за счет электромагнитных полей гидроксильных групп. До недавнего времени предполагалось, что мицеллы имеют строго ограниченные поверхности раздела и сцепление между ними осуществляется за счет межмицеллярных сил, имеющих характер вторичного остаточного средства.

Автор мицеллярной теории Г. Марк дополнил ее указанием на то, что мицеллы представляют собой не резко пространственно ограниченные со всех сторон кристаллиты, а лишь местную параллелизацию более длинных цепей. Эти цепи могут уходить за пределы мицеллы или оставаться неориентированными относительно друг друга (аморфная часть целлюлозных волокон), либо они могут переходить в соседние мицеллы. В этом и выражается связь между отдельными мицеллами.

В настоящее время, в результате проведенных работ ряда исследователей, на смену учению Марка и Мейера о прерывистом строении целлюлозы из дискретных мицелл пришла теория непрерывной структуры целлюлозы и отсутствия в ней отдельных, ограниченных друг от друга поверхностями раздела, мицелл. Зачатки этой теории имеются в работах Астбери⁴⁴ и Геригросса⁴⁵, но четко она была сформулирована Фрай-Вислингом^{46, 47 и 48}, Роговиным^{49, 50}, Заутером⁵¹ и Шрамекком⁵². Ее же придерживаются и другие авторы, например, сам Марк^{53, 54} и Штаудингер^{55, 56}. Согласно этой теории, единственным элементом субмикроскопической структуры волокна являются цепи главных валентностей целлюлозы, расположенные в направлении оси волокна.

Плотность расположения цепей в различных частях волокна неодинакова. В тех местах, где цепи сближены больше всего, они располагаются на некотором участке длины параллельно и хорошо ориентированы.

Дальше по длине цепей находятся участки, в которых цепи расположены рыхло. Таким образом, имеется местная параллелизация цепей главных валентностей; при этом часть длины отдельной цепи может находиться в ориентированном участке (кристаллическая часть волокна), другая же часть — в неориентированном (аморфная часть волокна) или же переходить в соседний ориентированный участок. Следовательно, структура волокна по длине является непрерывной.

Вследствие наличия в волокне правильно чередующихся ориентированных участков создаются все условия для того, чтобы при рентгенографическом исследовании в волокне оказывались признаки кристаллической структуры. Ориентированные участки цепей имеют то же значение, что и мицеллы, в старом понимании теории Марка и Мейера. По профессору Роговину⁵⁷, под мицеллой надо понимать число отдельных цепей или участков цепей, у которых расстояние между цепями минимальное и которые, вследствие этого, обладают высшей кристаллографической ориентацией и максимальной энергией связи. Сильная энергия связи объясняется тем, что сравнительно слабые вандер-ваальсовские силы (силы остаточного химического сродства), посредством которых цепи связываются одна с другой, очень быстро убывают с увеличением расстояния между цепями, и поэтому крепче всего связываются те цепи, которые максимально сближены одна с другой, как это бывает в ориентированных участках волокна.

К иным выводам пришли авторы, исследовавшие строение целлюлозы по электронографическому методу. Каргин и Лейпунская⁵⁸ в СССР и Каконоки⁵⁹ в Японии пришли к выводу, что у целлюлозы отсутствует упорядоченная кристаллическая решетка. Они рассматривают целлюлозу не как вещество с определенной кристаллической структурой, а как жидкость, состоящую из больших асимметричных молекул, расположенных беспорядочно одна относительно другой. Они утверждают, что при современном уровне знаний о строении целлюлозы представление, согласно которому целлюлозное волокно состоит из микрокристаллитов (мицелл), обладающих реальной поверхностью раздела, неприемлемо.

Мы строим свою работу на основе мицеллярной теории в новом ее понимании, считая, что она в настоящее время лучше, чем какая-либо другая теория, объясняет свойства целлюлозы и целлюлозных волокон.

К сожалению, новая мицеллярная теория, подобно старой теории Марка и Мейера, дает пока только общую схему строения целлюлозы. Если применить ее к реальной структуре растительного хлопкового, волокна, отличающейся большой сложностью, то, на основании работ Астбери и Бояркина⁶⁰, а также Закощичкова⁶¹, внутреннее строение целлюлозного волокна должно иметь следующий вид. Волокно состоит из длинных цепей главных валентностей. Эти цепи лежат вплотную одна около другой, связанные между собой вандер-ваальсовскими силами, и образуют пространственную решетку, которая может быть ориентирована раз-

личным образом вдоль оси волокна, образуя кристаллиты. Вся эта система пронизана дефектами кристаллизации и примесями, чуждыми структуре самой целлюлозы, но все же является связанной благодаря отсутствию резкого разграничения между кристаллитами.

Структурой целлюлозных волокон и характером связи между цепями определяются физико-механические свойства текстильных волокон, являющиеся основными показателями потребительской ценности этих продуктов.

Структурой определяются такие важные физико-механические свойства, как: а) крепость на разрыв, б) суммарное удлинение, в) соотношение между эластической и пластической частями удлинения, г) сопротивление волокна изгибанию и ряд других. От длины цепей, т. е. степени полимеризации целлюлозы, непосредственно зависит крепость волокна. Штаудингер⁶², а также Роговин и Черная⁶³ установили, что при одной и той же структуре волокна, т. е. при одном и том же расположении цепей в волокне, в случае понижения числа глюкозных остатков в цепи с 700 до 250—200 происходит закономерное понижение крепости и величины удлинения волокна.

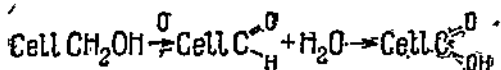
Продукты деполимеризации целлюлозы имеют более короткие цепи, они легче растворимы, менее прочны на разрыв и более реакционноспособны.

Деполимеризация целлюлозы может произойти под действием следующих факторов: 1) продолжительного нагревания свыше 150°, 2) света в присутствии воздуха и влаги, 3) бактерий, 4) концентрированных минеральных и некоторых органических кислот и окислителей, 5) концентрированных щелочей в присутствии воздуха, 6) растворов некоторых солей (например, ZnCl₂, аммиачного раствора окиси меди).

Штаудингер и Юрши, изучая окисление целлюлозы, пришли к выводу, что первичные спиртовые группы могут окисляться до карбоксильных, а вторичные — до кетогруппы =CO. В настоящее время процесс деструктирования целлюлозы и образование из нее оксидцеллюлозы представляются в следующем виде.

На первом этапе деструктирование идет путем разрыва ассоциационных связей между цепями главных валентностей и окисления спиртовой группы шестого углеродного атома до альдегидной группы. На следующем этапе окисление идет до карбоксильной группы, которая может разрушаться с выделением углекислоты. Затем происходит разрыв цепей главных валентностей под действием кислорода и влаги воздуха, в результате чего понижается крепость целлюлозы и она становится хрупкой.

Указанные этапы процесса окисления целлюлозы можно изобразить в виде следующей условной схемы:



Целлюлоза реагирует гетерогенно, причем реакция может одновременно протекать в нескольких направлениях. Поэтому оксидация целлюлозы представляет собой смесь продуктов различной степени окисления (деструкции) целлюлозы и обладает следующими свойствами:

1) восстановительной способностью (реакция с реактивом Феллинга, большие медные и иодные числа) — вследствие наличия альдегидных групп,

2) кислотным характером (растворимость в щелочах, окрашиваемость метиленовым голубым) — в результате образования карбоксильных групп,

3) повышенным содержанием кислорода по сравнению с целлюлозой,

4) хрупкостью — вследствие деструкции и разрушения глюкозидных кислородных мостиков цепей главных валентностей.

В результате воздействия на ткань светопогоды происходит частичная деполимеризация микромолекул — образование оксидцеллюлозы, — вследствие чего теряется значительная часть механической прочности волокна; при этом соответственно увеличиваются иодные и медные числа, а также падает величина вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы.

Однако следует иметь в виду, что как во время носки ткани, так и при лабораторных испытаниях ее происходит только частичная деструкция целлюлозы, никогда не доходящая до полного ее окисления и распада элементарного волокна хлопка, а тем более ткани. При выборе методов испытания тканей необходимо учитывать это обстоятельство.

При всех описываемых ниже исследованиях понижения крепости ткани применялись параллельно три метода испытаний, взаимно контролирующие и дополняющие друг друга, а именно: динамометрический, физико-химический (определение величины вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы) и химический (определение медного и иодного чисел).

Динамометрический метод

Величины падения крепости ткани и удлинения ее определялись посредством динамометра системы Шоппера при относительной влажности окружающего воздуха в 50—60% и температуре 20°. Зажимная длина — 200 мм. Разрывная скорость каретки динамометра — 114 мм/мин.

От каждого образца отрезались полоски, которые подвергались разрывам как по основе, так и по утку, в количестве, указанном в стандарте 568. Кроме того, делали 100 определений на разрыв (50 по основе и 50 по утку) одиночных нитей. На основании результатов вычислялось среднее значение крепости на разрыв. Динамометрический метод широко применяется как в лабораториях, так и в производственных условиях при испытаниях ткани на крепость. Но он недостаточно чувствителен к химическим по-

вреждению целлюлозы, а между тем нередко бывает, что ткань с вполне приемлемыми показателями по крепости значительно повреждается в процессе отбелики и при крашении. Кроме того, испытания по этому методу не дают достаточно точных результатов, так как крепость ткани зависит не только от крепости волокна, но также от крутки его и вида переплетения. Поэтому при описываемых ниже исследованиях, кроме динамометрического метода испытаний, определялась также вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы.

Физико-химический метод (определение вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы)

Вязкость растворов целлюлозы зависит от величины частиц целлюлозы будь это мицеллы по Марку и Мейеру или микромолекулы по Штаудингеру.

На основании выводов, имеющих в докторской диссертации А. П. Закощикова⁶¹, работ Научно-исследовательского текстильного института (НИТИ)^{64, 65}, Мехельса⁶⁶, ИВНИТИ⁶⁷, А. А. Морозова⁶⁸, а также данных Американского комитета по исследованию тканей⁶⁹ о применении метода определения вязкости для оценки носкости хлопчатобумажных тканей можно утверждать, что, пользуясь одним динамометрическим методом, нельзя достаточно полно характеризовать носкость тканей. В качестве метода, пригодного для более точной характеристики потенциального запаса прочности тканей на износ, следует принять определение вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы, так как при этом мы получаем представление о длине цепей главных валентностей целлюлозы в исследуемом материале.

Повреждение целлюлозы выражается как в виде дробления макромолекул ее, так и в виде более глубоких химических изменений ее.

Уменьшение величины частиц целлюлозы, происходящее в процессе ее разрушения, сказывается на вязкости растворов целлюлозы в виде понижения этой вязкости. Пользуясь физико-химическим методом, можно определить это понижение, а также различные химические изменения, происходящие в целлюлозе, с очень большой степенью точности.

Чем выше вязкость медноаммиачных растворов целлюлозы, тем менее деполимеризована целлюлоза, тем менее расшатана и ослаблена внутренняя структура волокна и, следовательно, тем более устойчива ткань, состоящая из этих волокон, к воздействиям, вызывающим ее изнашивание.

При наших работах мы пользовались методом определения вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы, разработанным Гальпериним и Тумаркиным⁷⁰ и переработанным для целей текстильной промышленности в Центральном научно-исследовательском институте хлопчатобумажной промышленности Суровой и Закощиковым⁷¹.

Изменение внесено было в процесс подготовки материала к анализу и выражалось в том, что испытуемые образцы ткани подвергались обработке в мыльном растворе, содержащем 3 г мыла и 5 г соды на 1 л дистиллированной воды, для удаления пыли и сажи, присутствие которых было вероятно, так как образцы подвергались длительной инсоляции в условиях большого города.

Образцы погружались в этот раствор (модуль ванны 1 : 50) при температуре 90° и выдерживались в нем при этой температуре в течение 30 мин., после чего вынимались, промывались сначала в теплой, а потом в холодной воде и высушивались на воздухе. Затем они поступали на исследование.

Вязкость определялась для 1%-ных растворов абсолютно сухой целлюлозы в швейцеровом реактиве, имеющем следующий состав (в объемных процентах):

меди	13,0 ± 0,02
аммиака	15,0 ± 0,2
сахара	0,2

Для измерения вязкости применялись особые ампулы, на одном конце которых имеется капилляр.

Растворение ткани происходило в самой ампуле, для чего бралась такая навеска ткани, чтобы получился 1%-ный раствор целлюлозы в реактиве.

Для определения вязкости измерялось время истечения 25 мл раствора целлюлозы через капилляр и полученные результаты сравнивались с временем истечения такого же объема стандартной жидкости, вязкость которой была известна заранее. Затем путем простого вычисления получали вязкость раствора целлюлозы в сантипуазах.

Химический метод (определение медного и иодного числа)

Медные числа определялись по методу Швальбе, и Брэди⁷², а иодные — по методу Морыганова и Власюка⁷³.

Мы считаем вполне целесообразным (применять оба эти метода для определения повреждений целлюлозы, возникающих под действием химических агентов. Основой их является количественное определение восстановительной способности окисленной целлюлозы. Эта способность характеризуется содержанием альдегидных групп. Пользуясь этими методами исследования, точные результаты можно получить только в отношении отбеленных тканей; что же касается окрашенных тканей (особенно кубовыми и сернистыми красителями), то в этом случае получение абсолютных величин иодных и медных чисел невозможно вследствие перехода в щелочный экстракт лейкосоединений красителя, наличие которых искажает результаты исследования. Но все же иодными и медными числами, полученными при испытании окрашенных тка-

11202044

ней, можно пользоваться, но не как абсолютными, а как относительными показателями при выявлении динамики разрушения хлопчатобумажной ткани.

Выводы по каждому образцу делались на основании результатов, полученных по всем трем методам испытания. Мы не утверждаем, что полученные таким образом величины обладают абсолютной точностью. Они могут колебаться в ту или иную сторону в зависимости от точности применяемого метода исследования и тщательности работы экспериментатора. Но мы утверждаем, что процесс изменения ткани под влиянием светопогоды происходит именно в том направлении, которое мы указываем, основываясь на данных, полученных при испытании материала по приведенным методам.

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА И ПОГОДЫ НА НЕОКРАШЕННЫЕ ТКАНИ

РАЗРУШЕНИЕ НЕОКРАШЕННЫХ ХЛОПЧАТУБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЙ

Взяв за основу теоретическое представление о механизме фотохимической реакции как реакции окислительной, в результате которой целлюлоза под влиянием светопогоды превращается в оксид целлюлозы, мы провели экспериментальную проверку этого превращения с целью получения количественных показателей процесса окисления целлюлозы. Проверке были подвергнуты как суровые, вареные, мерсеризованные, отбеленные и окрашенные ткани, так и ткани, обработанные теми химическими веществами, которые, по нашему мнению, могут в той или иной степени задерживать процесс разрушения ткани в результате длительного воздействия на нее атмосферных условий.

Ознакомимся с этими работами и, в первую очередь, исследуем влияние длительной инсоляции на суровые, вареные и отбеленные ткани. При наших исследованиях мы подвергали проверке следующие ткани: бязь 42, перкаль Б, лионез, диагональ 677, плащ-палатку 471 и 386. Этот ассортимент тканей, разнообразных по своим свойствам (толщина, крутка, плотность), вполне отвечает поставленной задаче.

Все ткани (кроме суровых) предварительно были подготовлены к испытанию в фабричных условиях (бязь, лионез и перкаль — на 1-й ситценабивной фабрике в Москве, а диагональ и плащ-палатка — на красильно-отделочной фабрике в г. Егорьевске). Подготовка заключалась в обработке ткани каждого из перечисленных сортов при строгом соблюдении установленного технологического режима обработки ткани данного сорта. Этот режим обработки известен, и мы на нем останавливаться не будем. Инсоляция образцов ткани длиной по 1,5 м производилась на крыше шестнадцатиэтажного дома в центре Москвы. Рамы с образцами были обращены на юг и наклонены под углом в 45° к горизонту. Инсоляция производилась на открытом воздухе, без стекла, обычно в течение мая, июня и июля. Такие испытания тканей производились в течение нескольких лет, начиная с 1938 г. Погода в период инсоляции в разные годы была различная: 1938 и 1939 гг. характеризовались засушли-

вой погодой, вследствие чего инсоляция протекала при почти полном отсутствии дождей, 1941 г., наоборот, отличался дождливой погодой: за весь период инсоляции было только 49 солнечных дней и даже два раза выпадал снег. Отбор образцов для исследования производился, как правило, ежемесячно.

Испытание диагонали и плащ-палатки в 1938 г. проходило в несколько иных условиях: инсоляция проводилась с мая по сентябрь, т. е. в течение 4 мес., за городом на открытой площадке в лесу (в условиях лагерной службы). Образцы для испытания отбирались через 2 мес.

В качестве окончательного результата исследования мы принимаем среднее значение определений испытаний по всем трем показателям; в тех же случаях, когда нельзя было провести испытания по какому-либо из указанных методов, результаты выводятся на основании определений по двум показателям.

Результаты описанных испытаний приведены в таблице 1, помещенной на стр. 22—23.

Начавшаяся в 1941 г. война помешала нам провести все намеченные исследования, и поэтому в 1941 и 1942 гг. мы ограничились только динамометрическими испытаниями и частично определением иодных чисел.

На основании данных табл. 1 и рис. 1 можно сделать следующие выводы:

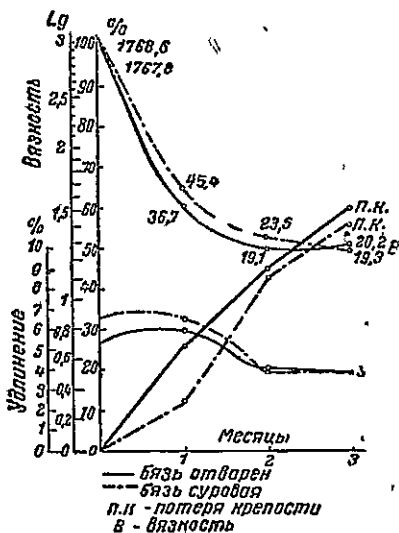


Рис. 1.

1. Крепость суровых, отваренных и отбеленных тканей при длительной инсоляции значительно снижается. Так, например, после 3 мес. испытаний понижение крепости бязи составляет 56—60,6%, перкаля соответственно 68,3—73,7%, лионеза 51—58,5%, плащ-палатки 38,6—35,3—41,2% и диагонали после 4 мес. испытания 40—42%.

2. Крепость суровых тканей понижается в результате инсоляции меньше, чем отваренных, а отваренных меньше, чем отбеленных. Это вполне согласуется с выводами различных исследователей, работы которых указаны выше, в обзоре литературы.

3. Меньшее разрушение суровых тканей по сравнению с отваренными и отбеленными объясняется наличием в суровых тканях примесей (спутников) целлюлозы и крахмала шликты. Эти примеси в первую очередь подвергаются воздействию солнечной энергии, а затем уже начинается разрушение самой целлюлозы. Этим и объясняется меньшее пони-

жение крепости суровой ткани (бязь, плащ-палатка) в течение первого месяца инсоляции по сравнению с отваренной.

4. Крепость толстых (диагональ стандарт 677) и плотных (плащ-палатка ст. 386 и 471) тканей понижается в результате инсоляции меньше, чем тонких (перкаль, миткаль и бязь стандарт 42). Крепость тканей с крученой основой и утком (лионез) при одной и той же длительности инсоляции понижается меньше, чем тканей, построенных из некрученых нитей (бязь и миткаль). Это согласуется с выводами ряда исследователей (Кунлейф и Фарроу, Уайттекер, Галлер и др.).

5. Частичное несоответствие данных испытания динамометром с определениями вязкости и иодного числа объясняется невозможностью получения точных результатов при испытании отваренных и, особенно, суровых тканей по методам определения вязкости и иодных чисел, так как наличие примесей в целлюлозе и крахмала шликты искажает результаты анализа.

Таким образом, можно считать установленным, что под влиянием света и атмосферных условий крепость хлопчатобумажных тканей значительно снижается, вследствие чего сокращается время их полезной службы. Причиной этого является процесс окисления целлюлозы. Для удлинения срока носки ткани надо устранить или по крайней мере значительно задержать этот весьма вредный для ткани процесс окисления. Под этим углом необходимо пересмотреть все технологические операции отделки ткани и оставить только те из них, при которых создаются условия, задерживающие процесс разрушения ткани или хотя бы не способствующие его развитию.

Для уменьшения процесса разрушения ткани необходимо наносить на нее вещества, обладающие восстановительными свойствами и в то же время хорошо закрепляющиеся на ткани, или такие вещества, которые в первую очередь подвергались бы разрушению, но не являлись бы передатчиками кислорода целлюлозе.

В целях проверки целесообразности указанного нанесения на ткань трудно смываемых восстановителей мы провели исследование тканей, обработанных одним таннином и таннином с последующим закреплением его различными солями металлов.

Таннин обладает восстановительными свойствами и хорошо адсорбируется хлопчатобумажной тканью, а в сочетаниях с металлами образует лаки, поэтому мы полагаем, что он может служить средством защиты ткани от разрушения под действием инсоляции. Результаты указанных исследований приведены в табл. 2 (стр. 24).

Из данных этой таблицы можно сделать следующие выводы.

После инсоляции хлопчатобумажной ткани, плюсованной как одним таннином, так и с последующим закреплением его солями металлов, действительно наблюдается понижение крепости, но меньше, чем у необработанной. Особенно хорошее защитное действие оказывает плюсование таннином с закреплением раствором уксуснокислой меди: крепость белой бязи после 3 мес. инсоляции понизилась на 63,2%, а обработанной — на 36%. Вследствие получающейся коричневой окраски ткани за счет образования лака при

Влияние инсоляции на прочность

№ п. п.	Наименование образцов	Понижение крепости (в %)				Удлинение	
		после инсоляции в течение				неин- соли- рован- ный	после те
		1 мес.	2 мес.	3 мес.	4 мес.		
1	Бязь суровая ст. 42	12,0	48,0	56,0	—	6,5	6,3
2	„ отваренная ст. 42	26,5	45,3	60,6	—	5,6	5,9
3	Диагональ суровая ст. 677	—	32,0	—	40,0	10,7	—
4	„ отваренная ст. 677	—	37,0	—	42,0	14,0	—
5	Плащ-палатка суровая ст. 471	—	22,8	—	31,0	17,0	—
6	„ расшлихтов.	—	36,2	—	40,9	17,5	—
7	„ суровая ст. 386	8,3	26,2	35,3	—	—	—
8	То же, расшлихтованная	12,6	32,0	41,2	—	—	—
9	Перкаль Б суровый	24,8	43,6	68,3	—	—	—
10	„ беленый	24,3	46,8	73,7	—	—	—
11	Лионез суровый	23,4	39,5	51,0	—	—	—
12	„ отваренный	33,7	39,0	58,5	—	—	—
13	„ беленый	36,5	—	66,5	—	—	—
14	Миткаль „	40,5	52,6	—	—	—	—

П р и м е

1. Данные в графе „Понижение крепости в %“ показывают понижение основы и утка (на одну нить), затем полученные результаты складывались,

2. Иодное число в применении к ткани обозначает количество мл 0,05 N душносухой ткани в 1%-ном растворе NaOH.

3. Некоторое несовпадение приводимых цифр по различным показателям в течение ряда лет. Образцы № 3, 4, 5 и 6—результат работы 1939 г., № 1 и 2—ные, вследствие чего, естественно, результаты получились несколько разные.

хлопчатобумажных тканей

при разрыве (в %)			Вязкость (в сантипуазах)				Иодное число (в мл 0,05% N раствора)					
инсоляции в чение			неинсолированный	после инсоляции в течение				неинсолированный	после инсоляции в течение			
2 мес.	3 мес.	4 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.	4 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.	4 мес.
3,95	3,8	—	1768,6	45,4	23,5	19,3	—	2,2	10,7	10,8	12,9	—
4,0	3,8	—	1759,8	36,7	19,1	20,2	—	0,8	10,2	12,9	12,7	—
8,1	—	11,4	2185	—	65,8	—	36,2	—	—	—	—	—
10,1	—	8,3	2158	—	45,8	—	30,3	4,0	—	8,0	—	9,8
16,1	—	12,9	1331	—	34,9	—	31,6	—	—	—	—	—
14,7	—	11,7	2618	—	29,0	—	19,9	9,9	—	12,5	—	15,6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,7	5,1	9,2	11,6	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	6,33	9,7	12,3	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,54	5,5	7,7	9,4	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ч а н н я

„средней“ крепости, полученной следующим путем. Определялась крепость делились пополам и пересчитывались в процентах.

раствора нода, расходуемого на окисление экстракта, получаемого из 1 г воз-

объясняется тем, что указанные в таблице данные являются результатом работ 1940 г. и остальные—1941 г. Климатические условия в эти годы были различ-

Влияние инсоляции на прочность хлопчатобумажной ткани, обработанной танином и различными закрепителями

№ п. п.	Наименование образца и способ обработки	Потеря крепости (в %)			Удлинение (в %)						Вязкость (в сантипуазах)						Иодное число (в мл)					
		после инсоляции в течение			после инсоляции в течение			нени-сопрово-ванных			после инсоляции в течение			нени-сопрово-ванных			после инсоляции в течение			нени-сопрово-ванных		
		1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.			
1	Бязь белая ст. 42	27,5	47,0	63,2	6,9	6,4	3,95	3,85	793,0	31,1	21,1	22,4	0,6	8,9	11,8	13,9						
2	Ткань плюсованная раствором 10 г/л танина	15,7	38,0	49,6	5,6	6,1	4,8	3,9	621,0	58,6	25,7	20,8	—	—	—	—						
3	То же, + рвотный камень	12,3	37,0	55,2	5,5	6,2	4,4	4,1	672,0	48,4	24,2	20,6	—	—	—	—						
4	То же, + Си (СН ₃ СОО) ₂	7,5	24,6	36,0	5,2	5,2	4,7	4,0	1107,0	77,2	32,4	22,9	—	—	—	—						
5	То же, но промытая и высушенная на воздухе	18,5	31,0	37,5	5,4	6,4	4,8	4,0	784,0	33,5	19,5	13,8	7,1	7,9	12,3	13,1						
6	Ткань, плюсованная раствором 10 г/л танина + уксуснокислый цинк	18,5	36,5	45,5	5,2	5,9	4,2	3,9	441,0	72,9	23,9	15,3	6,2	8,4	9,6	12,8						

взаимодействии таннина с медью указанный способ обработки не применим при отделке бельевых тканей. Но он может быть с успехом использован при выработке тканей специального назначения.

Результаты изменения крепости выведены на основании испытаний динамометром и определения вязкости, что же касается подного числа, то результаты по этому показателю получаются искаженные вследствие наличия на ткани таннина.

Согласно результатам работы, проведенной нами в 1937 г., медные соли наряду со свойством повышать устойчивость окраски ткани к воздействию света, обладают также очень хорошими защитными свойствами по отношению к разрушению ткани под действием инсоляции. В особенности заметно это на тканях, окрашенных сернистыми красителями с последующим закреплением их медными солями.

Результаты исследования действия солей меди при инсоляции отбеленной хлопчатобумажной ткани показывают, что нанесение на отбеленную ткань медного купороса в уксуснокислой среде, а также уксуснокислой меди не является предохранительной обработкой для отбеленной хлопчатобумажной ткани, но в то же время эти вещества не являются и ускорителями процесса разрушения хлопчатобумажной ткани.

В этом отношении результаты нашего исследования резко расходятся с выводами Шарвина и Пакшаер⁴, которые утверждают, что при наличии медного купороса значительно ускоряется процесс разрушения ткани под действием инсоляции.

Испытание остальных вариантов обработки ткани медными и медноаммиачными растворами не дало положительных результатов в отношении защитного действия. С другой стороны, не наблюдалось ни одного случая, когда бы ткань, обработанная медью в самых разнообразных вариантах, разрушалась под действием инсоляции.

Далее нами были исследованы различные вещества, которые другие исследователи рекомендуют в качестве способных предохранять ткань от разрушения под действием атмосферных условий. Результаты этих исследований приведены в табл. 3 (стр. 26)

На основании данных табл. 3 можно сделать следующие выводы:

1. Исследованные вещества не представляют для нас большого интереса в отношении их защитных свойств, так как при использовании ими не получается ощутительных результатов по защите тканей от разрушения вследствие инсоляции.

2. Особо следует отметить примененный нами патентованный препарат «таблетная масса АЗ», который считался одним из самых сильных антисептиков. Его мы применили, основываясь на высказываниях некоторых исследователей, сомневающихся в разрушающем действии инсоляции на ткань и приписывающих эти разрушения действию микроорганизмов.

Проведенные нами опыты по пропитке ткани 0,2%-ным раствором препарата АЗ показывают, что в результате инсоляции никаких

Влияние инсоляции на прочность хлопчатобумажной ткани, обработанной различными пропиточными растворами

№ п.п.	Наименование образца и обработки	Потеря крепости в течение (в %)			Удлинение (в %)			Вязкость (в сантипуазах)			Иодное число (в мл)				
		После инсоляции в течение			после инсоляции в течение			после инсоляции в течение			после инсоляции в течение				
		1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.		
1	Бязь отбеленная	27,5	47,0	63,2	6,9	6,43	3,85	793,0	31,1	21,1	22,4	0,6	8,9	11,8	13,9
2	1%-ный раствор уротропина	27,7	43,7	50,0	6,3	5,4	4,9	5,1	447,0	35,0	—	—	6,8	10,3	—
3	Раствор 20 г/л гидрохинона	38,5	47,7	58,5	6,1	5,5	4,6	4,1	351,1	27,4	18,1	14,2	2,5	8,4	9,3
4	30%-ный раствор $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + 3\%$ раствора CH_3COOH (30%-ного)	24,5	39,5	55,8	5,6	5,75	1	3,9	478,0	35,3	25,5	15,7	1,9	5,9	6,9
5	5%-ный раствор тиомочевны	31,5	45,3	63,2	5,7	5,7	4,4	4,2	569,0	34,1	23,4	17,6	5,8	6,3	7,5
6	3%-ный раствор ортоголудина	35,5	55,5	58,4	6,2	5,5	4,5	3,7	1055,0	30,8	17,6	14,1	0,4	8,4	9,2
7	0,2%-ный раствор таблетной массы АЗ	29,6	51,8	54,8	6,2	5,9	4,2	4,0	760,0	31,7	19,7	15,0	1,0	3,9	7,8
8	3%-ный раствор тиосалициловой кислоты	39,5	54,2	63,0	6,1	5,5	4,0	4,4	615,0	27,3	21,8	13,1	6,8	8,8	12,2
9	Таблетная масса + конденсат	27,5	29,2	39,1	5,5	5,9	4,4	3,8	1030,0	44,9	25,2	21,0	4,9	11,3	12,5
10	10%-ный раствор конденсата из динандинамина с формальдегидом	26,5	39,2	48,6	6,2	5,4	4,1	4,0	717,0	41,9	25,5	18,4	5,5	7,8	11,4

других процессов, кроме разрушения ткани под действием светопотока, не происходит. Хорошие результаты в смысле защиты ткани, полученные при пропитке образца таблетной массой с конденсатом из дициандиамина с формальдегидом, следует объяснять действием конденсата.

3. Необходимо особо отметить разрушающее действие на хлопчатобумажную ткань препарата «фиксанол», рекомендуемого для повышения прочности окрасок с субстантивными красителями. Так, крепость белой ткани после 3 мес. инсоляции понизилась до 63,2% первоначальной величины, а крепость такой же ткани, но обработанной фиксанолом, при тех же условиях понизилась до 76,4%.

ВЛИЯНИЕ МЕРСЕРИЗАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ КРЕПОСТИ ТКАНИ ПРИ ИНСОЛЯЦИИ

Мерсеризация хлопчатобумажных тканей является одним из важных факторов в процессе облагораживания текстильных изделий. В результате мерсеризации ткани происходят физические изменения как в отдельных волокнах хлопка, так и в ткани в целом. Ткань становится шелковистой наощупь и блестящей и приобретает способность лучше окрашиваться.

Сущность процесса мерсеризации с технической точки зрения заключается в том, что волокна, из которых состоят нити ткани, после обработки ее концентрированным (24—27° Вё) раствором едкого натра сильно набухают и становятся эластичными, а так как при мерсеризации ткань бывает натянута, то происходит ориентация макромолекул (кристаллитов) вдоль оси волокна.

Некоторые исследователи полагают, что характерный блеск хлопковых волокон увеличивается соответственно степени их ориентации, и этим они объясняют то обстоятельство, что мерсеризованные ткани обладают большим блеском, чем немерсеризованные.

Остановимся здесь на рассмотрении факта увеличения блеска волокон как фактора, способствующего отражению световых лучей и тем самым влияющего на величину поглощения световой энергии тканью. По вопросу о блеске волокон—важнейшем технологическом результате мерсеризации ткани—имеется лишь небольшое количество исследований, могущих существенно помочь выяснению особенностей происходящего процесса, и совершенно отсутствуют работы по выяснению влияния мерсеризации на изменение крепости ткани в результате инсоляции.

Выше мы уже указывали, что степень воздействия света на ткань зависит от числа поглощенных ею квант света и в значительной мере от свойств ее поверхности. Блестящие волокна обладают более высокой светостойкостью, нежели матовые. Причиной этого является более сильное отражение световых лучей блестящими волокнами, так как с уменьшением количества поглощаемых световых квант понижается и степень физико-химических измене-

ний целлюлозы. В соответствии с этим волокна хлопка разных сортов обладают различной светопрочностью.

Так, например, египетский хлопок, отличающийся высоким блеском, обладает лучшей светостойчивостью, чем хлопки других сортов. Индийский хлопок, почти не обладающий блеском, наименее светостойчив. С другой стороны, повышая блеск ткани путем мерсеризации и увеличивая таким образом количество отражаемых световых лучей, можно повысить светостойчивость ткани.

Для проверки указанных положений мы провели ряд опытов с мерсеризованной тканью двух артикулов. Результаты этих исследований приведены в табл. 4 (стр. 30—31).

В этой таблице отсутствуют показатели по изменению вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы. Это объясняется тем, что соответствующие исследования должны были проводиться в 1941 г. и начавшаяся война помешала их осуществлению. Но из работ А. П. Закощикова²¹ следует, что сам по себе процесс мерсеризации хлопчатобумажных тканей не вызывает деполимеризации целлюлозы. По наблюдениям этого исследователя, в результате мерсеризации наблюдается некоторое падение вязкости, но во всяком случае мерсеризованная ткань обладает вязкостью, примерно того же порядка, что и немерсеризованная. На основании представленных в таблице данных относительно крепости, модного числа, степени мерсеризации и блеска можно сделать следующие выводы:

1. Степень мерсеризации лионеза, выражаемая величиной баритовых и окислительных чисел, получается одинаковой вне зависимости от конструкции машины (цепная или бесцепная), на которой эта ткань мерсеризовалась, и характеризуется величиной баритового числа — 119 и окислительного — 1,08 — 1,07.

2. При мерсеризации в лабораторных условиях без натяжения степень мерсеризации как перкаля, так и лионеза увеличивается и характеризуется для перкаля окислительным числом 1,42 и для лионеза 1,23 и соответственно баритовыми числами — 182 и 166.

3. Мерсеризованные ткани обладают большим блеском по сравнению с немерсеризованными. Так, например: для перкаля беленого величина блеска равна 52°, для мерсеризованного без натяжения — 64,4°, для мерсеризованного на машине Гаубольда за один проход — 75,2° и за два прохода — 79,4°; для лионеза беленого немерсеризованного 56°, мерсеризованного за один проход — 82,8°, и за два прохода — 87,4°, для мерсеризованного на цепной машине — 78,2°.

4. Величина блеска ткани, по нашему мнению, зависит не от степени мерсеризации, а от степени натяжения ткани в процессе мерсеризации. Например, степень мерсеризации тканей, мерсеризованных без натяжения, характеризуется большей величиной, чем мерсеризованных при натяжении, а величина блеска, во втором случае бывает меньше, чем в первом. Для перкаля, мерсеризованного без натяжения, величина блеска равна 64,4°, для обработывавшегося при натяжении — 75,2°.

5. Крепость мерсеризованных тканей, подвергавшихся действию света и погоды в течение одного и того же времени, понижается

значительно меньше, чем суровых беленых. Это особенно заметно на перкале и менее на лионезе, что, повидимому, объясняется особенностями структуры ткани. Так, например, крепость сурового перкаля в течение первого месяца воздействия света и погоды понизилась на 24,8%, в течение второго — на 43,6% и в течение третьего — на 68,3%, в то время как крепость мерсеризованного перкаля соответственно понизилась на 9,7; 26 и 65,2%. Для беленого немерсеризованного соответствующие данные: 24,3; 36,8 и 73%, и для мерсеризованного: 7,6; 24,4 и 63,4%. Крепость лионеза беленого после первого месяца испытания понизилась на 36,5% и после 3 мес. — на 66,5%, в то время как мерсеризованного на 9,7% за первый мес., 27,9% — за второй и 54% — за третий.

Резкая разница в величинах, которыми характеризуется потеря крепости мерсеризованной и немерсеризованной ткани, наблюдается в течение первых двух месяцев воздействия света и погоды. В течение третьего месяца эта разница становится менее резкой. Это объясняется постепенным ослаблением эффекта мерсеризации под действием инсоляции.

6. Величина показателя водного числа, характеризующего окисление целлюлозы путем фиксации накапливающихся альдегидных групп, примерно, одинакова для немерсеризованных и мерсеризованных тканей, разница не превышает пределов допустимой ошибки опыта. Это дает основание предполагать, что образование альдегидных групп при инсоляции протекает одинаково в мерсеризованных и немерсеризованных тканях.

7. В результате мерсеризации ткань не только приобретает шелковистость наощупь, блеск и способность лучше окрашиваться, но и еще одно, очень важное свойство: потеря крепости ее под воздействием света и погоды значительно понижается. Это защитное действие мерсеризации приводит к увеличению срока носки ткани и потому представляет большой практический интерес.

8. Удлинение срока носки ткани, получающейся в результате повышения ее крепости, имеет большое народнохозяйственное значение с точки зрения экономии металла, сырья, энергии. Примерные подсчеты дают следующие результаты. По довоенным данным мерсеризовалось, примерно, 10% ассортимента хлопчатобумажных тканей, т. е. около 400 млн. м. Возьмем наиболее неблагоприятные показатели из табл. 3, а именно показатели по лионезу, который под действием светопогоды потерял после 3 мес. инсоляции беленый 66,5% и мерсеризованный — 54% крепости. Следовательно, 400 млн. м суровья по носкости (крепости) в данном случае идентичны 300 млн. м мерсеризованной ткани. Для выработки 100 млн. м лионеза требуется: 150 тыс. веретен, 4500 станков, 12 тыс. т хлопка-волокна, 35 млн. руб. затрат при новом строительстве.

Увеличив процент мерсеризуемых тканей в общем количестве их выпуска, мы сможем дать населению материал более высокого качества и за счет удлинения срока его носки экономим значительное количество материалов и денежных средств.

Влияние инсоляции на прочность

№ п.п.	Наименование образца и обработка	Потеря крепости (в %)			Иодные	
		после инсоляции в течение			неинсо- лированный	после в тече
		1 мес.	2 мес.	3 мес.		1 мес.
1	Перкаль суровый	24,8	43,6	68,3	1,7	5,1
2	То же, мерсеризованный	9,7	26	65,2	1,6	5,4
3	Перкаль беленый	24,3	36,8	73,7	0,2	6,33
4	То же, мерсеризованный	14,5	35,3	65,8	0,4	6,2
5	То же	7,6	24,4	63,4	0,5	6,25
6	То же, мерсеризованный 2 раза	9,4	28,4	66,5	0,5	6,7
7	Лионез отварной мерсеризованный	16,7	21	57,2	0,6	4,5
8	То же	17,3	—	43,0	0,6	6,1
9	Лионез беленый немерсеризованный	36,5	—	66,5	0,5	5,5
10	То же, мерсеризованный	9,7	27,9	54,0	0,5	6,2
11	„ мерсеризованный 2 раза	—	30,9	56	0,5	5,7
12	„ мерсеризованный	21,0	29,8	59,2	0,4	6,2

мерсеризованной ткани

числа (в мл)		Степень мерсеризации		Блеск	Примечание
инсоляции		баритовое число	окислительное число		
2 мес.	3 мес.				
9,2	11,6	—	—	—	
9,8	12,8	—	—	—	Мерсеризован на машине Гаубольд, в 1 полотно, концентрация NaOH 24 Вё
9,8	12,3	—	—	$\frac{52^{\circ}}{0,102}$	
9,5	10,5	182	1,42	$\frac{64,4^{\circ}}{0,1264}$	Мерсеризован в лабораторных условиях без натяжения, концентрация NaOH 23 Вё
9,8	12,7	128	1,09	$\frac{75,2^{\circ}}{0,1475}$	Мерсеризован на машине Гаубольд, концентрация NaOH 23 Вё
9,8	12,3	131	1,192	$\frac{79,4^{\circ}}{0,1557}$	То же
7,8	9,4	121	1,12	—	То же, но концентрация NaOH 27° Вё
7,2	8,0	166	1,232	—	Мерсеризован в лабораторных условиях, без натяжения, концентрация NaOH 23° Вё
7,7	9,4	95,7	1,0	$\frac{56^{\circ}}{0,1099}$	
8,5	10,1	119	1,08	$\frac{82,8^{\circ}}{0,1625}$	Мерсеризован на машине Гаубольд, концентрация NaOH 23° Вё
7,9	10,2	116	1,1	$\frac{87,4^{\circ}}{0,1715}$	То же
9,0	9,9	119	1,07	$\frac{78,2^{\circ}}{0,1534}$	Мерсеризован на цепной машине, концентрация NaOH 25,5° Вё

ВЛИЯНИЕ АППРЕТА НА КРЕПОСТЬ ТКАНИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЕТА И ПОГОДЫ

В области отделки тканей последние годы перед Великой отечественной войной были отмечены усиленным применением новых материалов и методов для отделки хлопчатобумажных тканей.

Одной из причин этого является интенсивное развитие промышленности, использующей методы и достижения синтетической органической химии. Благодаря этому мы теперь располагаем значительным количеством химических материалов, которые можно использовать для облагораживания ткани и придания ей новых, неизвестных ранее свойств. Теперь можно поставить вопрос о замене применяющихся при аппретировании пищевых продуктов (и, в частности, крахмала), образующих аппрет, не стойкий к действию воды и стирки, такими материалами, которые давали бы аппрет, более устойчивый к стирке, и предохраняли ткань от вредного влияния атмосферных условий.

В пределах настоящей работы, целью которой является выяснение влияния обычно применяемого аппрета и некоторых новых видов его на крепость ткани в условиях длительной инсоляции, совершенно невозможно (да мы и не ставили себе эту цель) подробно перечислить все новые достижения в области отделки текстильных изделий.

Желающим получить более подробные данные по этому вопросу рекомендуем ознакомиться с монографией Д. Ф. Ломанович⁷², в которой приведено много материалов, касающихся этого вопроса.

Проф. П. П. Викторов⁷⁰ основную цель аппретирования как заключительной стадии технологического процесса обработки ткани на текстильной отделочной фабрике, видит в том, чтобы дать потребителю красивый на вид, приятный наощупь, разглаженный материал. Мы считаем, что к этому должно быть добавлено еще требование, чтобы нанесенный на ткань аппрет никоим образом не способствовал разрушению ткани под действием атмосферных условий и чтобы тем самым не сокращался срок использования ткани. Наоборот, он должен предохранять ткань от разрушения, т. е. способствовать увеличению срока носки ткани.

Для выяснения влияния на крепость отбеленных тканей, подвергающихся воздействию света и погоды, аппретов различных видов, мы провели ряд экспериментальных работ, причем пользовались имевшейся в нашем распоряжении белой тканью лионез. Те из аппретов, которые хотя бы частично применяются в промышленности, наносились в фабричных условиях, а остальные — в лаборатории. Испытание ткани на крепость проводилось только посредством динамометра. Испытания по методам определения водного числа и вязкости растворов целлюлозы благодаря присутствию аппрета давали неправильные результаты, поэтому от этих испытаний пришлось отказаться. Результаты указанных работ приведены в табл. 6 (стр. 34—35).

Изменения крепости аппретированной ткани (лионез) под действием
инсоляции

Виды обработок	Крепость одиночной нити (в г)			Понижение крепости в % после инсоляции в течение			
	неинсоли- рованный	после инсоляции в течение			1 мес.	2 мес.	3 мес.
		1 мес.	2 мес.	3 мес.			
Лионез отбеленный	405,3	257,3	—	135,7	36,5	—	66,5
То же, аппретированный обычно применяемым крах- мальным аппретом в кон- центрации 40 г/л	407,5	303,0	272,9	154,4	25,7	33,1	62,1
То же, аппретированный 2%-ным раствором хитоза- на в 2%-ной уксусной кис- лоте	407,2	330,2	281,3	233,1	27,0	31,0	42,8
То же, аппретированный хито- заном с добавлением 0,5% уксуснокислой меди	394,1	343,4	335,9	174,7	12,9	14,8	55,6
То же, аппретированный хито- заном с добавлением 2% уксуснокислого марганца	440,9	321,5	137,3	—	27,0	68,8	—
То же, аппретированный хито- заном с добавлением рас- твором тиомочевины	376,1	273,5	—	152,3	27,3	—	59,5
То же, аппретированный рас- твором ДЦУ	356,6	354,7	295,6	160,6	0,6	17,2	54,9
То же, аппретированный рас- твором ДЦУ с добавлением уксуснокислой меди	372,5	364,7	314,3	158,1	2,1	15,8	57,5
То же, аппретированный рас- твором ДЦУ с добавлением 2% хитозана	393,6	316,1	292,8	166,7	19,7	25,8	57,5
Образец, пропитанный 5%-ным раствором кварцетина	366	279,1	266,3	150,4	29,8	27,3	56,1
Образец, пропитанный 2%-ным раствором вискозы	369,6	329,6	257,6	147,3	10,9	30,4	60,1
Образец, пропитанный виско- зой по кварцетину	376,4	285,3	258,6	133,9	24,2	31,3	64,4
Образец, пропитанный хито- заном по кварцетину	402	298,6	262,1	129,3	25,8	34,8	67,8
Образец, пропитанный виско- зой с сажой	381,5	358,1	309,8	170,4	6,2	18,7	55,3
Образец, пропитанный виско- зой с каолином	367,7	281,5	241,8	145,5	23,5	34,3	60,4
Образец, пропитанный виско- зой с тальком	397,1	272,3	238,9	122,7	30,4	39,8	69,1

Виды обработок	Крепость одиночной нити (в г)			Понижение крепости в % после инсоляции в течение			
	неинсолированный	после инсоляции в течение			1 мес.	2 мес.	3 мес.
		1 мес.	2 мес.	3 мес.			
Образец, аппретированный формальдегидно-мочевинной смолой	376,6	284,2	240,6	135,0	24,6	36,5	64,1
Образец, аппретированный оксигидроцеллюлозой	365,5	306,2	252,3	120,2	16,3	31,1	67,1
Образец, аппретированный натровой солью целлюлозно-гликолевой кислоты	427,8	279,3	208,0	145,3	34,8	51,5	66,1
Образец, аппретированный тиллозой 4 S W	417,2	312,1	260,4	174,1	28,0	37,7	58,3
Образец, аппретированный велланом (МТИ)	357,6	258,0	193,5	118,1	27,7	45,7	67,0

Рассматривая приведенные в этой таблице данные, можно сделать следующие выводы:

1. При пользовании всеми испытанными аппретами падение крепости ткани при инсоляции понижается и притом особенно заметно в течение первых 2 мес. инсоляции. Это подтверждает высказанное выше предположение о том, что при инсоляции первоначально часть световой энергии расходуется на разрушение примесей, содержащихся в целлюлозе, и лишь в дальнейшем разрушается и сама целлюлоза.

Это подтверждается также и цифрами, относящимися к третьему месяцу инсоляции, которые приближаются по своей величине к цифрам, характеризующим неаппретированную ткань. После удаления аппрета с ткани степень разрушения аппретированной ткани в количественном выражении приближается к степени разрушения неаппретированной. Исключение составляют только образцы, аппретированные несмываемым аппретом (хитозаном).

2. Потеря в крепости ткани, аппретированной обычно применяемым крахмальным аппретом, после первых 2 мес. инсоляции значительно снизилась по сравнению с крепостью неаппретированной. В связи с этим крахмальный аппрет следует рассматривать не только как средство улучшения внешнего вида ткани и добротности ее наощупь, но и как фактор, способствующий удлинению срока носки тканей (хотя бы в отношении тканей, не подвергающихся частой стирке).

3. Нанесение на ткань кварцетина рекомендуется в иностранной литературе в качестве средства, способствующего отражению световых лучей. Особо хороших результатов это не дало как в случае

нанесения одного кварцетина, так и в случае применения его вместе с другими аппретами (вискоза, хитозан). Уменьшение падения крепости хотя и происходит, но такое же, как в случае с крахмальным аппретом.

4. Большой интерес представляет аппрет, состоящий из 2% вискозы, являющийся одним из наиболее дешевых заменителей крахмала. Он дает хорошие результаты в отношении качества ткани наощупь, и при пользовании им значительно снижается падение крепости ткани в течение первого месяца инсоляции. Так как этот аппрет обладает ценным свойством повышать прочность окраски ткани при пользовании кубовыми красителями, — в частности индиго, — к воздействиям стирки и трения (на основании работ НИТИ⁷⁷), то внедрение его в производство будет иметь большое значение.

5. Из числа исследованных новых видов аппрета: формальдегидо-мочевинная смола, оксиэтилцеллюлоза, натровая соль целлюлозно-гликолевой кислоты, тилоза 4SW и велан, — наибольший интерес представляет оксиэтилцеллюлозный аппрет. Ткань, аппретированная веланом и натровой солью целлюлозно-гликолевой кислоты, оказалась обладающей меньшей устойчивостью к действию света, чем неаппретированная, а аппретированная тилозой почти не приобрела защитных свойств.

При пользовании формальдегидно-мочевинной смолой наблюдается уменьшение падения крепости ткани под действием инсоляции. Этот аппрет особенно рекомендуется в патентной литературе, но так как при нанесении на ткань смолы значительно понижается крепость ткани (крепость необработанной ткани — 405,3 г и обработанной — 376,6 г), то применение этого аппрета не имеет смысла. Это относится также к велану и оксиэтиловому аппрету.

6. При аппретировании ткани хитозаном, а также хитозаном с уксуснокислой медью, наблюдается значительное уменьшение падения крепости ткани при инсоляции по сравнению с неаппретированной. Такая ткань более добротна наощупь и по внешнему виду похожа на льняную. Важным свойством этого аппрета является то, что он не смывается при стирке. Хитозан получается из отходов крабового производства и с успехом может заменять в аппрете пищевые продукты, причем получается лучший аппрет, чем с крахмалом, и удлиняется срок носки текстильных изделий. Поэтому хитозановый аппрет получит широкое распространение. Более подробные сведения об этом аппрете даются ниже.

7. Исключительный интерес в отношении уменьшения потери крепости отбеленной ткани в результате инсоляции представляет нанесение на ткань уксуснокислой соли продуктов конденсации дициандиамина и формалина в слабощелочной среде (препарат ДЦУ, изготавливаемый Дорогомиловским химическим заводом, а также ДЦУ с уксуснокислой медью и ДЦУ с 2%-ным раствором хитозана).

Испытания этого препарата, представленные на рис. 2, показали, что крепость отбеленного лионеза после 1 мес. инсоляции понизилась на 36,5% и после 3 мес. — на 66,5%, в то время как кре-

ность лионеза, обработанного раствором ДЦУ с концентрацией 30 г/л, после 1 мес. инсоляции понизилась на 0,6%, после 2 мес.— на 17,2% и после 3 мес.— на 54,9%.

Народнохозяйственный эффект применения обработки отбеленных тканей препаратом ДЦУ выявляется из следующего простого примера.

В довоенном ассортименте хлопчатобумажных тканей бельевая группа выражалась количественно, примерно, в 600 млн. м ткани. Допустим, что эта ткань будет обработана препаратом ДЦУ, причем возьмем наиболее неблагоприятные показатели из табл. 6. Там мы видим, что крепость лионеза отбеленного после 3 мес. инсоляции понизилась на 66,5%, при крепости одиночной нити в 135,7 г. В то же время крепость лионеза отбеленного, аппретированного препаратом ДЦУ с концентрацией 30 г/л, понизилась на 54,9% при крепости одиночной нити в 160,6 г.

Отсюда можно сделать вывод, что 600 млн. м неаппретированной бельевой ткани идентичны в отношении носкости (крепости) 450 млн. м ткани, аппретированной препаратом ДЦУ.

Для выработки 150 млн. м ткани требуется: 225 тыс. веретен, 6,7 тыс. станков, 18 тыс. т хлопка-волокна, 200 млн. руб. затрат при новом строительстве. Такова примерная экономия средств в случае применения препарата ДЦУ.

Препарат ДЦУ должен представлять особый интерес для текстильной промышленности, так как он обладает свойством закреплять окраску ткани при пользовании прямыми красителями; при этом повышается прочность окраски и устойчивость ее к действию воды, стирки и пота. Мы рекомендуем широко применять обработку беленых тканей препаратом ДЦУ, так как в таком случае значительно удлиняется срок носки бельевых тканей.

Все сказанное выше дает нам основание сделать следующие общие выводы о влиянии света и погоды на неокрашенные хлопчатобумажные ткани:

1. Крепость хлопчатобумажных тканей: суровых, расшпихтованных, отваренных, мерсеризованных и отбеленных,—понижается под действием света и погоды. Величина этого снижения зависит от вида и характера построения ткани (толстая, тонкая ткань, номер пряжи, степень крутки и др.) и правильности проведения химических обработок ткани, влияния этих обработок на деполимеризацию целлюлозы в волокнах ткани, а также от продолжительности воздействия света и погоды и условий этого воздействия (сухая, сырая погода, город, деревня и т. д.).

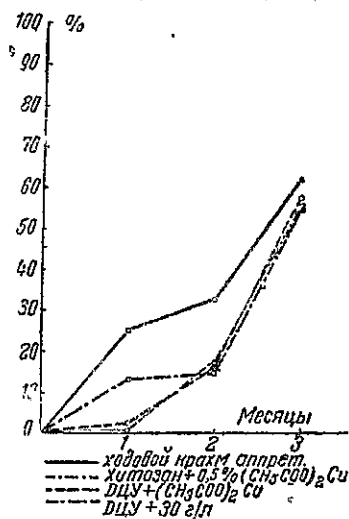


Рис. 2.

2. Одновременно с падением крепости ткани наблюдается значительное уменьшение удлинения ее при разрыве. Например, процент удлинения бязи (табл. 1) после 3 мес. инсоляции снизился с 6,5 до 3,8%, т. е. на 42%.

3. Снижение крепости хлопчатобумажных тканей в результате окисления (коррозии) целлюлозы приносит большой ущерб народному хозяйству, так как следствием его является сокращение срока носки текстильных изделий. Борьба с этим вредным явлением заключается в разработке целесообразной конструкции ткани, соответствующей ее назначению, строгом соблюдении установленных правил проведения операции облагораживания ткани, полном устранении деполимеризации или окисления целлюлозы, использовании трудно смываемых аппретов. Эти аппретов должны быть построены таким образом, чтобы они не только улучшали качество ткани, но и защищали ткань от разрушительных воздействий атмосферных условий или во всяком случае в значительной мере снижали эти вредные воздействия. Такими веществами, как вытекает из наших опытов, в первую очередь являются: а) уксуснокислые соли продуктов конденсации дициандиамина и формалина (ДЦУ), б) хитозан, в) хитозан с уксуснокислой медью и г) раствор вискозы.

ХИТОЗАНОВЫЙ НЕСМЫВАЕМЫЙ АППРЕТ

Выше мы указывали на необходимость пересмотра широко распространенного мнения, будто аппретирование тканей является ненужной и даже вредной операцией. Там же мы подчеркивали важное значение применения несмываемых аппретов, обладающих свойством не только придавать готовой продукции требуемые стандартом качества наощупь, но и препятствовать разрушающему действию на ткань атмосферных условий в процессе носки изделия. Нам удалось получить такой аппрет путем использования хитозана.

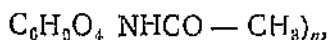
Хитозан является продуктом дезацетилирования хитина. Название «хитин» происходит от греческого слова «хитон» — так у греков называлась верхняя одежда. В природе хитин встречается, главным образом как составная часть наружных покровов некоторых видов членистоногих: крабов, раков, омаров, креветок, жучков, саранчи, насекомых и в некоторых видах грибов. Наружные покровы членистоногих представляют собой кутикулу (кожицу), относительно плотную и состоящую в основном из жесткого роговидного вещества — хитина, отличающегося большим содержанием известковых веществ. В настоящее время для получения хитозана целесообразнее всего пользоваться панцирями крабов.

На основании материалов отдела отходов Наркомата рыбной промышленности в 1940 г. было получено около 12 тыс. т крабовых панцирей. Учитывая бурный рост нашей консервной промышленности и краболовного флота, нужно ожидать увеличения количества этих неиспользуемых в настоящее время отходов. А между тем текстильная промышленность, рационально используя их,

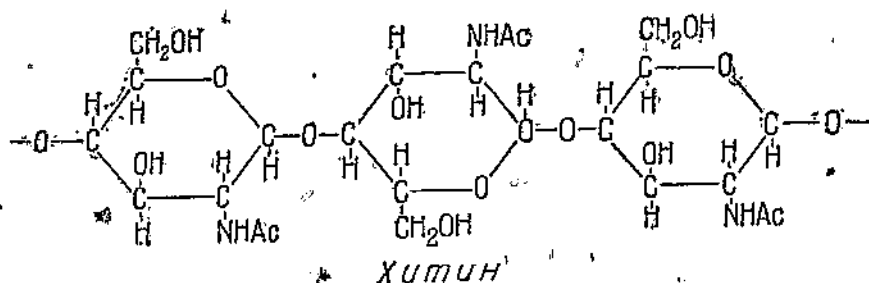
сможет сократить потребление пищевых продуктов (крахмала) в производстве и одновременно улучшить отделку выпускаемой продукции.

Хитин — единственный встречающийся в природе высший полисахарид, содержащий азот.

Согласно исследованиям Цехмайстера и Тот⁷⁸, эмпирическая формула хитина имеет следующий вид:



а структурная:



где Ac обозначает ацетильную группу.

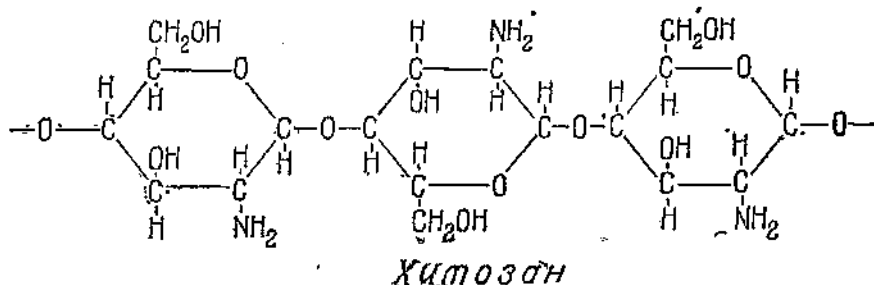
Таким образом, по строению хитин подобен целлюлозе, молекулы его имеют вид длинных цепей, состоящих из кольцевых остатков ацетилированного глюкозамина, которые (по исследованиям Мейера и Марка) соединены друг с другом так же, как и в глюкозе, кислородными мостиками.

Подобно целлюлозе, хитин не кристаллизуется и не растворяется в воде и органических растворителях.

В исследовании проф. Курт Мейера и др.⁷⁹ относительно некоторых физико-химических свойств хитина указывается, что хотя хитин очень похож на целлюлозу, но между ними есть и значительные различия: хитин не растворяется в реактиве Швейцера, весьма устойчив к действию щелочей и не мерсеризируется, не набухает, в отличие от целлюлозы, в щелочах и не образует с ними соединения, но, наоборот, сильно набухает в кислотах. Он также не растворяется в хлористом цинке и кальции и с трудом образует простые и сложные эфиры.

При воздействии на хитин при нагревании концентрированными щелочами молекулы его изменяются с отщеплением ацетильных групп и превращаются в новый продукт — хитозан, сохраняющий строение хитина, но отличающийся от него растворимостью в разбавленных кислотах.

Структурная формула такого дезацетилизованного хитина (хитозана) имеет следующий вид:



Молекула дезацетилизованного хитина является еще высоко полимерным соединением и содержит, по данным исследований, от 10 до 1000 глюкозаминовых остатков. Этот продукт, растворенный в слабой уксусной кислоте и обладающий очень большой вязкостью, был применен нами для получения несмываемого аппарата для хлопчатобумажных тканей.

Метод получения хитина и дезацетилирования его детально описан в работе Tsimehe⁸⁰ и уточнен проф. З. А. Роговным. Этим методом пользовались и мы.

Получение хитина

В качестве исходного продукта для получения хитина мы использовали панцири крабов, полученные от предприятий рыбной промышленности. Эти панцири прежде всего мы измельчили в фарфоровой ступке. Затем 1 кг такого измельченного панциря, имеющего вид шелухи, загружали в пятилитровую колбу, заливали водой и кипятили в течение 4 час. для удаления примесей, растворимых в воде. После этого отфильтровывали осадок и промывали его три раза теплой (30—40°) водой. Далее промытую шелуху обрабатывали в течение 2—3 час. 5%-ным раствором соляной кислоты для растворения и удаления кальциевых солей и затем промывали по одному разу теплой и холодной водой. Промытая таким образом шелуха обрабатывалась на кипу 3%-ным раствором едкого натра в течение 4 час. для удаления имеющихся в ней белковых веществ. Эти вещества можно в дальнейшем выделить и использовать согласно их назначению.

Затем этот, еще горячий раствор фильтровали и полученный осадок тщательно промывали три раза горячей водой. Промывку необходимо вести до полного удаления щелочи и получения нейтральной реакции.

Полученный продукт—хитин—высушивали в сушильном шкафу при температуре 95—100°. Выход хитина—23—25% от веса взятой шелухи.

Получение хитозана

В колбу с обратным холодильником емкостью в 1500 мл загружали 100 г хитина, заливали его 800 мл 40—42%-ного раствора NaOH и кипятили эту смесь 2 часа. При этом происходило дезацетилирование хитина и превращение его в растворимый в уксусной кислоте хитозан. Затем содержимое колбы фильтровали, промывали полученный осадок водой до нейтральной реакции и сушили в сушильном шкафу. Выход хитозана был 94% от веса взятого хитина.

Полученный продукт представляет собой желтоватый порошок, хорошо растворяющийся в 1 и 2%-ной уксусной кислоте. В результате такого растворения получается стекловидная масса, обладающая высокой вязкостью (примерно, в 100 раз большей вязкости воды); ее можно разбавлять водой в любом количестве и вводить в нее различного рода добавки.

Приготовление аппрета

Для аппретирования можно пользоваться 0,5—1 или 2%-ным раствором хитозана — в зависимости от желаемой жесткости ткани в готовом виде. В целях упрощения дальнейших исследований мы применяли 2%-ный раствор.

Рецепт аппрета следующий:

Уксусной кислоты 2%-ной	200 мл
Хитозана	4 г
Некаля ВХ	1 „

В кислоту, нагретую до 30—40°, постепенно и небольшими количествами вводили хитозан при непрерывном помешивании жидкости мешалкой. Хитозан полностью растворялся после 10-минутного размешивания, и жидкость превращалась в густую, бесцветную массу. Затем для облегчения проникания в ткань аппретирующей массы добавляли к ней 1 г некаля ВХ, снова размешивали в продолжение 10 мин. и получали готовый к употреблению аппрет.

В аппретирующую массу можно вводить различные жаровые и воскообразные добавки и вместо некаля ВХ применять ализаринное масло или другие вещества, способствующие пропитыванию ткани аппретом.

Испытание аппрета производилось путем обработки 2%-ным раствором хитозана в лабораторных условиях беленого диткаля, вязкого крепа и лионеза. Самый процесс аппретирования проводился на лабораторной плосовке, после чего образцы сушились в сушильном шкафу и разглаживались утюгом.

Оказалось, что ткань, аппретированная по указанному способу, обладает большей добротностью наощупь и значительно красивее по внешнему виду, чем обработанная обычным аппретом; кроме того она похожа на льняную ткань. Аппрет этот не смывается при стирках и обладает свойством уменьшать разрушение ткани под действием ивсоляции.

Образцы аппретированной ткани были подвергнуты исследованию с целью определения: 1) количества хитозана, закрепленного на ткани, 2) степени белизны, 3) влияния последующих стирок и 4) влияния атмосферных условий.

Определение количества хитозана, нанесенного на миткаль, проводили: 1) по привесу образца, 2) по азоту и 3) экстрагированием уксусной кислотой.

Определение по привесу образца. Были взяты средние данные по двум параллельным опытам, причем получились следующие результаты:

Вес образца миткаля:

До пропитки	3,71 г
После плюсования	7,32
Привес	97,3%
Вес сухого образца с хитозаном	3,79 г
Количество закрепленного хитозана (от веса ткани)	2,2%

Определение по содержанию азота. По методу Кьельдаля было определено количество азота в исходном хитозане. На основании результатов двух параллельных опытов установлено, что при первом опыте содержание азота в исходном продукте было 7,5% и при втором — 7,4%. Принимаем содержание азота в хитозане равным 7,45%.

Теоретически хитозан должен содержать (исходя из эмпирической формулы $C_6H_7O_2NH_2$) следующее количество азота:

$$\frac{181}{100} = \frac{14}{x}; \quad x = 8,7\%$$

Таким образом, приготовленный для опытов хитозан содержал менее 0,8% азота в виде свободных аминогрупп, т. е. дезацетилирование хитина еще не было закончено.

Далее было определено содержание азота в миткале до аппретирования; при первом опыте оно оказалось равным 0,017% и при втором — 0,011. Принимаем содержание азота в ткани равным среднему результату по двум опытам — 0,014%. После нанесения на ткань хитозана содержание азота возросло до 0,16% (среднее из результатов трех опытов: 1-й — 0,15%, 2-й — 0,18% и 3-й — 0,15%). Таким образом, количество азота увеличилось за счет хитозана на $0,16 - 0,014 = 0,146\%$.

Количество хитозана, нанесенного на ткань по азоту, рассчитывается следующим образом:

$$\frac{7,45}{0,146} = \frac{100}{x}; \quad x = 1,95\%$$

Экстрагирование уксусной кислотой

Определение количества хитозана на ткани по методу экстрагирования уксусной кислотой принципиально возможно. Мы прово-

Величины процента белизны образцов ткани при определении ее посредством колориметра получаются несколько завышенные. Но нас не интересуют абсолютные величины белизны, и поэтому полученные данные вполне достаточны для наших целей.

Из анализа их следует, что при нанесении хитозанового аппрета на ткань ее белизна снижается незначительно, и поэтому он может быть применен для аппретирования бельевых тканей.

Влияние стирки

Целью этих опытов было определение степени смывания аппрета в результате стирок. Первая, вторая и четвертая стирки проводились на теплом мыле согласно ОСТу 8103, а последняя — на кипу. Количество оставшегося на ткани хитозана определялось по азоту.

Результаты этих опытов приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

№ опыта	Виды образцов и обработок	Содержание азота (в % от общего веса)			Содержание хитозана на ткани (в %)
		1-й опыт	2-й опыт	Средний %	
1	Миткаль белый неаппретированный	0,017	0,011	0,014	—
2	Миткаль аппретированный 2% хитозана	0,15	0,17	0,16	2,1
3	То же, и стиранный: 1 раз	0,14	0,137	0,14	1,9
4	” ” 2 раза	0,15	0,13	0,14	1,9
5	” ” 4 ”	0,12	0,14	0,13	1,7
6	Стиранный на кипу	0,114	0,15	0,13	1,7

Опытным путем трудно определить, какой азот удалялся при стирке: тот ли, который был в отбеленном миткале, или внесенный вместе с хитозаном.

Мы полагаем, что удалялся и тот и другой азот, и поэтому при выводе среднего процента хитозана, оставшегося на ткани, исходили из всего количества оставшегося азота.

На основании анализа табл. 8 можно сделать следующие выводы: количество аппрета на ткани, обработанной хитозаном в результате четырех стирок на теплом мыле и одной стирки на горячем мыле, уменьшилось незначительно. Это подтверждается и исследованием товара наощупь. Поэтому хитозан можно отнести к числу веществ, образующих на хлопчатобумажной ткани относительно несмываемые аппреты.

Наименование образца и вида обработки	Прочность на разрыв (в г)			Потеря крепости в %			
	инсоли- рованный	после инсоляции в течение			после инсоляции в течение		
		1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	2 мес.	3 мес.
Лионез отбеленный*	434,5	353,6	274,2	191,9	23,3	37,0	55,7
Лионез апретированный:							
2% хитозана	407,2	330,2	281,3	233,1	27,0	31,0	42,8
хитозаном с CuSO_4	375,6	316,7	279,5	234,6	15,7	25,5	37,4

* Инсолирован в апреле, мае и июне 1940 г.

Влияние инсоляции

Эта часть работы была посвящена проверке защитных свойств хитозана в отношении разрушения ткани (лионеза) в результате длительной инсоляции. Опыты проводились по указанным выше методам и результаты их приведены в табл. 9.

Из этой таблицы и рис. 3 видно, что при испытании ткани, апретированной хитозаном, и, в особенности, хитозаном с медным купоросом, замещающим ультрамарин, получились положительные результаты в отношении уменьшения падения крепости ткани в результате длительной инсоляции. Это имеет довольно важное значение в смысле удлинения срока службы изделий, изготовленных из бельевых тканей.

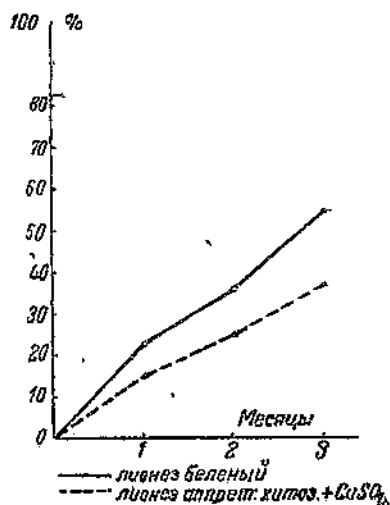


Рис. 3.

Использование хитозана в качестве загустителя печатных красок и шликты

Опыты по применению хитозана в качестве загустителя краски при печатании холодными красителями дали вполне удовлетворительные результаты. При печатании краской, изготовленной на загустителе из хитозана, получилась яркая и сочная расцветка ткани. Таким образом, этими опытами доказана принципиальная возможность применения хитозана при печатании с кислыми загустками. Конечно, работу в этом направлении необходимо продолжить.

Хитозан можно также применить при шлихтовании основ, и это должно дать очень интересные результаты. Мы не проводили работ в этом направлении, но их безусловно необходимо провести после уточнения экономической стороны дела.

Выводы

На основании всего сказанного выше результаты проведенной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработан метод применения нового аппретирующего материала — хитозана для обработки хлопчатобумажных тканей, что дает возможность заменить им пищевые продукты (крахмал) в обычно применяемом рецепте аппрета.

2. Разработаны методы определения количества нового (хитозанового) аппрета, поглощаемого тканью.

3. Доказано, что: а) новый аппрет является относительно несмываемым и при пользовании им получается лучшая добротность ткани наощупь; б) белизна ткани понижается лишь незначительно, и поэтому он вполне пригоден для аппретирования бельевых тканей; в) крепость тканей, аппретированных хитозаном, а также хитозаном с медным купоросом и подвергавшихся длительной инсоляции, значительно увеличивается, что указывает на антикоррозийные свойства нового аппрета.

4. Установлена возможность применения нового материала — хитозана в качестве загустителя красителей при печати на тканях и при других процессах текстильного производства.

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА И ПОГОДЫ НА КРАСИТЕЛИ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОКРАШЕННЫЕ ТКАНИ

Рассмотренные выше явления разрушения неокрашенных хлопчатобумажных тканей под действием света и погоды довольно сложны, но все же они относительно просты по сравнению с явлениями, происходящими в окрашенных, а также окрашенных и затем аппретированных тканях.

Неблагоприятное действие света и погоды на окрашенную хлопчатобумажную ткань проявляется в двух направлениях: во-первых, под влиянием атмосферных условий повреждается целлюлоза, а во-вторых, выцветает нанесенный на ткань краситель.

Характер вспомогательных материалов и красителей, нанесенных на ткань, играет весьма существенную роль в процессе разрушения целлюлозы. Под действием световой энергии на целлюлозу ткани и краситель возбуждаются молекулы их, что способствует протеканию химических реакций, приводящих в итоге к частичному разрушению и целлюлозы и нанесенного на нее красителя.

Процессы разрушения ткани и красителя могут протекать различным образом: 1) одновременно, 2) так, что краситель разрушается быстрее, чем целлюлоза, и 3) так, что целлюлоза разрушается быстрее, чем краситель. Направление этих процессов и их интенсивность зависит от энергии источника света и от характера инсолируемых веществ.

Если энергия света недостаточна для того, чтобы привести молекулы облучаемого вещества в возбужденное состояние, то процесс разрушения не наступает. Однако если эта энергия превышает энергию связи облучаемого вещества, то возникает ряд химических реакций, приводящих к полному или частичному разрушению вещества. Если этим веществом был краситель, то его разрушение сопровождается выцветанием, если же это была целлюлоза, то в итоге ее разрушения получается ослабление ткани. Если энергия связи целлюлозы и нанесенного на нее красителя приблизительно одинаковы, то поглощенная световая энергия одной и той же силы будет разрушать и краситель и целлюлозу.

Однако если краситель малопробный, то уже после непродолжительного действия света его молекула разрушается (он обес-

цветивается). Целлюлоза же при этом не изменяется, и только после того как закончится реакция красителя, световая энергия начинает непосредственно действовать на целлюлозу и разрушать ее. Примером таких реакций может служить прямое крашение, при котором наблюдается быстрое выцветание красителя при относительно незначительном падении крепости окрашенной ткани по сравнению с неокрашенной. Обратная картина наблюдается в отношении некоторых кубовых красителей: они отличаются сложностью молекулы и инертностью (малой реакционной способностью), а следовательно, и высокой устойчивостью против действия не только химических реагентов, но и света. Для разрушения кубового красителя требуется значительно больше световой энергии, чем для разрушения целлюлозы. Кубовые красители, нанесенные на ткань, при инсоляции долго не выцветают, целлюлоза за такой же отрезок времени значительно разрушается и, крепость ткани понижается на значительную величину.

Здесь необходимо подчеркнуть, что мы считаем неправильным мнение, будто плохая устойчивость красителя к действию света имеет что-либо общее со свойством его разрушать волокно, как это может показаться с первого взгляда; с другой стороны, неправильно предположение, будто хорошая устойчивость красителя к действию света в какой-либо мере обуславливает безвредность красителя по отношению к волокну.

Вспомогательные материалы и краситель могут выступать по отношению к процессу разрушения целлюлозы под влиянием света и погоды, как 1) катализаторы этого процесса, 2) стабилизаторы его и 3) как нейтральные вещества.

При этом действие веществ, ускоряющих или тормозящих процесс разрушения целлюлозы, основывается на том, что они образуют с промежуточными продуктами распада целлюлозы такие соединения, которые, соответственно их свойствам, могут усилить или затормозить указанный процесс.

В присутствии катализаторов образуются промежуточные продукты — сильные окислители («перекисиды»), которые действуют как передатчики кислорода, ускоряющие процесс окисления целлюлозы, красителей или вспомогательных материалов. Стабилизаторы вступают в реакцию с промежуточными продуктами окисления инсолируемого материала, причем образуются трудноокисляемые неактивные соединения, обладающие защитным действием в отношении целлюлозы.

Из неорганических веществ в качестве катализаторов применяются соли урана, титана, вольфрама, марганца и других металлов с легко меняющейся валентностью, являющиеся хорошими передатчиками кислорода.

Существующее мнение, будто окисные соли железа обладают каталитическим действием, нашими работами не подтвердилось. Так, например, крепость необработанной ткани после 3-месячной инсоляции понизилась на 52%, а той же ткани, обработанной уксуснокислым железом, — на 41%.

Из органических веществ каталитическими свойствами обладают дубильные вещества, продукты разрушения которых легко отдают кислород и таким образом выполняют роль передатчиков кислорода. Многие кубовые, антрахиноновые красители и нерастворимые азокрасители являются активными катализаторами процесса разрушения целлюлозы. На них мы остановимся особо.

Жиры и масла, наносимые с аппретом, легко окисляются, вследствие чего ускоряется процесс разрушения целлюлозы. Мыло и ализариновое масло также относятся к группе катализаторов.

Свойствами стабилизаторов процесса разрушения целлюлозы из неорганических веществ обладают соли меди, хрома и гексаметафосфата (калгон), которые связываются с красителем на ткани, благодаря чему увеличивается ее устойчивость к действию света и погоды. Из органических веществ к этой группе относятся карбоамидные смолы, уротропин, хитозан и препарат ДЦУ. Из красителей — субстантивные и большое количество сернистых.

Прочность окраски и, следовательно, устойчивость красителя к воздействию света и погоды имеют большое значение в текстильной промышленности. Влияние света и погоды в этом случае выражается в том, что краситель, нанесенный на ткань, в большей или меньшей степени разрушается под действием их. Фотохимическая реакция выцветания различных красителей весьма мало изучалась, и поэтому сущность процесса выцветания еще недостаточно выяснена. В современной фотохимии процесс выцветания, как и всякий другой фотохимический процесс, объясняется колебаниями электронов молекулы красителя, резонирующих на действие светового луча. В начале процесса выцветания электроны находятся в состоянии равновесия, но под влиянием света начинают усиленно колебаться, при этом электрон может вырваться из молекулы. В таком случае молекула красителя распадается с образованием ионов. В комплексе молекул, из которых состоит данное вещество, явления эти ослабляются соударениями отдельных молекул. В результате этих соударений колебания электрона и падающего света могут не соответствовать друг другу по фазе, и в этом случае при возможности распада каждой отдельной молекулы их комплекс не будет разрушен мгновенно. Распадаются лишь те молекулы, на которые свет воздействовал в условиях, наиболее способствующих их разрушению.

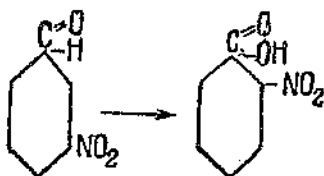
Удаление электронов из молекулы и образование ионов нужно считать первой стадией фотохимического процесса, за которой следуют химические реакции между ионами.

Процесс выцветания красителя (связанный с воздействием кислорода, озона, паров воды и других составных частей воздуха), т. е. фотохимического изменения красителя, связанного с исчезновением его цветности, может протекать различно — в зависимости от свойств нанесенных на ткань компонентов, с которыми может реагировать этот краситель.

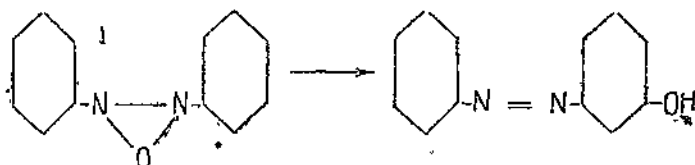
В настоящее время еще не установлено окончательно, каким характером обладает процесс выцветания красителей, т. е. отно-

сится ли он к реакциям окисления или восстановления. Фогель⁸¹, основываясь на ускорении выцветания эритрозина под действием гидроксиламина, рассматривает процесс выцветания как восстановление. В противоположность ему Гросс⁸² путем опытов по выцветанию красителей той же группы в запаянных ампулах показал, что при их выцветании (в водных растворах) расходуется кислород, и следовательно происходит реакция окисления.

Когель⁸³ полагает, что восстановительные явления при выцветании не являются общими для всех красителей. При выцветании нитрокрасителей происходит восстановление их с одновременным перемещением боковых групп, главным образом в ортоположение. Так, метанитробензальдегид переходит в ортонитробензойную кислоту:



Азоокисоединение переходит в ортооксиазосоединение



Многочисленными опытами Гебгарда⁸⁴, проведенными с красителями разных классов, установлено, что выцветание красителей представляет реакцию окисления, сопряженную с гидролизом, причем происходят следующие два процесса: 1) реакция между водой и кислородом с образованием ионов перекиси водорода и 2) реакция между красителем и перекисью водорода.

Путем специальных реакций Гебгарду удалось доказать образование перекисного соединения в первой стадии процесса выцветания и даже выделить это соединение. Таким образом, окислительная теория получила экспериментальное подтверждение.

На основании результатов этой и ряда других работ установлено следующее:

1. Выцветание является не непосредственным результатом воздействия света на изолированную молекулу красителя, а следствием сложных процессов, происходящих между активизированными под действием света молекулами красителя и компонентами окружающей среды.

2. Выцветание большинства красителей представляет собой реакцию окисления, сопряженную с гидролизом. Исключение составляют нитрокрасители, при выцветании которых образуются продукты восстановления.

3. В выцветании красителя главную роль играет его структура. Замкнутая, циклическая молекула красителя и глубокое комплексобразование с окрашиваемым материалом или металлом обуславливают светопрочность окраски.

4. При освещении красителей различными лучами фотохимически активными оказываются лучи, поглощающиеся данным красителем.

5. При нагревании некоторых красителей (инфракрасное излучение) происходит разложение их, аналогичное выцветанию красителей под действием лучей, видимой и ультрафиолетовой части спектра.

6. До настоящего времени удалось выделить продукты выцветания лишь некоторых нитрокрасителей. Продукты выцветания азокрасителей не найдены, и таким образом реакция выцветания этой группы красителей остается неизвестной.

Таким образом, процесс выцветания окрашенных тканей под действием света, точно так же как и процесс разрушения целлюлозы, отличается большой сложностью и относится к области фотохимических реакций, изученных в настоящее время еще весьма недостаточно. Оба эти вида разрушения являются результатом не только воздействия света, но и ряда сложных процессов, происходящих под действием световой энергии, в присутствии составных частей воздуха и различных веществ, наносимых на ткань во время крашения и аппретирования.

Единых рецептов радикального разрешения проблемы повышения устойчивости окрасок к различным воздействиям и светостойкости хлопчатобумажной ткани нет. Очевидно, эти рецепты должны быть различными для разных групп красителей и окрашенных тканей. Однако несомненно, что как понижение светостойкости ткани, так и выцветание красителей являются следствием одних и тех же причин, и поэтому методы борьбы с ними должны разрабатываться одновременно.

Современные методы повышения прочности окрасок таковы, что при пользовании ими вопрос об устойчивости ткани к воздействию света и погоды остается нерешенным. Мы же в дальнейшем уделяем главное внимание изучению влияния красителей различных классов именно на изменение крепости хлопчатобумажной ткани под действием света и погоды.

ВЛИЯНИЕ СЕТОПОГОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ, ОКРАШЕННОЙ ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Субстантивные, или прямые, красители представляют собой производные продукты диаминов бензольного и нафталинового ряда. По своему строению это — тетразокрасители, производные бензидина, толуидина и дианилидина. Они обладают свойством ок-

рашивать хлопчатобумажную ткань непосредственно, без какой-либо предварительной подготовки.

Этот класс красителей имеет большую гамму разнообразных цветов. Благодаря простоте процесса крашения и сравнительно недорогой цене субстантивные красители раньше широко применялись. Но в последнее время этот вид крашения почти потерял промышленное значение вследствие недостаточной устойчивости получающихся окрасок к действию стирки и света.

Однако, по нашему мнению, он снова должен найти широкое применение в связи с выпуском красочными заводами, во-первых, стильбеновых красителей, среди которых есть и субстантивные, отличающиеся устойчивостью к действию хлора, и, во-вторых, производных цианура, называемых «хлорантинами», обладающих хорошей светостойкостью. Учитывая это, а также наличие многочисленных работ, посвященных вопросам повышения устойчивости субстантивных окрасок к воздействию различных факторов, и то, что ряд субстантивных красителей в слабых концентрациях по устойчивости к воздействию света не уступает кубовым, мы провели исследование этого вида крашения.

Выше уже указывалось, что многие субстантивные красители обладают недостаточной устойчивостью к действию света, но ведь светостойкость самого волокна имеет гораздо большее значение, чем светопрочность красителей.

Из предыдущих глав настоящей работы, а также работ некоторых других исследователей следует, что прочность хлопчатобумажных тканей, постоянно подвергающихся сильному воздействию солнечного света и особенно погоды, понижается в течение сравнительно непродолжительного срока. Если такая ткань дополнительно подвергается стирке, то разрушение ее протекает еще интенсивнее.

Мы уже говорили, что причиной падения крепости ткани под действием светопогоды является фотохимическая реакция окисления целлюлозы в оксиделлюлозу с выделением углекислоты. Эта реакция происходит в результате влияния лучистой энергии спектра при любой длине волны воздействующего света, но интенсивнее разрушение протекает под влиянием коротковолновых лучей.

Целлюлоза воспринимает световую энергию в виде световых квант (фетонов), причем эта энергия возбуждает молекулы целлюлозы и нанесенного на нее красителя. Это является главной причиной всех дальнейших химических реакций, в результате которых происходит падение крепости ткани и выцветание окрасок.

В этом разделе книги мы ознакомимся с нашими работами по определению степени разрушающего действия светопогоды на хлопчатобумажную ткань, окрашенную прямыми красителями, в разработкой таких упрочняющих обработок, которые повышают устойчивость ткани к выцветанию и воздействиям различных факторов при одновременном понижении падения крепости ткани.

При проведении этого исследования мы воспользовались обычно применяемыми на фабриках рецептами прямых красителей, чтобы

Крашение проводилось в течение 45 мин., температура 90°.

7. Образец окрашен по тому же рецепту, что и № 6. Затем устойчивость окраски к воздействию мокрых обработок и мыла была повышена применением конденсата по рецепту (в кг):

Дициандиамина	75
Формалина 88%-ного	94

В качестве катализатора был применен CaCl_2 .

Этот состав нагревался острым паром при температуре 50° до того момента, пока масса не загустевала. Для обработки ткани пользовались 10%-ным раствором этого конденсата в муравьиной кислоте. Пропитанную конденсатом ткань высушивали на барабанах.

№ 8. Беленая бязь пропитана 10%-ным раствором конденсата и высушена.

№ 9. Беленая бязь окрашена на джигере при шести проходах и двух промывках по следующему рецепту (в г):

Диазосинего К	2500
Диазочерного ВХ	450
Na_2CO_3	200

№ 10. Образец окрашен по тому же рецепту, что и № 9, но затем окраска упрочнена диазотированием и применением сочетания с β -нафтолом по следующему рецепту (в г):

NaNO_2	1800
$\text{HCl } 8^\circ\text{Be}$	4000
β -нафтола	1500
$\text{NaOH } 45^\circ\text{Be}$	1500

На 300 л ванны

Вес партии товара — 200 кг.

№ 11. Образец окрашен по рецепту (в г):

Прямого коричневого К	1000
Na_2CO_3	200

На 150 л ванны

Крашение в шесть проходов с двумя промывками. Вес партии товара — 53,3 кг.

№ 12. Образец окрашен по тому же рецепту, что и № 11, но затем упрочнен для повышения устойчивости красителя и ткани к действию светопогоды по следующему рецепту (в г):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1500
$\text{CH}_3\text{COOH } 6^\circ\text{Be}$	450

На 150 л ванны

Вес партии товара — 53,3 кг. Дано четыре прохода на джигере при температуре 95° и два прохода для промывки на холодной воде.

№ 13. Образец окрашен по рецепту (в г):

Анилкоричневого М	1500
Диазосинего К	1500
Na_2CO_3	200

На 150 л ванны

Дано шесть проходов на джигере и два прохода для промывки.
№ 14. Образец окрашен по тому же рецепту, что и № 13, но за тем окраска упрочнена диазотированием и применением сочетания с β -нафтолом по рецепту, указанному для образца № 10.

№ 15. Образец окрашен в лабораторных условиях по следующему рецепту (в г):

Хризофенина	3,2
H_2O	4800
$NaCl$	72
Na_2CO_3	6

Вес ткани — 160 г. Модуль ванны 1 : 30. Температура в начале крашения $30-40^\circ$, в конце — $60-70^\circ$. Крашение производилось в течение 15 мин., после чего добавлялся электролит и обработка продолжалась еще 30 мин.

Все изготовленные таким образом образцы ткани, после отбора исходных проб были подвергнуты длительной инсоляции.

Для этого образцы размером 1,5 м каждый были подвергнуты действию солнца с 2 июня по 2 сентября 1939 г., под углом 45° к горизонту обращенными к югу. Инсоляция проводилась в сухую жаркую погоду почти при полном отсутствии дождя в течение всего периода испытания.

Неблагоприятным фактором, мешающим нормальной инсоляции ткани, было влияние городских газов. Инсоляция производилась в течение 3 мес. с отбором проб после каждого месяца.

Испытания образцов ткани на крепость

О крепости ткани обычно судят по данным динамометрических испытаний, а о прочности образцов и носкости — по данным истирания.

Мы для суждения о степени понижения крепости окрашенной ткани вследствие инсоляции определяли следующие величины, пользуясь динамометрическим методом испытания:

1) потерю крепости ткани в процессе крашения — выраженное в процентах отношение крепости окрашенного образца до инсоляции к крепости неинсолированного отбеленного образца;

2) потерю крепости окрашенной ткани в результате инсоляции — выраженное в процентах соотношение крепости окрашенного образца до инсоляции к крепости его после нее;

3) относительное довышение крепости окрашенных образцов — выраженное в процентах отношение крепости окрашенного образца после инсоляции к крепости такого же неокрашенного образца.

При прочих методах испытания степень потери крепости ткани (потенциальной носкости) выражалась в виде показателей вязкости, а также медных и иодных чисел.

Результаты указанных испытаний приведены в табл. 10 и диаграммах рис. 4, 5 и 6.

Из табл. 10 следует.

№ образцов	Вид обработки	Остаточная прочность образцов после обработки (в %)	Прочность на разрыв (в г) Среднее из 100 определений по основе и утку			Потеря (в %)		
			неинсолированная	после инсоляции в течение			после в те	
				1 мес.	2 мес.	3 мес.	1 мес.	
1	Белая бязь	—	342	250	196	192	27,0	
2	То же, окрашенная прямым диазочерным ВХ	90	307	285	265	184	7,2	
3	То же, упрочненная диазотированием и применением сочетания с азотолом А	88,4	302,5	252	187	161	16,7	
4	Окрашенная прямым диазосиним К	89,4	306	285	222	153	6,9	
5	То же, упрочненная диазотированием и применением сочетания с азотолом А	83,1	285,5	256	236	165	10,7	
6	Окрашенная прямым коричневым, прямым зеленым и хризофенином	90,6	310	290	219	151	6,5	
7	То же, и упрочненная конденсатом .	87,7	300	276,5	220	186	7,9	
8	Пропитанная конденсатом	88,8	304	278	214	192	8,6	
9	Окрашенная диазосиним К и диазочерным ВХ	94,1	322	254	185	167	21,2	
10	То же, упрочненная диазотированием и применением сочетания с β-нафтолом	97,3	333	248	—	171	28,5	
11	Окрашенная прямым коричневым К	91,8	314	301	237	235	4,2	
12	То же, упрочненная медным купоросом	93,5	320	308	296	278	4,8	
13	Окрашенная анилкофейным М и диазосиним К	94,3	330	285	265	153	13,6	
14	То же, упрочненная диазотированием и сочетанием с β-нафтолом . . .	—	350	234	194	147	33,2	
15	Окрашенная хризофенином	91,8	314	301	—	203	4,2	

Примечание. Вязкость, медные и iodные числа пересчитаны на воз-

ри крепости		Вязкость (в сантипуазах)					Иодные числа в мл 0,1 N раствора иода на 1 г ткани			Медные числа (в г меди на 100 г ткани)			
инсоляци- чение		неинсо- ли- рованная	после инсоля- ции в течение			неинсо- ли- рованная	после инсоля- ции в течение			неинсо- ли- рованная	после инсоля- ции в течение		
2 мес.	2 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.
42,7	43,9	467,5	14,9	8,2	6,5	0,36	5,28	7,10	9,03	0,03	1,506	3,103	3,694
13,7	40,0	226,7	20,1	11,1	9,2	0,87	4,92	7,23	9,02	0,049	1,009	2,379	3,348
38,2	46,8	126,5	11,4	8,17	6,3	1,18	6,16	7,59	10,1	0,051	1,228	2,737	3,850
27,4	50,0	256,9	22,6	10,1	8,2	0,66	4,80	6,22	8,76	0,059	0,708	2,034	2,774
17,7	42,3	229,1	16,98	9,7	7,8	0,74	5,17	7,4	9,07	0,031	0,923	2,352	3,003
29,4	51,3	289,7	20,0	12,9	8,6	1,20	5,02	8,20	9,10	0,031	0,571	1,732	2,619
26,7	38,0	251,9	22,7	13,4	10,3	1,24	4,72	7,57	8,54	0,070	0,409	1,194	1,678
29,7	36,9	238	9,7	8,0	6,7	1,30	7,08	8,25	8,90	0,061	0,833	2,525	2,954
42,6	48,2	466,0	27,6	12,4	9,8	0,31	3,79	4,35	7,65	0,031	0,757	1,459	2,419
—	48,7	326,4	25,95	—	11,8	0,34	4,36	—	8,45	0,027	0,854	—	3,143
24,6	26,2	458,0	37,2	17,5	13,7	0,62	4,29	5,94	7,05	0,030	0,846	2,079	2,136
7,5	13,0	405,0	18,4	14,3	12,9	0,64	4,20	5,60	6,30	0,032	0,741	1,679	1,717
19,7	53,6	396,0	25,6	15,3	9,6	0,60	5,89	6,39	7,13	0,030	1,081	2,182	2,597
44,6	58,0	352,5	16,7	9,7	8,3	0,46	5,61	7,41	8,38	0,052	1,417	2,457	2,942
—	35,4	449,0	26,8	—	8,5	0,39	3,54	—	6,50	0,031	0,820	—	2,746

душносухую ткань.

1. Беленая бязь под действием светопогоды особенно интенсивно разрушается в течение первого и второго месяцев инсоляции, после чего разрушение продолжается, но уже менее интенсивно. После трех месяцев инсоляции крепость образца ткани, согласно данным динамометрического испытания, понижается на 43,9%. Это подтверждается как соответственным понижением чисел вязкости, так и нарастанием иодных и медных чисел.

2. Бязь, окрашенная красителем диазочерным ВХ, теряет 10% своей первоначальной крепости в самом процессе крашения. Это вполне согласуется с результатами, полученными при пользовании

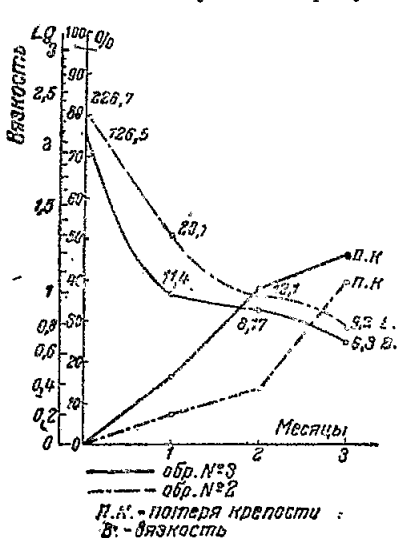


Рис. 4.

Крепость окрашенной неинсолированной ткани снижается в результате самого процесса диазотирования и обработки сочетанием, содержащим азотол А. Но, кроме того, наблюдается более резкое снижение крепости такого образца в результате инсоляции, нежели образца, не подвергнувшегося упрочняющим обработкам. Большее падение крепости упрочненного образца по сравнению с неупрочненным наглядно показано на рис. 4.

Как видно из этой диаграммы, после 3-месячной инсоляции степень разрушения упрочненного образца по всем показателям больше, чем у отбеленного. Следовательно, после 3-месячной инсоляции упрочняющая обработка уничтожает защитное действие красителя.

4. В отношении образцов № 4 и 5, окрашенных прямым диазосиним К, можно сделать вывод, аналогичный предыдущему. Правда, в данном случае в результате упрочнения диазотированием получилась большая потеря крепости, чем у предыдущего образца, а именно 16,9%, по сравнению с отбеленным, неинсолированным образцом.

В течение первого и второго месяцев инсоляции наблюдается замедленное падение крепости ткани у образцов № 4—5 по сравнению с отбеленным образцом. В течение третьего месяца инсоляции происходит сильное разрушение ткани, но оно все же бывает ниже, чем разрушение отбеленной ткани, о чем убедительно свидетельствуют показатели вязкости, иодных и медных чисел.

В отношении упрочнения окраски ткани диазотированием и применением сочетания, содержащего азотол, результаты получились те же, что и для образца № 3, т. е. в этом случае повысились падение крепости ткани вследствие инсоляции.

5. Испытания образца № 6, окрашенного в цвет «каштан» по рецепту смеси прямых красителей, показали лучшую способность его противостоять разрушающему действию светопогоды по сравнению с отбеленным образцом, хотя защитные свойства этого вида крашения оказались незначительными. Эти свойства подтверждаются данными всех испытаний, кроме величины падения крепости на разрыв после 3 мес. инсоляции. Эта величина находится в явном противоречии со всеми другими, что объясняется, вероятно, ошибкой опыта.

6. Образец № 7 окрашен так же, как и предыдущий, но затем устойчивость окраски его к воздействию мокрых обра-

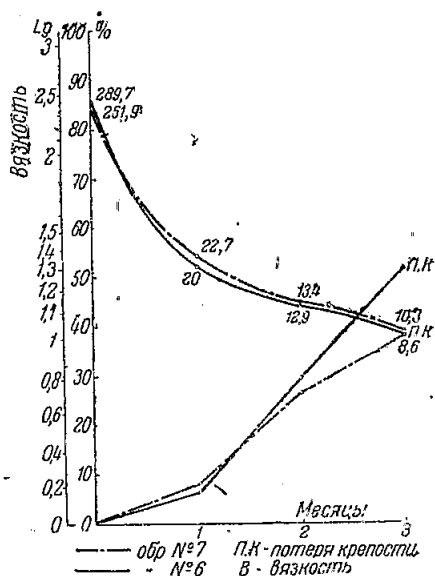


Рис. 5.

боток была повышена путем обработки конденсатом дициандиамина и формалина по рецепту, применяемому на 1-й Ситценабивной фабрике. Эта обработка оказывает более сильное стабилизирующее действие в отношении влияния атмосферных условий, чем неупрочненная окраска. Падение крепости ткани в этом случае оказалось не выше, чем при упрочнении окраски диазотированием.

Таким образом, можно считать установленным, что обработка ткани конденсатом в комбинации с прямыми красителями дает благоприятные результаты, защищая ткань от разрушающего действия светопогоды. Это наглядно видно на рис. 5.

7. Испытания образца № 8, пропитанного по предыдущему рецепту конденсатом из дициандиамина и формалина, еще раз подтверждают положительное действие обработки хлопчатобумажной ткани конденсатом на устойчивость этой ткани при инсоляции.

8. Образец № 9 был окрашен по рецепту смеси прямых красителей: диазосинего К и диазочерного ВХ. Действие этих красителей

уже было выяснено на примере образцов № 4 и 2, причем оказалось, что они обладают защитными свойствами, хотя и в незначительной степени. В смеси эти защитные свойства оказались гораздо меньше, из чего следует, что указанные красители, применяемые в отдельности, дают лучшие результаты.

Образец № 10 был окрашен по такому же смесовому рецепту, как и образец № 9, после чего окраска его была упрочнена путем диазотирования и применения сочетания, содержащего β-нафтол. При этом, как уже указано, крепость ткани снизилась при инсоляции.

Снижение светостойкости ткани после указанного упрочнения выкраски к действию мокрых обработок объясняется, повидимому, связыванием аминогрупп в молекуле красителя при диазотировании.

9. Исследования образца № 13 показали, что обработка тканей прямым диазосиним К в смеси с прямым коричневым оказывает на ткань более благоприятное влияние в смысле защиты ее от действия светопогоды, нежели обработка ткани одним только диазосиним К или в смеси его с диазочерным ВХ. Упрочнение окрасок диазотированием в этом случае дает отрицательные результаты.

10. Образец № 11, окрашенный прямым коричневым К, показал при испытании наилучшую светостойкость при инсоляции: снижения крепости ткани в течение первых полутора месяцев почти не наблюдалось. Даже после 3 мес. инсоля-

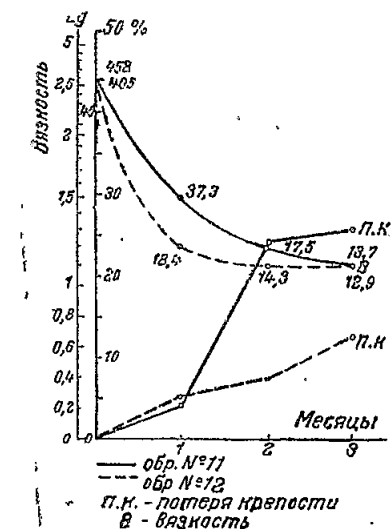


Рис. 6.

ции потеря крепости этого образца составляла только 26,2%, в то время как отбеленная ткань за тоже время потеряла 43% крепости. Хорошие результаты также дали испытания по методам определения вязкости, медных и иодных чисел. Такая высокая светостойкость ткани объясняется (по данным работы Кунца) большим количеством аминогрупп и оксигрупп в молекуле красителя анила коричневого К.

Испытания образца № 12 по динамометрическому методу, а также путем определения медных и иодных чисел показали, что этот краситель, упрочненный на ткани медным купоросом, оказывает еще лучшее стабилизирующее действие на ткань, чем краситель без упрочняющей обработки.

При испытании этого образца по методу определения вязкости показатели светостойкости получились несколько более низкие. Это объясняется влиянием на швейцеров реактив образовавшегося комплекса меди с красителем или избытка свободной меди. Отлич-

ное антикоррозийное действие этого красителя наглядно видно из рис. 6.

11. Образец № 15 в отличие от остальных был окрашен хризофенином в лабораторных условиях. Испытания его представляют особый интерес в связи с указанием ряда авторов на то, что желтые красители (в особенности кубовые) больше, чем другие, способствуют разрушению ткани под действием инсоляции.

Мы поставили себе задачей выяснить, как влияет на светостойкость хлопчатобумажной ткани обработка ее прямым красителем. В результате проведенного исследования оказалось, что образец, окрашенный хризофенином, хорошо противостоит действию света и погоды. Это доказывает, что главной причиной изменения крепости окрашенной ткани под действием инсоляции является не цвет окраски ткани, а химическое строение (структура) молекулы красителя.

Следующим этапом нашей работы было более детальное исследование упрочняющих обработок. При этом наряду с определением способов повышения устойчивости окрасок прямыми красителями к выцветанию, действию мокрых обработок и другим факторам исследовалась и светостойкость самой ткани.

Все имеющиеся виды упрочнений окрасок, произведенных различными красителями, можно разбить на две группы в отношении закрепляемого красителя:

1) упрочнители, вступающие в химическую реакцию с красителем, и

2) упрочнители, механически откладывающиеся на окрашенной поверхности целлюлозы.

Один и тот же реагент, применяемый в качестве упрочнителя, может быть отнесен и к первой группе и ко второй, в зависимости от того, каким характером обладает краситель.

Соли металлов с прямыми салициловыми красителями дают соли красочных кислот не растворимые в воде, но легко гидролизующиеся под влиянием слабых щелочных растворов. Нагревание полученных осадков паром при температуре 100° и выше приводит к образованию лаков вследствие реакции красителя с окислом металла, что подтверждается устойчивостью полученной окраски к различным реагентам. При образовании комплексных соединений металл участвует в замыкании кольца из азо- и орто-оксигруппы. В качестве «металлических» солей применяются соли меди, хрома, алюминия, магния и никеля.

Для получения большего эффекта иногда применяется запаривание. При обработке солями хрома, алюминия и магния увеличивается прочность окрасок к действию мыла и при обработке солями меди — к свету.

Из органических препаратов свойством упрочнять окраску прямыми красителями за счет протекающей химической реакции обладают следующие:

а) Ф о р м а л и н. При обработке им окрашенной ткани на поверхности ее образуются продукты конденсации с высоким моле-

кулярным весом, обладающие меньшей растворимостью, чем исходный краситель. Благодаря этому при обработке формалином увеличивается устойчивость окрасок к действию воды, мыла и пота.

б) Солидоген. Это продукт конденсации орто- и пара-толуидинов с формалином. Упрочнение окрасок при обработке солидогеном происходит за счет замещения водорода аминогрупп красителя остатком.



Устойчивость окрасок, обработанных солидогеном, к действию кислот и мыла иногда при этом повышается на 1—2 балла. Светопрочность их снижается.

в) В результате сочетания диазотированных ароматических оснований с молекулой субстантивного красителя она укрупняется и делается соответственно более устойчивой к действию мокрых обработок. Применение диазотированных красителей в сочетании с β -нафтолом приводит к тем же результатам. Прочность ткани в результате подобных обработок понижается.

г) Высокомолекулярные соединения: сапонины, фиксанолы и др., являющиеся солями органических оснований, образуют с натриевыми солями сульфокислот красителя нерастворимые сложные соли красителя и органического основания, которые недостаточно устойчивы к действию кислот и щелочей.

д) Хитозан закрепляется на ткани механически. При растворении его в органических кислотах образуются вязкие растворы. После нанесения их на ткань и удаленная растворителя остаются малорастворимые пленки, устойчивые к щелочным обработкам. Устойчивость окрасок к мыльным обработкам повышается на 1—2 балла.

е) Конденсаты—продукты конденсации мочевины, тиомочевины и формальдегида—подобно хитозану образуют на ткани малорастворимые пленки, повышающие устойчивость окраски к действию щелочных обработок.

ж) Препарат ДЦУ образуется в результате конденсации дигидрандиаминина с формальдегидом и последующей обработки полученного вещества уксусной кислотой. По внешнему виду это густая, почти бесцветная паточкообразная клейкая масса. При нанесении на ткань образуются подобно хитозану и конденсатам малорастворимые пленки, повышающие устойчивость окраски к действию мыльных обработок и свету, причем одновременно увеличивается и светостойкость ткани. Однако в этом случае не исключена возможность химической реакции между кислотой красителя и ДЦУ.

Метод работы был следующий: образцы плащ-палатки стандарт 386, предварительно подготовленные по обычному фабрич-

2. Расшлихтовка — раствором диафарина концентрации 10 г/л при температуре 50—60° на расшлихтовочной аляржевой машине. Время нахождения ткани в растворе диафарина—17 сек. Продолжительность лежки после замочки в диафарине — 6 час.

3. Промывка на джигерах в шесть проходов: четыре прохода при 80° и два прохода на холодной воде.

4. Крашение в цвет хаки по приводимым ниже рецептам.

Для получения субстантивными красителями окраски цвета хаки мы использовали рецепты, применяемые на отделочной фабрике Егорьевского комбината.

В состав этих рецептов входили красители: прямой синий светопрочный, прямой коричневый К, прямой желтый ЗХ, прямой синий К.

Прямой желтый ЗХ, коричневый К и синий светопрочный в силу особенностей их структуры (наличие салициловой кислоты и Н-кислоты) могут образовывать лаки с солями хрома и меди. Прямой синий К под действием солей не упрочняется.

Ткань окрашивалась в цвет хаки при одних и тех же условиях по двум рецептам. Один из них содержал прямой синий светопрочный, а другой — прямой синий К. Эти рецепты следующие (в % от веса окрашиваемой ткани):

Рецепт № 1

Прямой желтый ЗХ (170%-ный)	1
Прямой синий К (50%-ный) паста	0,58
Прямой коричневый К (150%-ный)	0,084
Ализариновое масло (50%-ное)	0,58
Фосфорнокислый натрий	0,51

Рецепт № 2

Прямой синий светопрочный (125%-ный)	0,7
Прямой желтый ЗХ (170%-ный)	1,35
Прямой коричневый К (150%-ный)	0,3
Ализариновое масло (50%-ное)	0,58
Фосфорнокислый натрий	0,51

Указанные в рецептах красители и химматериалы (за исключением прямого желтого ЗХ) растворялись при кипячении в деревянном ушате в 15 л воды.

Прямой желтый ЗХ растворялся отдельно, вместе с фосфорнокислым натрием в 15 л воды.

Ванна джигера состояла из:

Воды	150 л
Кальцинированной соды	1 г
Поваренной соли	5 кг

Раствор красителя вливался на первом и втором проходах. Ткань обрабатывалась в красильном растворе при 70—80° в восемь проходов. Затем следовала промывка на холодной воде в два прохода. После крашения образцы вместе с партией товара, состоявшей из 12 кусков, подвергались упрочняющей обработке, отжима-

лись (на каландре) и сушились на сушильных барабанах. (110°, 1,3 атм).

Чтобы выяснить влияние каждого красителя, входящего в состав рецепта, на прочность окраски, образцы окрашивались каждым красителем в отдельности и затем подвергались тем же самым упрочняющим обработкам, что и образцы цвета хаки. Рецепты этих окрашивающих растворов следующие (на 135 кг ткани в процентах от веса окрашенной ткани):

Рецепт № 3

Прямого синего светопрочного (125%-ного) 0,7
Ализаринового масла (50%-ного) 0,58

Краситель растворялся одновременно с ализариновым маслом и полученный раствор вливался в ванну следующего состава:

Воды 150 л
Бикарбоната натрия 1,5 кг
Поваренной соли 5,0 „
Кальцинированной соды 0,7 „

Режим крашения тот же, что и по рецепту № 1, но температура поддерживалась в пределах 90—95°.

Рецепт № 4

Прямого желтого 3X (170%-ного) 1,35
Ализаринового масла (150%-ного) 0,58

Красильная ванна составлялась так же, как и для рецепта № 3. Режим — как указано к рецепту № 1.

Рецепт № 5

Прямого коричневого К (150%-ного) 0,3
Ализаринового масла 0,58

Красильная ванна составлялась так же, как для рецепта № 4. Режим как указано к рецепту № 1. Температура 80—90°.

Рецептура и режим упрочнений были следующие.

Упрочнение медными солями. 1 кг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 1,5 кг 30%-ной уксусной кислоты растворялись в 10 л горячей (90°) воды и полученный раствор вливался в джиггер, содержащий 150 л воды, нагретой до 80—90°. Ткань прогонялась на джиггере 6 раз в растворе соли меди и затем промывалась 4 раза: на двух свежих горячих водах при температуре 75—80° и на двух холодных. Промытая ткань отжималась на водяных каландрах и сушилась на сушильных барабанах.

Упрочнение смесью хромпика с медным купоросом

Хромпика натриевого 1,1 кг
Медного купороса 1,0 „
Уксусной кислоты (30%-ной) 1,5 „

Режим обработки такой же, как и в предыдущем случае.

Упрочнение окраски и ткани препаратом ДЦУ и медной солью

Препарата ДЦУ	50 г/л
Уксуснокислой меди	80 "

Пропитка на плюсовке, в лабораторных условиях (после отжима в ткани оставалось 100% раствора), затем ткань высушивалась.

Упрочнение препаратом ДЦУ

Препарата ДЦУ	7,5 кг
Воды	150 л

Пропитка ткани в 4 прохода на джигере при 50°. Отжим на каландре до 85% содержания влаги. Сушка при 110°.

Упрочнение препаратом ДЦУ с запариванием

Ткань, упрочненная солями меди и меди с хромом, замачивалась на горячей воде и подвергалась запариванию в течение 1 часа в герметически закрытой запарке. Затем она обрабатывалась препаратом ДЦУ концентрации 37 г/л при 50° и плюсовалась два раза (после отжима в ткани оставалось 110—120% влаги).

Упрочнение тиомочевинно-формальдегидной смолой

Тиомочевины	0,7 кг
Формалина (30%-ного)	2 л
Буры	5,5 г
Сервокислого аммония 245 г на	35 л воды

Смола готовилась следующим образом. К 2 л 30%-ного формалина нейтрализованного с пробой на фезолфталеин при 45° добавлялась бура и постепенно всыпалась тиомочевина. Полученная смесь нагревалась острым паром при 60° в течение 15 мин. Затем раствор охлаждался до 20°, разбавлялся водой до 35 л и к нему добавлялся сервокислый аммоний.

Ткань пропитывалась приготовленным конденсатом на джигере в два прохода, отжималась до 85% содержания влаги и сушилась на сушильных барабанах в два приема: первый раз при температуре поверхности барабана в 110° и второй при температуре 119°, каждый раз в течение 3 мин.

Предполагалось, что смола при повышенной температуре переходит в нерастворимое состояние. После сушки ткань обрабатывалась 3%-ным раствором уксусной кислоты в два прохода на джигере), промывалась теплой водой и сушилась.

Упрочнение тиомочевинной и мочевино-формальдегидной смолой

Мочевины	0,6 кг
Тиомочевины	0,76 "
Формалина (30%-ного)	0,40 "
Буры	10 г
Сервокислого аммония	47 "

Способ приготовления смолы и технологическая обработка ткани те же, что и для тиомочевинно-формальдегидной смолы. Сушка второй раз производится при 130° в течение 5 мин.

Упрочнение хитозаном

Хитозана	0,6 кг
Уксусной кислоты (30%-ной)	30 л
Воды	до 150 „

Ткань пропитывалась этим составом на джигере в два прохода, после чего отжималась на каландре до 85%-ного содержания влаги. Результаты испытания ткани, обработанной по указанным рецептам, приведены в табл. 12 (стр. 68—69).

Анализ этой таблицы приводит к следующим выводам.

1. Испытания окрасок компонентами смесового рецепта (образцы № 4, 10, 7) показали, что при всех прочих одинаковых показателях прочности окраски синий светопрочный, коричневый К и желтый ЗХ отличаются друг от друга лишь в отношении устойчивости к действию света и светопогоды, а именно:

	Устойчивость к свету и светопогоде	
Синий светопрочный	4	4
Коричневый К	2	3
Желтый ЗХ	3	3

Все они в одинаковой степени уменьшают процесс распада целлюлозы при длительной инсоляции.

2. Испытания окрасок индивидуальными красителями, упрочненных солями меди (и солями меди и хрома вместе, показали, что соли меди (образцы № 5, 8 и 11) повышают устойчивость ткани к действию мокрых обработок, света и светопогоды на 1—2 балла. Светоустойчивость синего светопрочного не изменяется в результате обработки ткани медью. Окраски, упрочненные солями меди, уменьшают процесс распада целлюлозы в большей степени, чем такие же окраски неупрочненные.

Упрочнение окрасок солями меди и хрома (образцы № 6, 9 и 12) не имеет преимуществ перед упрочнением солями меди в отсутствие солей хрома. Лишь при окраске синим светопрочным повышается устойчивость к действию трения на один балл. Окраска синим светопрочным и желтым ЗХ уменьшает процесс разрушения целлюлозы еще в большей степени, чем обработка солями меди. Это явление характерно и для коричневого К, но в меньшей степени, чем для синего светопрочного и желтого ЗХ.

3. Образцы, окрашенные в цвет хаки смесью красителей по рецепту № 1 (прямой желтый ЗХ, прямой синий К, прямой коричневый К) и по рецепту № 2 (прямой желтый ЗХ, прямой синий светопрочный, прямой коричневый К), отличаются друг от друга тем, что устойчивость окраски по рецепту № 2 к действию света на один балл и к действию светопогоды на два балла выше устой-

Результаты испытаний прочности ткани, окрашенной

Устойчивость ткани к действию	Х а р а к т е р и с т и к а													
	Суровый товар 1а	Расширенная ткань 2а	Хаки, ре- цепт № 1 без синего с/п *			Окрашен синим с/п			Окрашен коричне- вым К			Окрашен желтым ЗХ		
			без упроч- нения	Cu	Cu+Cr	б/у **	Cu	Cu+Cr	б/у	Cu	Cu+Cr	б/у	Cu	Cu+Cr
Пота			4/3	5/4	5/4	5/3	5/3	5/3	5/3	5/4	5/4	5/3	4/4	5/5
Теплого мыль- ного раство- ра			4/3	5/4	5/5	5/3	5/3	5/3	5/3	5/4	5/4	5/3	4/5	5/5
Мыла на кипу То же, с тре- ншем			3/1	4/2	4/3	4/2	4/2	4/2	4/2	5/3	5/3	4/2	4/3	4/4
Трения			4/2	4/2	4/3	4/2	4/3	5/2	4/2	5/4	5/4	5/2	4/4	4/4
Света и свето- погоды			3/2	2/2	3/3	3/2	3/2	4/3	3/2	3/3	3/2	2/2	3/3	3/2
Инсоляции в течение:			2/2	4/4	4/4	4/4	3/4	4/4	2/3	4/4	3/4	3/3	4/4	4/4
1 мес.			2	3	4	3	4	3	2	2	2	2	4	4
2 "			1	2	3	1	3	2	1	1	1	1	2	3
3 "			1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Потера крепо- сти (в %):														
спустя 1 мес.	8,3	12,6	4,1	2,0	0	6,5	4,8	0	0	3,8	5,4	5,1	0	5,3
" 2 "	26,2	32,0	15,6	9,3	6,0	19,0	12,0	1,9	17,6	11,0	16,5	14,5	6,5	9,5
" 3 "	35,3	41,2	23,2	19,3	15,8	32,1	23,9	18,3	32,8	25,7	22,9	30,0	17,1	16,7

* Светостойкий. ** Без упрочнения. *** По эталонам к свету по ОСТУ.

чивости окраски по рецепту № 1. Но вместе с тем устойчивость окраски по рецепту № 2 к действию теплого мыльного раствора и пота на один балл ниже, чем устойчивость к действию этих реагентов окрасок по рецепту № 1 (образцы № 1 и 13).

4. В результате упрочнения окрасок цвета хаки, полученных по рецептам № 1 и 2 солями меди (образцы № 2 и 14), повысилась устойчивость ткани к действию мокрых обработок на 1—2 балла, а к действию света и светопогоды для окраски по рецепту № 2—с 3 до 5 и по рецепту № 1—с 2 до 4 баллов. При этом одновременно значительно понизилось падение крепости ткани.

5. Упрочнение этих же окрасок солями меди и хрома не изменяет предыдущих данных. В отношении окраски по рецепту № 2 (содержащему синий светостойкий) получились результаты аналогичные вышеуказанным, в отношении же окраски по рецепту № 1 наблюдается повышение устойчивости ее к действию мокрых об-

прямыми красителями и затем упроченной

о б р а б о т к и

Хакн, рецепт № 2 (с синим с/п)													Хитозан			ДЦУ и запарка	
6/у	Cu	Cu+Cr	Cu обнов- ный	Мочевина и формальдегид- ная смола			Триомочевина и формальдегид- ная смола			Препарат ДЦУ			6/у	Cu	Cu+Cr	Cu+Cr	Cu
				Необра- ботанная	Cu+Cr	Cu	Cu+Cr	Cu	6/у	Cu 2-ванный	6/у	Cu+Cr					
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5/2	4/3	5/3	5/4	5/3	5/3	5/3	5/3	5/3	5/3	5/5	5/5	5/5	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5
5/2	4/3	5/3	5/4	5/3	5/3	5/3	5/3	5/3	5/3	5/5	5/4	5/5	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5
3/1	3/3	4/3	5/3	4/2	4/2	5/2	4/2	5/2	4/2	4/3	4/3	5/3	5/2	5/2	5/2	5/4	5/4
4/2	3/2	4/3	5/3	4/2	4/3	4/2	4/3	4/3	4/2	4/3	4/3	4/3	5/2	5/2	5/3	5/4	5/4
3/2	3/2	3/2	4/3	3/2	3/3	3/3	3/3	3/2	3/2	3/3	3/3	4/3	3/2	4/3	4/3	4/3	4/3
3/4	5/5	5/5	4/4	3/4	4/4	4/4	4/4	4/4	3/4	4/4	3/3	3/3	3/4	4/4	3/4	4/5	4/4
3	4	5	3	3	2	3	3	4	3	2	2	2	4	4	4	3	4
1	2	4	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	2	3***
1	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
2,9	6,0	2,2	3,0	0	4	9,8	1,4	3,5	1,5	3,0	2,0	2,3	13,1	7,2	1,4	—	—
7,7	8,5	8,2	8,3	13,0	10,7	12,3	9,7	7,7	8,4	6,5	10,3	5,3	—	16,0	5,5	9,7	6,1
25,1	17,8	15,7	14,3	27,7	21,6	26,0	22,6	23,6	20,1	26,3	25,7	21,6	23,4	23,0	18,7	17,5	15,1

работок на 1 балл. Изменение крепости ткани при инсоляции показано на рис. 7 и 8 (стр. 70).

6. При упрочнении окрасок препаратом ДЦУ совместно с уксуснокислой медью (образцы № 30 и 9) устойчивость ткани к действию пота, теплого мыльного раствора и трения повышается в большей степени, чем при обработке ее металлическими солями. Устойчивость к действию света и светопогоды в этом случае также повышается, но в меньшей степени, а именно:

Устойчивость к действию
света светопогоды

При обработке:		
Уксуснокислой медью	5	5
Уксуснокислой медью и хро- мом	5	5
Препаратом ДЦУ с уксусно- кислой медью	4	4

При обработке препаратом ДЦУ с уксуснокислой медью крепость ткани понижается в меньшей степени, чем при всех остальных вариантах обработки.

При упрочнении окраски препаратом ДЦУ с уксуснокислой медью по двухванному способу (образец № 23) прочность окраски к действию пота и теплого мыла повышается еще в большей степени. При упрочнении окраски препаратом ДЦУ в отсутствие меди устойчивость к действию света и светопогоды не повышается (образец № 24).

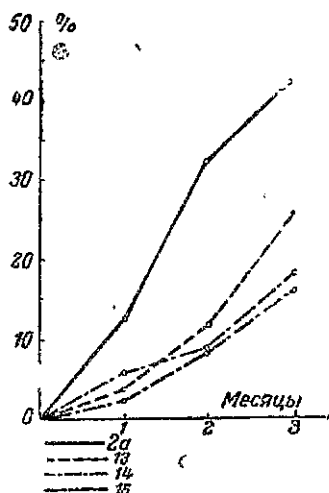


Рис. 7.

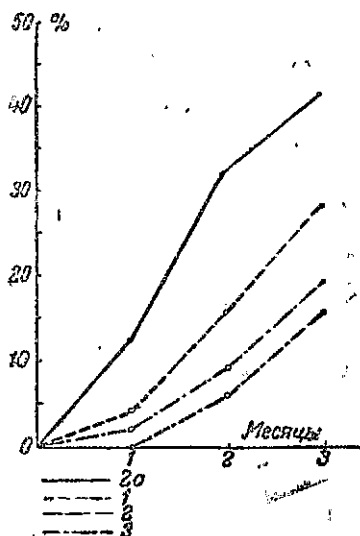


Рис. 8.

При упрочнении солями меди и хрома совместно с препаратом ДЦУ (образец № 25) прочность к мокрым обработкам и трению повышается, но в то же время не изменяется и даже понижается прочность к свету и светопогоде.

Применение промежуточной запарки после обработки солями меди и хрома перед обработкой препаратом ДЦУ (образец № 29) представляет интерес в том отношении, что при этом достигается высокая устойчивость к действию светопогоды (5 баллов). Упрочнение только уксуснокислой медью в отсутствие хрома с последующей запаркой и обработкой препаратом ДЦУ (образец № 30) дает несколько лучшие результаты, чем обработка уксуснокислой медью и препаратом ДЦУ без запарки.

7. При упрочнении окраски конденсатами — мочевино-формальдегидной и тиомочевино-формальдегидной смолой — повышается только прочность к действию теплого мыла и пота на 1 балл. Остальные показатели остаются прежние (образцы № 17 и 22).

При комбинированной обработке металлическими солями (медь, а также медь и хром) и конденсатом из тиомочевино-формальде-

гидной смолы (образцы № 19 и 18), а также конденсатом из тио-мочевинной и мочевинно-формальдегидной смолы (образцы № 21 и 20) увеличивается на 1 балл прочность к действию пота, мыльных обработок и света. Следует иметь в виду, что смолы вовсе не действуют на процесс разрушения целлюлозы.

8. При обработке хитозаном прочность к поту и мыльным обработкам увеличивается на 1 балл (образец № 26). В случае введения в раствор хитозана уксуснокислой меди повышается устойчивость к поту и мыльным обработкам на 2 балла и на 1 балл — к свету (образец № 27).

При введении в раствор хитозана помимо солей меди еще солей хрома предыдущие результаты не изменятся (образец № 28). При обработке ткани растворами хитозана как в присутствии солей меди и хрома, так и в отсутствие их понижается падение крепости ткани при инсоляции.

! Выводы

1. В результате проведенной работы установлено, что хлопчатобумажная ткань, как подготовленная к крашению, так и окрашенная прямыми красителями, теряет часть своей начальной крепости под влиянием длительного воздействия светопогоды.

2. Все исследованные прямые красители не являются ускорителями процесса разрушения ткани в результате инсоляции. Наоборот, при наличии в молекуле красителя достаточного количества аминогрупп и оксигрупп процесс разрушения ткани значительно понижается, хлопчатобумажная ткань делается светостойчивой. Разительным подтверждением этого является окраска ткани прямым коричневым К.

3. В случае упрочнения окрасок прямыми красителями к действию мокрых обработок путем диазотирования и последующего применения сочетаний с нафтолами начальная крепость ткани значительно снижается в процессе самого крашения и упрочнения. В результате такой обработки уменьшается светостойчивость хлопчатобумажных тканей, при инсоляции, и потому, от этой обработки необходимо отказаться.

4. В результате упрочнения окрасок прямыми красителями к действию мокрых обработок и света посредством конденсата из дициандиамина с формалином и к свету при помощи обработки солями меди, при условии образования медного комплекса с красителем (доказательством чего является изменение оттенка окраски), светостойчивость ткани значительно увеличивается.

5. Исследованные субстантивные красители, применяющиеся для получения окраски цвета хаки, понижают процесс разрушения целлюлозы. Это свойство указанных красителей в большей мере проявляется в случае совместного их применения, чем в том случае, если каждый из них применяется отдельно.

6. В случае наличия в рецепте прямого синего светопрочного светопрочность окраски повышается на 1 балл по сравнению с окраской, полученной с применением прямого синего К.

7. Обработка окрасок цвета хаки препаратом ДЦУ совместно с медными солями и в отсутствие их повышает устойчивость окрасок к действию пота в 5/2 до 5/5 и к действию теплого мыла — с 3/1 до 5/3. Но устойчивость ткани к свету и светопогоде при этом (в отличие от результатов обработки уксуснокислой медью) достигает максимально 4 баллов, при совместной же обработке солями меди и хрома с препаратом ДЦУ — 3 баллов.

8. Обработка смолами в присутствии и отсутствии солей меди и хрома повышает лишь на 1 балл устойчивость к действию пота и теплого мыла.

9. В заключение необходимо отметить следующее.

Окраска ткани субстантивными (прямыми) красителями в известной мере защищает ее от разрушения вследствие инсоляции. Устойчивость некоторых из них к действию света без дополнительных обработок (красители типа сирнусов, хлорантинов и др.) и с последующим закреплением меди и ДЦУ не менее, чем у индантронов. Поэтому при окраске многих видов текстильных изделий (в частности, подвергающихся длительному воздействию света) возможна замена индантроновых красителей, в большинстве способствующих разрушению ткани при инсоляции, субстантивными красителями, которые предохраняют ткань от этого разрушения.

ВЛИЯНИЕ СЕТОПОГОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ, ОКРАШЕННЫХ СЕРНИСТЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Производство сернистых красителей и способы крашения ими довольно несложны. Этим и объясняется в основном широкое применение их в текстильной промышленности.

Устойчивость окрасок, полученных посредством сернистых красителей, к действию света, стирки и атмосферных условий исследовалась многими авторами, и по этому вопросу имеется довольно обширная литература. Но вопрос о том, какое влияние (защитное или активизирующее) оказывают сернистые красители на крепость самой ткани при действии светопогоды, судя по литературным данным, еще недостаточно выяснен.

Недостатком всех исследований, которые имеются в литературе, является то, что в этих исследованиях большей частью рассматриваются отдельные, частные вопросы сернистого крашения, а не совокупность процессов, происходящих в ткани при действии атмосферных условий как на самое волокно, так и на краситель.

В этой части работы мы остановимся на выяснении двух моментов: 1) разрушающего действия светопогоды на ткань, окрашенную сернистыми красителями различных марок (светоустойчивость целлюлозы), 2) прочность окрасок к действию светопогоды (выцветание) попутно с исследованием влияния различных методов упрочнения окрасок на красители и на крепость ткани.

При этом явление разрушения красителя на ткани (выцветание), а не самой ткани (целлюлозы), условимся называть прочностью окрасок к светопогоде, а изменение крепости ткани—светоустойчивостью целлюлозы.

В целях выяснения первого момента мы исследовали образцы ткани, окрашенные различными сернистыми красителями в производственных условиях по обычно применяемым фабричным рецептам. Для испытания была взята бязь 42 и диагональ стандарт 677. Подготовка этих тканей к крашению производилась по способам, описанным выше (см. стр. 19). С целью выяснения разрушающего действия медного купороса на ткань, окрашенную сернистыми красителями и подвергнутую инсоляции, некоторые из образцов были обработаны после крашения сернистой медью.

Рецепты, по которым окрашивались образцы, были следующие:

Образец № 1

Сернистого желто-коричневого	20 кг
коричневого	2,5 "
Сернистого натрия	15,0 "
Воды	800 л

Крашение 4%-ное с последующей промывкой на теплой и холодной воде.

Образец № 2

Сернистого синего в виде пасты	22,0 кг
" зеленого	2,6 "
" черного ЧФ	1,2 "
Сернистого натрия	18,0 "
Контакта	4,0 "
Воды	800 л

Крашение 5%-ное. После крашения тщательная промывка на теплой и холодной воде.

Образец № 3. Крашение в серый цвет 6%-ное черным ЧФ.

Образец № 4. Крашение в черный цвет 12%-ное сернистым черным ЧФ.

Сернистого черного	400 кг
" натрия	150 "
Контакта	5 г/л
Каустика	10 "
Воды	1200 л

Образец № 5. Крашение в черный цвет по другому рецепту:

Сернистого черного ЧФ	75 кг
" натрия	50 "
Контакта	10 "
Бисульфита	5 "
Воды	500 л

Все образцы, окрашенные по указанным рецептам, после промывки отжимались на каландре, высушивались на барабанах и без аппретирования поступали на исследование.

Результаты испытаний тканей, окрашенных сернистыми красителями

Таблица 13

Наименование образца	Крепость ткани в пересчете на одну нить (в г)		Падение крепости (в %)		Вязкость растворов целлюлозы (в сантипуазах)		Иодное число (в мл)		Медное число (в г)										
	Продолжительность инсоляции в месяцах																		
	0	1	2	3	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3				
Бязь желтая обр. 1	333	250	181	153	25,0	43,5	54,0	494	10,6	7,6	6,4	0,8	6,3	8,4	8,4	0,1	1,7	3,2	3,5
" синяя "	296	276	226	200	6,5	23,5	32,5	460	21,9	12,9	12,2	1,1	4,6	5,6	6,1	0,1	1,0	1,7	2,0
" серая "	332	314	273	242	5,5	17,7	27,0	480	52,3	25,5	16,9	1,0	3,7	4,4	5,4	0,2	0,8	1,0	1,7
" черная "	300	268	245	217	10,5	18,5	27,7	94,6	15,9	9,7	8,9	3,3	5,1	6,9	7,0	1,5	2,0	2,1	3,3
" "	280	275	269	221	2,1	4,2	21,5	135,5	22,7	14,2	12,7	2,0	4,9	6,4	6,7	0,2	1,1	1,7	2,0
" неокрашенная "	342,0	250,0	196,0	192	26,9	42,7	44,0	467,0	14,8	8,2	6,5	0,3	5,2	7,1	—	0,03	1,5	3,1	3,7

Результаты испытаний диагонали стандарт 677, окрашенной сернистыми красителями

Таблица 14

Наименование образца	Крепость ткани в пересчете на 1 нить (в г)		Падение крепости (в %)		Вязкость (в сантипуазах)		Иодное число (в мл)		Медное число (в г)			
	Продолжительность инсоляции в месяцах											
	0	2	4	1	2	4	0	2	4	0	2	4
Подготовленный к крашению Цвета хаки (№ 6)	628,5	474,0	389,5	23,2	38	2387	19,5	18,8	11,9	0,05	1,2	1,4
" с упрочнением "	587,0	446,5	381	24,0	35,0	1322	35,5	29,3	9,4	0,14	1,1	1,3
Синий (№ 7)	613,0	544,0	502,0	11,5	18,0	300,0	37,2	33,4	6,6	0,24	0,9	1,2
" с упрочнением медью (№ 8)	577,0	470,0	433,0	18,5	25,5	1508	62,4	60,5	6,4	0,06	0,5	0,6
" с упрочнением медью (№ 9)	570,0	551,0	536,0	2,5	6,8	1413,0	34,5	27,7	8,7	0,07	0,9	1,0
Желтый (№ 10)	583,0	432,0	411,0	27,0	31,0	986,0	16,4	11,5	14,8	0,09	1,6	1,8
" с упрочнением медью (№ 11)	634,0	583,0	532,0	8,0	16,0	1137	35,2	30,5	10,4	0,09	0,6	0,6

На основании рассмотрения табл. 13 можно сделать следующие выводы:

1. В процессе крашения сернистыми красителями хлопчатобумажная ткань почти не подвергается разрушению. Исключение составляет крашение сернистым черным ЧФ большой концентрации. Крашение этим же красителем слабой концентрации на прочность ткани при крашении не влияет.

2. Крепость почти всех образцов, окрашенных сернистыми красителями, в результате инсоляции понизилась значительно меньше, чем неокрашенных (исходных). Следовательно, при крашении сернистыми красителями значительно снижается падение крепости окрашенной ткани, при воздействии на нее света и погоды по сравнению с неокрашенной (рис. 9). Из этого следует, что окраска этими красителями является антиокислительным покрытием, удлиняющим срок носки хлопчатобумажных тканей:

3. При испытании образца ткани, окрашенного сернистым желто-коричневым красителем, установлено наиболее значительное падение крепости ткани по сравнению с образцами, окрашенными другими красителями. По крепости этот образец оказался близким к неокрашенному. Причиной усиленного разрушения ткани, окрашенной сернистым желто-коричневым красителем, является, по видимому, не цвет окраски, а влияние исходных продуктов, применяемых при изготовлении красителя.

4. При испытании по всем методам исследования образца № 3, окрашенного сернисто-черным ЧФ в концентрации, применяемой для получения серого цвета, оказалось, что он обладает лучшим

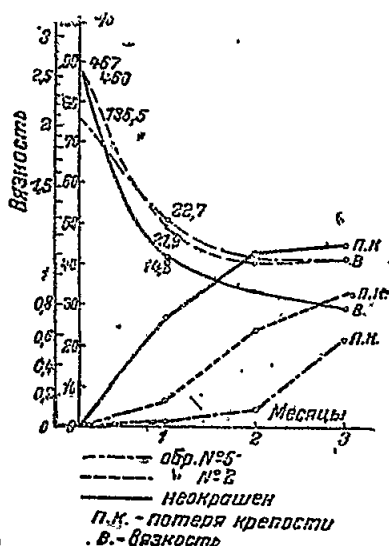


Рис. 9.

защитным действием. Падение крепости неокрашенной ткани после первого месяца инсоляции было равно 26,9%, после второго — 42,7% и после третьего — 44,0%, а окрашенной ткани соответственно 5,5%, 17,7% и 27%.

Из рассмотрения табл. 14 следует:

1. Ткань, окрашенная в цвет хаки по обычному рецепту и затем обработанная раствором медного купороса (образец № 7), оказалась обладающей несколько большей светостойкостью, чем образец № 6, окрашенный по тому же рецепту, но не обработанный медью. Оба окрашенные образца оказались более защищены от действия инсоляции, нежели образец, подготовленный к крашению. Незначительная разница в этом отношении между

окрашенным образцом № 6 и подготовленным к крашению объясняется наличием на ткани образца № 6 анирина, в составе которого было ализариновое масло, являющееся катализатором процесса разрушения. Более подробно о действии ализаринового масла мы скажем ниже.

2. Испытания ткани, окрашенной лишь одним из красителей, входящих в состав смесового рецепта, а именно сернистым коричневым Ж, дали те же результаты, что и отмеченные выше в пункте 3, но дополнительная обработка такой же ткани раствором медного купороса (образец № 11) оказывает хорошее защитное действие. Так, например, образец, не обработанный медью, потерял после первых 2 мес. инсоляции 27% и после 4 мес. 31% крепости, в то время как образец, обработанный медью, потерял соответственно 8 и 16%. Защитное действие меди в данном случае мы объясняем тем, что, закрепившись на ткани, она является как бы светофильтром, ослабляющим вредное действие световых лучей.

3. Прочность ткани, окрашенной вторым из красителей, входящих в состав смесового рецепта, а именно сернистым синим К (образец № 8), и такой же ткани, дополнительно обработанной медью (образец № 9), оказалась значительно большей, чем у неокрашенного образца.

Для выяснения вопроса о прочности окрасок к светопогоде (выцветание), а также о влиянии различных методов упрочнения окраски на краситель, светостойчивость и другие свойства окрашенной ткани, характеризующие ее качество, была использована плащ-палатка стандарт 386, а из красителей: смесовой рецепт хаки (состоящий из сернистого черного ЧФ с сернисто-желто-коричневым Ж), хаки 59 и новый хаки (Мясникова), получаемый путем добавки сульфитных щелоков.

Ткани, окрашенные сернистыми красителями, обычно оказываются недостаточно устойчивыми к действию трения и мыла, «бронзируют», а краситель не проникает в глубь волокна. В этом случае вследствие повышенной адсорбционной способности волокна на его поверхности мгновенно образуется плотный, непроницаемый для лейкосоединений слой красителя, препятствующий более глубокому прокрашиванию.

Высокодисперсные растворы красителей обладают способностью хорошо прокрашивать волокна и вместе с тем давать окраски, более устойчивые к действию мокрых обработок и света. Окраски посредством сернистых красителей несколько менее прочны, чем окраски, полученные с применением красителей других классов, но прочность их может быть повышена путем обработки солями меди или нанесения пленок. Упрочнение солями меди может происходить: 1) за счет комплексообразования, если упрочняемый краситель обладает тиазоловым кольцом, и 2) за счет отложения солей меди, играющих роль светофильтра.

При упрочнении солями металлов следует учитывать два фактора: 1) строение красителя, 2) метод крашения и обработки.

По современным воззрениям считается, что обработка окрасок, полученных посредством сернистых красителей солями хрома, является окислением и приводит к ускорению процесса перехода лейкосоединения в краситель, но возможность взаимодействия хрома с красителем в процессе лакообразования считается исключенной, на чем и основано упрочнение хромом окрасок, полученных посредством сернистых красителей, к действию мокрых обработок.

В результате упрочнения окрасок, полученных посредством сернистых красителей путем нанесения пленок, повышается их прочность ко всем воздействиям, включая и свет. В качестве веществ, образующих на поверхности пленки, могут быть применены ДЦУ, хитозан и конденсаты.

Практикуемое уже в течение десятилетий крашение в цвет хаки смесью сернистых красителей не удовлетворяет поставленным требованиям. Полученные при этом окраски настолько быстро выгорают, что ткани в условиях армейской носки еще до конца сезона сильно обесцвечиваются, а затем быстро белеют. Процесс падения светопрочности этих окрасок значительно ускоряется, если они подвергаются промежуточной стирке. Такая пониженная светопрочность окраски хаки по смесовому рецепту привела к разработке иных рецептов красителей, но также сернистых, способных давать более светопрочные окраски. К их числу относятся хаки из сульфитных щелоков и хаки 59.

Хаки с сульфитцеллюлозным экстрактом получается путем запекания при температуре в $250-260^{\circ}$ в течение 5—6 час. смеси (в %):

Сульфитцеллюлозного экстракта	65
Парааминофенола	35
Медного купороса	10

При запекании сульфитцеллюлозного экстракта с парааминофенолом получается краситель коричневого цвета; под действием медного купороса коричневый оттенок красителя изменяется в цвет хаки.

Хаки 59 является продуктом смешения двух красителей — хаки 05 и оливкового 09 в отношении 3:1 (соответственно). Хаки 05 получается, в свою очередь, путем запекания полисульфида с сульфированным антраценом первичного обогащения при температуре 300° в течение 8—9 час.

Оливковый 09 получается путем запекания оксиазобензола с полисульфидом при температуре 280° в плавильных электропечах в течение 8—9 час.

Работами Плоскина³⁵ установлено, что хаки 59 хорошо восстанавливается, устойчив к действию повышенной температуры, обладает удовлетворительными эгализирующими свойствами и по колористическим свойствам не отличается существенно от применяемых в настоящее время сернистых красителей. Известно также, что этот краситель дает окраску, более прочную к действию света по сравнению со смесью хаки и приблизительно равноценную по прочности к мокрым обработкам и трению, но обладает высокой

прочности к мокрым обработкам и светопогоде. Инсоляция продолжалась с 28 апреля по 23 июля 1941 г. После каждого месяца инсоляции образцы исследовались на разрыв на динамометре, что дало возможность определить динамику падения крепости ткани в зависимости от характера упрочнения.

Все данные о прочности тканей к мокрым обработкам, трению, свету и светопогоде приведены в табл. 15.

Анализ этой таблицы показывает, что:

1. Наилучшие показатели устойчивости окрасок к светопогоде (выцветание) и устойчивости тканей к атмосферным условиям оказались у образцов № 18 и 19, окрашенных сернистым хаки 59 и упрочненных: первый — препаратом ДЦУ с медью и второй — ДЦУ.

Они выдержали двухмесячную инсоляцию без изменения окраски, а только к концу третьего месяца начали появляться признаки выцветания. Хорошие результаты получились также в отношении устойчивости к действию мокрых обработок и трения.

В отношении светостойкости ткани получилось значительное снижение падения крепости ткани при инсоляции, а именно (в %):

Крепость ткани, подготовленной к крашению	
после 3 мес. инсоляции, понизилась на . . .	39,0
Крепость ткани только окрашенной на . . .	27,8
То же, окрашенной и закрепленной ДЦУ . . .	14,6
То же, ДЦУ с медью	22,0

2. Несколько худшие, но всё же вполне удовлетворительные результаты в отношении увеличения светостойкости окрасок получились при испытании образцов, закрепленных хитозаном с медью (образец № 20), конденсатом (образец № 21) и хромом (образец № 15).

3. Из образцов, окрашенных по смешовому рецепту хаки, хорошие результаты по двум указанным показателям получились у образца № 10, упрочненного ДЦУ с медью но одновременно способу. Прочность окрасок к светопогоде повысилась с 3/3 до 4/5 баллов. После первого месяца инсоляции наблюдалось лишь незначительное изменение окраски, характеризуемое баллом 4, в то время как у неупрочненного образца прочность при тех же условиях оценивалась баллом 2. После второго месяца инсоляции показатели соответственно характеризовались баллами 3 и 1, т. е. в продолжение обоих месяцев светостойкость окраски упрочненных образцов была выше на 2 балла.

В отношении изменения крепости ткани во время инсоляции испытывался неупрочненный образец. Потеря крепости за первый месяц была равна 7,7, за второй — 22,2 и за третий — 37,5%, в то время как для упрочненного образца № 10 показатели соответственно были 1,0%; 9,3% и 29%. Таким образом, по упрочненному образцу одновременно с увеличением прочности окраски наблюдается значительное снижение падения крепости во время инсоляции и одновременное улучшение показателей по прочности к действию пота при незначительном снижении показателей устойчивости к мокрым обработкам.

Результаты испытания упрочнения окрасок, полученных сернистыми красителями к действию мокрых обработок, трения и светологоды

Прочность к действию	Хак и новый						Хак и смешанной						Хак и 59						Подготовлен- ный к краше- нию			
	Упрочнен			Упрочнен			Упрочнен			Упрочнен			Упрочнен			Упрочнен						
	С	С+С	С+С+С	С	С+С	С+С+С	С	С+С	С+С+С	С	С+С	С+С+С	С	С+С	С+С+С	С	С+С	С+С+С		С	С+С	С+С+С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
5/4	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5	5/4	5/3	5/4	5/5	5/4	5/4	4/4	5/5	5/4	5/5	5/4	5/5	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4
5/3	5/3	5/4	5/4	5/5	5/5	5/5	5/4	5/5	5/4	5/5	5/4	4/5	5/4	5/5	5/5	5/4	5/5	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4
5/1	5/2	5/3	4/1	5/4	5/5	4/3	5/4	5/3	5/4	3/5	5/4	4/5	5/1	5/2	4/1	4/3	5/5	5/3	5/4	5/4	5/3	5/3
4/1	5/1	5/5	4/1	5/3	5/3	4/4	4/4	5/4	4/4	5/5	5/4	4/3	4/1	5/4	3/1	4/5	4/2	4/3	4/3	4/3	5/4	4/3
3/2	4/1	1/1	3/1	4/2	3/1	4/1	3/2	3/2	3/2	4/2	4/2	3/2	3/2	5/3	3/2	4/1	4/2	3/2	4/2	4/2	3/1	3/1
3/4	3/3	3/4	3/3	3/3	3/4	3/3	5/3	3/3	4/5	3/3	3/4	3/3	4/5	5/5	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
3	3	4	4	2	3	2	3	3	4	3	3	2	4	4	4	4	5	5	4	5	4	5
2	2	3	3	1	1	1	1	2	3	1	2	1	3	4	3	3	5	4	4	4	4	4
1	2	3	2	1	1	1	1	2	1	1	2	1	3	3	3	2	4	4	3	3	4	4
8,4	6,3	6,5	14,5	7,7	2,7	10	7,6	1,9	1	3,5	1,3	4,9	5,8	4,0	10,7	9,3	—	—	4,8	10	14,6	14,6
23,8	22,3	25	28	22,2	20,8	8,1	8,2	13,3	9,3	31,5	20,7	21,6	15,1	21,2	28,7	28,7	10,5	17,1	20	26,2	27,4	27,4
34	30,8	29,8	43	37,5	31,8	43	43,5	26	29	33,5	34,6	32,8	27,8	27,5	40,6	33	14,6	22	28,2	37,3	39	39

Несколько лучшие результаты в отношении мокрых обработок дали испытания образца № 9, упрочненного ДЦУ с медью по двухванному способу при прочих показателях, таких же, как у образца № 10.

4. При обработке солями металлов образцов, окрашенных новым хаки с сульфитцеллюлозными, щелоками, упрочнения не получилось. Наоборот, в случае обработки медью и хромом установлено повышение падения крепости ткани при инсоляции при незначительном росте прочности самых окрасок. Это служит подтверждением мнения Чувиленкова⁸⁶ о том, что обработка солями металлов не улучшает качества окраски при пользовании теми красителями, в составе которых уже имеется медь. В данном случае как раз имеется такой случай, так как при сплавлении красителя вводится медный купорос.

Общие выводы по разделу сернистых красителей следующие:

1. Все исследованные красители, подобно прямым, не являются сенсбилизаторами ткани при длительной инсоляции. Наоборот, полученные при помощи их окраски в значительной мере являются предохраняющим покрытием для хлопчатобумажной ткани, в результате чего снижается падение крепости ткани под действием света и погоды.

2. Прочность окрасок и светоустойчивость ткани значительно повышаются в случае дополнительной обработки окрашенной ткани препаратом ДЦУ и ДЦУ с добавкой меди. Это способствует удлинению срока носки ткани при неизменном качестве окраски.

ПОТЕРЯ КРЕПОСТИ ТКАНИ, ОКРАШЕННОЙ СЕРНИСТЫМИ И ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЛЕЖКЕ

Указания на ослабление при лежке ткани, окрашенной сернистыми красителями, появились почти одновременно с началом применения сернистых красителей для крашения хлопчатобумажных тканей. Точного объяснения этому явлению пока не найдено. Одно время предполагали, что ослабление ткани вызывается действием серной кислоты, образующейся якобы в результате окисления сернистого и полисернистого натрия, которые остаются на ткани после крашения..

Гарднер⁸⁷ полагает, что ослабление ткани связано с окислением мелкодисперсной серы, входящей в значительном количестве в состав некоторых сернистых красителей. Наряду с этим другие исследователи ставили ослабление ткани в зависимость от окисления интрамолекулярной серы, получающейся в результате разрушения молекул красителя.

Утверждения о разрушающем действии сернистых красителей на хлопчатобумажную ткань при хранении ее широко распространены среди инженеров-химиков отделочного производства и даже порой принимаются ими, как «закон».

В учебнике по химической технологии волокнистых веществ П. П. Петрова, П. Викторова и Н. Малюткина⁸⁸, 1928 г., гово-

рится (стр. 307), что отрицательной особенностью сернистых красителей является ослабление крепости окрашенных ими тканей при хранении. Авторы полагают, что причиной этого ослабления является серная кислота, образующаяся на волокне при окислении серы, находящейся в красителях. Они рекомендуют для устранения этого недостатка пропускать ткань после промывки через раствор уксуснокислого натрия или вводить этот раствор в крахмальную массу при аппретировании.

Б. А. Бузняков и И. В. Хаилов⁸⁰ нашли, что в ткани, окрашенной сернистыми красителями и обработанной медным купоросом, наблюдается при лежке накопление свободной серной кислоты. Отсюда авторы делают вывод, что в результате обработки ткани медным купоросом происходит ослабление ткани вследствие образования серной кислоты. Для предупреждения этого явления необходимо вводить нейтрализующие средства (из расчета минимального количества серной кислоты — 0,26 %).

М. М. Чувиленков⁸⁰, наоборот, указывает на положительное действие обработки ткани медным купоросом в отношении прочности окраски, полученных с помощью сернистых красителей, и крепости самой ткани.

П. П. Викторов⁸¹ в своей последней книге снова возвращается к вопросу о роли сернистых красителей, но высказывается уже несколько сдержаннее относительно разрушения ими хлопчатобумажной ткани при лежке.

Он пишет, что «к недостаткам окрасок сернистыми красителями, особенно при черном цвете, относится ослабление крепости окрашенных изделий при хранении» и предлагает нейтрализовать серную кислоту (образование которой на волокне он ставит под сомнение) путем обработки ткани уксуснокислым натрием.

Мы, на основании проведенных работ по крашению специальных тканей сернистыми и прямыми красителями, а также изучения роли обработок ткани различными солями металлов (в том числе и медным купоросом), пришли к выводу, что обработка окрашенных тканей растворами солей меди, а также меди и хрома оказывает полезное действие как в смысле упрочнения окраски, так и в отношении удлинения срока службы ткани.

Приведенные выше причины ослабления ткани мы объясняем в основном фотохимической реакцией окисления нанесенных на ткань веществ и разрушающим действием на целлюлозу ткани образующихся при этом продуктов окисления.

Выше мы отмечали указание Эдера, что при слабом освещении фотохимическая реакция протекает чрезвычайно медленно или даже вовсе прекращается. Чтобы получить определенный эффект при малой яркости освещения, необходимо значительно увеличить время воздействия света. Это вполне согласуется с установленной Бунзенем и Роско зависимостью между яркостью освещения, длительностью инсоляции и количеством полученного при реакции вещества. Эта зависимость выражается уравнением $Q = \alpha E t$.

Ткань при длительной лежке обычно сохраняется при незначи-

тельном доступе света. В этом случае фотохимическая реакция количественно не может достигнуть такой степени, чтобы образующиеся продукты окисления могли разрушить ткань.

Наша задача в этой части работы — проверить всеми доступными методами степень разрушения в результате хранения ткани неокрашенной, окрашенной сернистыми и прямыми красителями, а также неупрочненной и упрочненной путем обработки солями металлов. Кроме того, мы должны определить, какую роль играет при длительной лежке окрашенного товара добавка в аппрет уксуснокислого натрия и жиров.

Для этого исследования были использованы ткани, окрашенные по приведенным выше рецептам. Определение степени ослабления ткани при лежке проводилось как лабораторными методами, так и методом длительной лежки ткани. Ткань лежала всего пять лет. Сначала три года в шкафу в условиях рабочего кабинета и последние два года — в складских условиях.

Ценкер⁹² утверждает, что путем продолжительного нагревания в определенных условиях ткани, окрашенной сернистыми красителями, можно получить такой же эффект ослабления ее, как при длительном хранении.

Самый способ определения падения крепости несложен и заключается в нагревании испытуемого образца ткани в течение 2 час. при температуре 140°, с промежуточной лежкой в течение 24 час. после 1 часа нагревания. По утверждению автора, в результате такого нагревания получается изменение крепости ткани, соответствующее эффекту полутора лет хранения ее на складе.

Образцы, испытываемые по этому методу, желтеют вследствие интенсивности обработки, вызывающей частичное разложение целлюлозы.

Научно-исследовательский институт лубяных волокон, учитывая недостатки метода Ценкера, несколько видоизменил его в отношении снижения температуры за счет удлинения срока нагревания ткани.

Для определения падения крепости ткани при продолжительном хранении НИИЛВ⁹³ разработал следующую методику: полоски ткани, подготовленные для испытания на разрыв, свертываются в ролики, связываются ниткой и подвешиваются на 30 час. в водяном шкафу так, чтобы ткань не касалась стенок шкафа. Вода нагревается до кипения. Одновременно таким же образом испытывается неокрашенная ткань, падение крепости которой принимается за исходную величину.

При определении потери крепости ткани, окрашенной сернистыми красителями, а также окрашенной и затем обработанной закрепителями, мы в целях сравнения результатов применили оба метода.

При этом метод Ценкера, видоизмененный НИИЛВом, был в свою очередь изменен нами в том отношении, что нагревание в водяном шкафу продолжалось не непрерывно 30 час., а с перерывом на 9 час. после 15-часового нагревания.

Таблица 16

Характеристика образцов ткани	Падение крепости ткани по отношению к крепости ее до испытания (в %)	
	по Ценкеру	по НИИЛВ
Суровая расшлихтованная ткань (диагональ 677)	16,8	9,3
Ткань, окрашенная сернистыми красителями в цвет хаки по смесовому рецепту	17,2	—
То же, и упрочненная солями меди и хрома	54,7	14,2
То же, и упрочненная только ДЦУ	11,3	—
То же, и упрочненная ДЦУ с медью	10,8	9,0
Окрашенная хаки 59	25,6	—
То же и упрочненная хромом	23,7	9,4
” ” ” хромом и медью	78,7	—
” ” ” ДЦУ с медью	17,5	—
” ” ” одним ДЦУ	12,9	—

Из этой таблицы видно следующее:

1. Конечные результаты при испытании ткани по методу Ценкера и НИИЛВа получились различные. Падение крепости ткани, испытанной по второму методу, везде меньше. Это объясняется менее суровыми условиями испытания (по сравнению с условиями испытания по методу Ценкера. Расхождения в результатах непостоянны и колеблются в широких пределах. Максимальное расхождение наблюдалось при испытании образцов, обработанных солями меди и хрома. Это указывает на то, что при испытаниях по методу Ценкера при температуре 140° и в присутствии солей меди и хрома происходит быстрое разрушение целлюлозы, чего не наблюдается при испытаниях по второму методу.

2. Сравнение величин падения крепости суровой ткани, подготовленной к крашению, и ткани, окрашенной сернистыми красителями в цвет хаки по смесовому рецепту, не дает оснований утверждать, что сернистые красители разрушающе действуют на ткань при лежке. Разница в величинах показателей настолько незначительна, что ее можно отнести за счет ошибки опыта.

3. Обработка тканей конденсатом дигидрандиамина с формалином (ДЦУ), а также ДЦУ с медью, как в случае окрашивания ткани по смесовому рецепту, так и при окрашивании сернистым хаки 59, оказывает прекрасное защитное действие на ткань и предупреждает разрушение ее даже в жестких условиях испытания по методу Ценкера.

4. Вопрос о пригодности того или другого ускоренного метода испытаний ткани для определения потери крепости ткани при длительной лежке в складских условиях можно разрешить только путем сравнения результатов испытаний, полученных по обоим этим методам, с величиной падения крепости ткани после действительной продолжительной лежки.

Виды окрасок сернистыми красителями и обработок

№ п/п.	Виды подготовки, крашения и последующих обработок	Но м е р а											
		1	2	3	9	10	40	11	41	12	42		
1	Суровый товар	×											
2	Подготовленный к крашению		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	Окрашенный по полному смесовому рецепту № 1			×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
4	Окрашенный одним желто-коричневым Ж из рецепта № 1												
5	Окрашенный сернистым черным ЧФ из рецепта № 1												
6	Окрашенный по полному рецепту № 2												
7	Окрашенный сернистым синим К												
8	Обработанный хромпиком и медным купоросом по рецепту, приведенному в тексте					×	×						
9	Обработанный хромовыми квасцами и медным купоросом							×	×				
10	Обработанный сернистым никелем и хромпиком										×	×	
11	Обработанный 3%-ным медным купоросом												
12	Обработанный 3%-ным раствором сернистого никеля												
13	Аппретированный				×		×		×			×	
14	Обработанный водостойкими пропитками по рецептам, приведенным в разделе о субстантивном крашении												

Примечания. 1. Количество красителя и других химических материалов

2. Чтобы узнать виды обработки испытуемого образца, надо найти в ответственной вертикали укажут виды обработки.

3. Образцы № 86 и 90—окрашенная плащ-палатка с последующей водоупор-

Согласно теоретическим представлениям о сущности фотохимических реакций, основанным на исследованиях Нернста, действие световой энергии отождествляется с тепловым действием в том отношении, что под влиянием как того, так и другого усиливается реакционная способность вещества. Учитывая это, указанными методами правильнее было бы воспользоваться для определения степени разрушения ткани при инсоляции, а не при длительной лежке. Так как лежка ткани проходит всегда в условиях ограниченного доступа рассеянного света и при комнатной температуре, то, очевидно, эти методы не пригодны для определения степени разрушения ткани.

Для исследования разрушающего действия длительной лежки на хлопчатобумажную ткань было проведено в фабричных условиях и в строгом соответствии с принятым технологическим режимом 33 варианта окрашивания диагонали стандарт 677 сернистыми красителями с различными последующими обработками, как это указано в табл. 17 (см. стр. 86—87).

Кроме сернистого крашения было исследовано и субстантивное с последующим закреплением солями металлов (табл. 18). Для этих испытаний была взята плащ-палатка стандарт 471.

Таблица 18

Виды окрасок субстантивными красителями плащ-палатки

№ п. п.	Виды подготовки, крашения и последующих обработок	Номера образцов												
		70	71	72	73	74	81	75	85	77	78	79	80	92
1	Суровая плащ-палатка	×												
2	Плащ-палатка, подготовленная к крашению	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	Окрашенная по рецепту № 3	—	—	×	×	×	×	—	×	—	—	—	—	×
4	” ” ” ” № 4													×
5	Окрашенная прямым синим К из смешанного рецепта № 4							×		×				
6	Окрашенная прямым желтым Ж из рецепта № 3										×	×	×	—
7	Окрашенная и обработанная раствором солей хромпика и медного купороса				×	×	×			×		×	×	×
8	Окрашенная и обработанная эмульсией					×	×		×	×			×	×
9	Окрашенная и обработанная раствором уксуснокислого алюминия концентрации 5° Вё						×		×	×			×	×
10	Окрашенная и обработанная 3%-ным раствором медного купороса								×				×	×

Все приготовленные образцы были подвергнуты при строгом соблюдении условий стандарта динамометрическому исследованию на крепость ткани. После этого образцы размером в 5 м каждый

были положены на длительное хранение. Первые три года хранение образцов проходило в условиях рабочего кабинета, а затем они были переданы на длительное хранение в условиях склада.

По истечении 2, 3 и 5 лет хранения отбирались пробы по 0,75 г от каждого образца и испытывались в отношении крепости на динамометре Шоппера. Кроме того, ряд образцов испытывался после трехлетнего хранения на присутствие серной кислоты. Свободная серная кислота определялась путем титрования щелочью вытяжки, полученной посредством дистиллированной воды.

Для этого полоска ткани 8—10 г кипятилась в течение 45 мин. в 250 мл воды, после чего полученный раствор отсасывался через бюхнеровскую воронку. Эту операцию повторяли два раза, чтобы извлечь всю кислоту. Промывные воды присоединялись к основному раствору, затем все это упаривалось до 150 мл и титровалось 1/50 N раствора NaOH с фенолфталеином. После этого раствор подкислялся соляной кислотой и обрабатывался хлористым барием. На следующий день осадок отфильтровывался, подсушивался и сжигался. Результаты этих испытаний приведены в табл. 19.

Таблица 19

№ п. п.	Наименование обработок	№ образца по табл. 17	Серная кислота	
			свободная в % от веса ткани	общая в % от веса ткани
1	Диагональ 677, подготовленная к крашению	2	0,0156	(реакция кислая)
2	Ходовой фабричный образец без аппрета	3	0,0288	0,213
3	То же, обработанный медью и хромом	10	0,0295	0,201
4	Образец ходового крашения без аппрета, но обработанный смесью медного купороса с хромовыми квасцами	11	0,0308	0,261
5	Образец, окрашенный одним компонентом из смесового рецепта—сернистым черным ЧФ, полностью отделанный	6	0,027	0,195
6	Образец, окрашенный желто-коричневым Ж в пасте	7	0,031	0,288
7	Такой же образец, как и № 7, но неотделанный и обработанный медным купоросом	34	0,026	0,215
8	Образец ходового крашения с аппретом	9	0,032	0,268
9	То же, что и № 9, но дополнительно обработанный раствором медного купороса и хромпика	40	0,0165	0,213
10	То же, что № 40, но хромпик заменен хромовыми квасцами	41	0,0267	0,301

Из этой таблицы следует:

1. После трехлетнего хранения ткани количество накопившейся серной кислоты оказалось весьма незначительным. Для образца, подготовленного к крашению, оно выразилось величиной (в %) 0,0156, для образца, окрашенного сернистым красителем по обычно применяемому рецепту без последующего аппрета — 0,0288, и с последующим аппретированием — 0,03217.

Разница между этими величинами находится в пределах ошибки опыта. Так как крепость образцов при испытании их на динамометре не изменилась, можно считать нецелесообразным введение уксуснокислого натрия в аппрет.

2. Обработка окрасок солями металлов никакого влияния на рост количества серной кислоты не оказывает, о чем свидетельствуют результаты испытания образцов № 3, 10, 31, 34, 40 и 41.

Резюмируя результаты исследований, получаем следующие выводы:

1. Крепость суровой и подготовленной к крашению хлопчатобумажной ткани (диагонали и плащ-палатки) при длительном хранении в условиях рабочего кабинета без доступа прямого солнечного света фактически не падает. Крепость диагонали суровой, принимая за 100% крепость ее при динамометрическом испытании, после двухлетней лежки оказалась равной 96,8%, через три года — 94% и через пять лет — 97%; крепость подготовленной к крашению — соответственно 91,7; 90,2 и 95%. Испытания плащ-палатки соответственно дали: для суровой — 109,5, 104 и 106%, для подготовленной к крашению — 105,7; 100 и 94%.

Учитывая, что условия хранения и динамометрического испытания образцов ткани были одинаковые, следует полагать, что указанные отклонения являются следствием неточности метода испытания. Это свидетельствует об отсутствии значительных изменений в крепости ткани в течение пятилетнего хранения ее в указанных условиях.

2. Крепость образца диагонали № 3, окрашенной сернистыми красителями по обычному смесовому рецепту № 1, без аппрета, после пятилетней лежки не понизилась и характеризуется по показаниям динамометра величинами 100, 107, 102 и 97%.

3. Крепость образца № 9, окрашенного сернистыми красителями по смесовому рецепту и затем аппретированного по обычному рецепту с добавкой уксуснокислого натрия и жиров, при испытании после 2 лет лежки оказалась равной 100%, через три года — 99% и через пять лет — 88%. Подобные же результаты получились при испытании образца № 41 — 93, 86 и 88%. Аналогичная картина с незначительными отклонениями получилась и при испытании всех остальных аппретированных образцов. В то же время у образцов № 3, 10, 11, одинаково обработанных, но без применения аппрета, никакого падения крепости не установлено. Поэтому введение в аппрет уксуснокислого натрия следует считать нецелесообразным. Падение крепости аппретированной ткани при длительной лежке

зависит от вредного действия жировых добавок к аппрету, ст которых поэтому надо отказаться.

4. Крепость образцов диагонали № 40, 41, 12, 42 и № 86 по плащ-палатке, окрашенных по рецепту № 1 и упрочненных растворами смеси хромпика с медным купоросом, хромовых квасцов с медным купоросом, хромпика с серноокислым никелем, как с нанесением аппрета, так и без аппрета, после пятилетней лежки не понизилась.

5. Также не установлено заметного ослабления ткани у образцов диагонали № 14, 44, 13, окрашенных по смесовому рецепту № 1, и у образца плащ-палатки № 90, а также у образцов № 14, 44 и 90, закрепленных одним медным купоросом, и у № 13, закрепленного серноокислым никелем, независимо от того, были ли они аппретированы или нет.

6. Образцы диагонали № 20, 50, 21, 24 и 54, как аппретированные, так и неаппретированные, окрашенные одним компонентом из смесового рецепта № 1, а именно желто-коричневым Ж, и затем обработанные для закрепления окраски смесью хромпика с медным купоросом (№ 20, 50), хромовыми квасцами с медным купоросом (№ 21) и раствором одного медного купороса (№ 24 и 54), после пятилетнего хранения не ослабели.

7. Образцы диагонали № 6 и 25 были окрашены одним сернистым черным ЧФ в концентрации, указанной в смесовом рецепте № 1. При этом образец № 6 аппретировался, а образец № 25 обрабатывался раствором смеси солей меди и хрома, и аппретированию не подвергался. Испытания их посредством динамометра после лежки дали следующие результаты: крепость образца № 6 после 2 лет хранения — 94%, после 3 лет — 95% и после 5 лет — 94%; крепость образца № 25 после 2 лет — 101%, после 3 лет — 98,4% и после 5 лет — 103,4%. Таким образом, ослабления ткани в данном случае за время лежки не произошло.

8. Ткань образцов № 16, 17, 45 и 49, окрашенных сернистыми красителями по рецепту № 2 и затем обработанных растворами солей металлов, причем некоторые из них (№ 45 и 49) были аппретированы, в течение пятилетней лежки также не ослабела.

9. Образцы диагонали № 8, 35, 39 и 69 были окрашены сернистым синим К в концентрации, указанной в рецепте № 2. Затем образец № 8 был аппретирован, № 35 закреплен хромпиком и медным купоросом, № 39 закреплен одним медным купоросом, а № 69, помимо закрепления медным купоросом, еще дополнительно аппретирован. При испытании всех их во время пятилетней лежки ослабления ткани не обнаружено.

10. Образцы плащ-палатки № 72, 73, 74, 81, 75, 85, 77, 78, 79, 80 и 92 были окрашены прямыми красителями по рецептам № 3 и 4, а также отдельными компонентами этих смесовых рецептов, и затем закреплены растворами солей металлов, а также раствором эмульсии и уксуснокислого алюминия. Испытания показали, что в течение пятилетней лежки крепость их не понизилась.

Выводы

1. По данным испытаний, крепость всех исследованных 45 образцов хлопчатобумажной ткани, как только окрашенных сернистыми или прямыми красителями, так и обработанных в целях закрепления окраски солями меди, хрома и никеля, а частью и водопорными составами, при хранении ткани в течение пяти лет не понизилась. Исключение представляют только аппретированные образцы, крепость которых за время пятилетнего хранения незначительно понизилась.

2. При сравнении показателей падения крепости ткани в течение пятилетней лежки с показателями, полученными лабораторным путем по методу Ценкера и НИИЛВ, оказалось, что ускоренные лабораторные методы не дают правильных результатов относительно изменения ткани при длительной лежке, и потому от применения их необходимо отказаться.

3. Утверждения ряда авторов, будто соли металлов, в частности медного купороса, разрушающе действуют на целлюлозу в случае применения их для обработки тканей с целью закрепления окрасок, оказались несоответствующими действительности, как показали опыты с сернистыми красителями.

4. Введение уксуснокислого натрия в состав аппрета при аппретировании тканей специального назначения с целью уменьшения разрушения тканей, окрашенных сернистыми красителями, при длительной лежке в условиях склада оказалось совершенно излишним.

5. Из приведенного фабричного рецепта аппрета видно, что на каждые 1300 м ткани расходуется 10 кг уксуснокислого натрия. При цене его в 4200 руб. за тонну это составляет 42 руб., или 3,23 коп. на 1 м ткани. При выпуске ткани в количестве 25 млн. м в год за счет устранения обработки ткани уксуснокислым натрием получается экономия в 800 тыс. руб., в год; кроме того, освобождается уксуснокислый натрий для других нужд.

РАЗРУШЕНИЕ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ, ОКРАШЕННОЙ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТОПОГОДЫ

Краситель, нанесенный на ткань в процессе облагораживания текстильных изделий, может влиять на процесс разрушения ткани под действием света. Особенно активными ускорителями процесса падения крепости ткани при воздействии атмосферных условий оказались кубовые красители некоторых марок.

Впервые отрицательное действие кубовых красителей на светостойкость хлопчатобумажных волокон было отмечено Галлером⁰⁴ в 1924 г. Затем различными исследователями как за границей, так и у нас в Союзе был проведен ряд работ, посвященных выяснению этого вопроса. При этом все они пришли к заключению, что наиболее сильное действие оказывают желтые и оранжевые кубо-

вые красители, в то время как зеленые и особенно синие красители не являются ускорителями процесса падения крепости ткани.

Ландольт⁹⁵, исследуя светопрочность окрасок, а также тканей, окрашенных различными кубовыми красителями, установил, что вредным каталитическим действием обладают 75% красителей желтых и оранжевых, 50% алых и красных, 30% — фиолетовых, 0% голубых и зеленых.

Маркузе и Головичкина⁹⁶, исследуя влияние кубовых красителей нового стандартного списка на светоустойчивость вискозного шелка, нашли, что средняя потеря крепости вискозного волокна в результате воздействия на него солнечного света понижается в следующих пределах в зависимости от цвета окраски (инсоляция проводилась под стеклом) (в %):

Желтая и оранжевая окраска	25,5
Красная и фиолетовая	16,6
Зеленая	11,5
Синяя	11,0
Коричневая	11,0
Сырая	6,0
Неокрашенный вискозный шелк	10,0

Скульфильд и Пайтель⁹⁷ указывают, что каталитическое действие желтых и оранжевых кубовых красителей при воздействии света проявляется во много раз сильнее, если краситель находится на хлопчатобумажной ткани в восстановленном состоянии. В таком случае достаточно действия света в течение 1 мин., чтобы вызвать качественно заметное повреждение волокна.

Это интересное явление было в дальнейшем исследовано Ландольтом, который нашел, что восстановленное состояние красителя не является обязательным условием; достаточно, чтобы на ткани находились активный кубовый краситель и раствор едкого натра. Хлопчатобумажная ткань, окрашенная циба желтым G и некоторыми другими красителями и затем пропитанная раствором 16 г/л едкого натра концентрации 36° Вё, уже после часа освещения в федометре или на солнце в декабре потеряла до 70% своей первоначальной крепости.

Эффект разрушения ткани в данном случае пропорционален величине концентрации щелочи на ткани. Разрушение замедляется в присутствии гидросульфита и сильно снижается в случае инсоляции высушенной ткани. С красными, фиолетовыми и голубыми кубовыми красителями указанного эффекта не получается.

Каталитический фотохимический процесс, возникающий под действием кубовых красителей, может протекать не только за счет кислорода воздуха, но также и за счет различных окислительных агентов.

Скульфильд и Пайтель в уже упомянутой работе показали, что если вискозную или хлопчатобумажную ткань, окрашенную кубовыми красителями некоторых марок, в особенности желтым или оранжевым, пропитать гипохлоритом и затем подвергнуть действию света, то наблюдается сильное ослабление крепости ткани. Однако

этого не наблюдается на неокрашенной ткани, а также на окрашенной синими и зелеными красителями.

Скульфильд и Торнер⁹⁸ изучали процесс окисления ткани гипохлоритом в присутствии восстановленного красителя в темноте и установили, что ослабление ткани бывает в данном случае одинаковым независимо от цвета кубовых красителей.

Доррет-Смит и Ноддер⁹⁹ подвергли окрашенный кубовыми красителями хлопок действию гипохлорита при различном рН и установили, что если процесс протекает в темноте, то никакого влияния красителя не обнаруживается и повреждение окрашенного хлопка по величине бывает такое же, как и белого.

В присутствии света процесс окисления целлюлозы, окрашенной кубовыми красителями в желтый и оранжевый цвет, резко ускоряется; тогда как неокрашенная целлюлоза в этих условиях окисляется лишь в незначительной степени.

Галлер¹⁰⁰ объясняет это тем, что каталитическое действие красителя прежде всего проявляется в разрушении сопутствующих красителю веществ, которые при этом окисляются. Очищенный же краситель действует непосредственно на волокно.

Мнения о влиянии величины концентрации красителя на волокне на светостойчивость ткани расходятся.

Уайттекер¹⁰¹ считает, что при повышении концентрации красителя на ткани понижается степень ослабления волокна, тогда как большинство других исследователей констатирует повышение процента потери крепости ткани с увеличением концентрации красителя.

Галлер и Виссевичанский¹⁰² несколько иначе подходят к этому вопросу: они утверждают, что максимальное действие света наблюдается при наличии 1—2% красителя на волокне. Очевидно, разрушающее действие красителя на хлопчатобумажную ткань возрастает с увеличением его концентрации лишь до тех пор, пока частицы красителя в волокне не расположатся вплотную друг к другу. При дальнейшем увеличении концентрации красителя поглощение света не изменяется в значительной степени. Кроме того, авторы отмечают полную зависимость между каталитическими свойствами красителя при освещении ткани и степенью дисперсности его, а также характером закрепления красителя на волокне. С уменьшением степени дисперсности красителя снижается его каталитическое действие.

Если краситель применяется по способу набивки, то вредное влияние его сказывается в меньшей мере, чем при крашении. Тщательная промывка окраски с мылом ведет к снижению разрушающего действия красителя.

Механизм каталитического действия кубовых красителей в отношении изменения светостойчивости ткани окончательно еще не выяснен. Это подтверждается наличием большого числа различных объяснений происходящего процесса.

В результате ряда исследований установлена явно выраженная зависимость между цветом красителя и его способностью ускорять

фотохимический процесс разрушения ткани. При этом было высказано предположение, что фотосенсибилизирующее действие красителей зависит от их способности поглощать определенные лучи солнечного спектра.

Механизм фотохимической реакции для белых тканей мы разобрали выше. Здесь отметим лишь особенности реакций, происходящих на окрашенных тканях. По Гротгусу, фотохимический процесс могут вызывать только те лучи, которые поглощаются телом, т. е. лучи, имеющие цвет, дополнительный к цвету тела. Желтые, оранжевые и красные кубовые красители характеризуются большим фотосенсибилизирующим эффектом. Поэтому возникло предположение, что наибольшей активностью обладают лучи той части солнечного спектра, которые имеют длины волн в пределах от 3600 до 4000 Å. Желтые и оранжевые окраски наиболее сильно поглощают эти лучи. Голубые и сине-фиолетовые окраски отражают их и поэтому они относительно безвредны для ткани.

Правильность этого предположения подтверждается опытами Уайттекера¹⁰³. Он установил, что образцы белого искусственного шелка, а также шелка, окрашенного активными кубовыми красителями, очень сильно повреждаются при инсоляции под белым и голубым стеклом и почти совершенно не повреждаются при инсоляции под желтым и красным светофильтром.

Но этой теорией не объясняется причина различной активности некоторых желтых и оранжевых кубовых красителей, например, индантрен желтый G, аливантрон желтый G, индантрен золотистожелтый 3G и ряд других красителей, безвредных для ткани.

Галлер и Висцевианский, стремясь найти способ защиты ткани от окисления под действием света, перекрывали активные кубовые красители красителями, сильно флуоресцирующими в ультрафиолетовом свете. Они предполагали, что достигнутое благодаря этому увеличение флуоресценции в ультрафиолетовом свете должно вызвать отклонение активных лучей и воспрепятствовать окислительному распаду целлюлозы под действием света. Но оказалось, что в результате добавления сильно флуоресцирующих тиозоловых красителей при крашении ткани активными кубовыми красителями увеличивалась только светоустойчивость окрасок, но наряду с этим усиливались фотосенсибилизирующие свойства этих красителей.

Скульфильд и Торнер, определяя величину поглощения света некоторыми кубовыми красителями в зоне волн длиной от 3600 до 4000 Å, нашли, что наибольшей величиной поглощения обладают как раз активные красители, и ничтожной величиной поглощений ультрафиолетовых лучей — малоактивный индантрен бриллиант оранжевый GK.

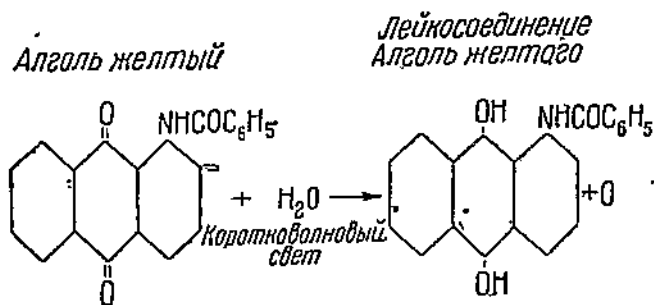
Все сказанное дает основание полагать, что первичным условием активности кубовых красителей является наличие у них способности к поглощению ультрафиолетовых лучей, а также коротковолновых видимых лучей солнечного спектра.

При поглощении красителем ультрафиолетовых или коротковолновых видимых лучей спектра в молекуле его происходит сложный фотохимический процесс, в результате которого увеличивается активность молекулы красителя в отношении различных химических превращений.

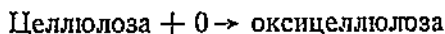
П. П. Лазарев¹⁰¹ считает воздействие световой энергии фактором, вызывающим ионизацию как молекулы самого красителя, так и молекул (кислорода, воды), окружающих краситель и называемых им молекулами «второго рода». Ионизация происходит при приближении этих молекул «второго рода» к возбужденной молекуле выцветающего красителя.

В качестве вторичного явления наступает реакция ионизированных молекул, например, разрушающейся молекулы красителя с кислородом.

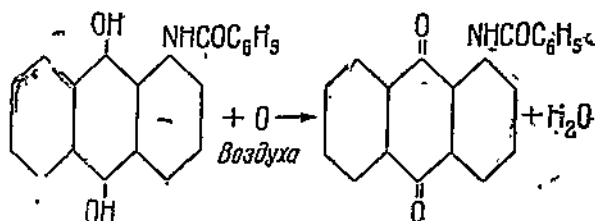
Ландольт¹⁰⁵, основываясь на теории окисления Энглера и Баха, примененной Гебгардом к случаю крашения кубовыми красителями, связывает каталитическое действие активных кубовых красителей с их способностью восстанавливаться в лейкосоединения. По его мнению, этот процесс протекает следующим образом. Под действием света краситель восстанавливается в лейкосоединение за счет выделения атомов водорода из молекулы воды:



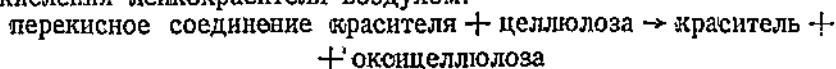
При этом освобождается кислород, который может окислять целлюлозу по уравнению:



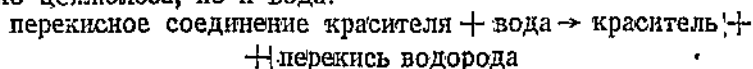
Восстановленный краситель играет в дальнейшем роль передатчика кислорода. Лейкосоединение окисляется, поглощая кислород из воздуха, и затем вновь восстанавливается, передавая кислород целлюлозе:



Скульфильд, применяя ту же теорию Гебгарда и Энглера, считает перекисное соединение красителя промежуточным продуктом окисления лейкокрасителя воздухом:



Во второй фазе реакции акцептором кислорода может быть не только целлюлоза, но и вода:

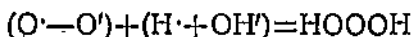


Возможно, этим объясняется то, что каталитические свойства желтых и оранжевых кубовых красителей при действии света проявляются во много раз сильнее, если краситель находится на ткани в восстановленном состоянии.

Шеффильд и Патель²⁹ считают, что некоторые легко восстанавливаемые кубовые красители, нанесенные на хлопчатобумажную ткань, поглощают световую энергию при действии света и восстанавливаются за счет окисления целлюлозы. Образовавшееся таким образом лейкосоединение окисляется затем воздухом или другими окислителями, причем реакция эта отличается интенсивностью. При этом протекают еще побочные реакции с образованием H_2O_2 .

По Байеру, Шеврейлю, Боли и Гебгарду, процесс выцветания красителей под влиянием света распадается на четыре фазы:

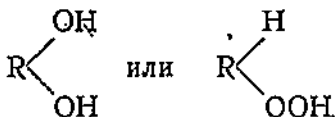
I фаза — образование гипотетического перекисида HOON под действием воздуха, света и ионизированной воды:



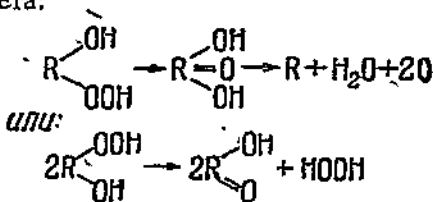
или



II фаза — образование перекиси красителя (вторичная реакция). Ионы OON' , OH' и H' фиксируются побочными валентностями красителя:

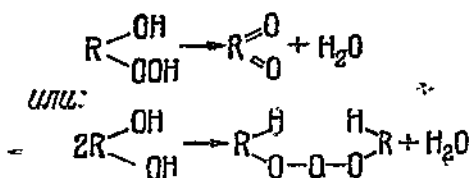


III фаза — разложение перекиси на альдегидные и фенольные продукты с выделением кислорода, остающегося активным благодаря действию света:



Образовавшаяся H_2O_2 разлагается так: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

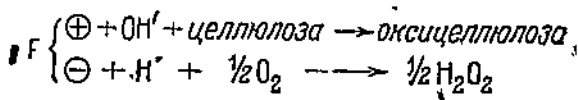
IV фаза заключается в ангидрификации перекисей и гидроперекисей:



Активный кислород, выделяющийся в процессе изменений красителя, может окислять целлюлозу в оксидцеллюлозу.

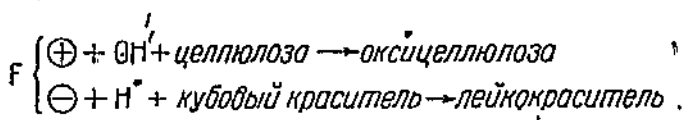
Бауер¹⁰⁷ рассматривает реакции, которые протекают под действием света, не как простые химические реакции, а как процесс молекулярного фотолиза. Он полагает, что в результате абсорбции световой энергии молекула красителя поляризуется. В присутствии влаги и органических примесей она может деполаризоваться и вновь поляризоваться, действуя при этом как возбудитель химических реакций.

Если на ткани находится активный кубовый краситель, то он сообщает целлюлозе повышенную способность к окислению согласно следующему уравнению фотолиза:

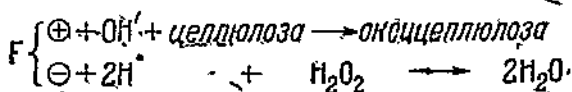


H_2O_2 при воздействии света выделит активный кислород, который может или непосредственно окислять целлюлозу или усиливать окислительное действие сенсibilизатора.

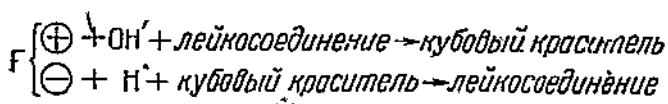
В процессе фотохимических реакций анодный деполаризатор окисляется, а катодный восстанавливается:



Перекись водорода, образующаяся при реакции лейко соединения красителя, усиливает окислительное действие сенсibilизатора (поляризованного красителя), энергично его деполаризуя:



Лейкосоединение красителя можно также считать катодным продуктом фотолиза, который снова поглощается на аноде соответственно уравнению фотолиза:



Если это так, то, значит краситель десенсибилизируется сам, а целлюлоза остается неповрежденной. Автор указывает, что действительно, есть такие кубовые красители, которые не повреждают ткань, например: цибанон желтый G. Следовательно, в данном случае имеется процесс самодесенсибилизации.

Образование лейкосоединения красителя и перекиси водорода при инсоляции ткани, окрашенной активными кубовыми красителями, доказано работами ряда исследователей: Ландольта, Шарвина и Пахшвер и др.

Но всеми указанными теориями не объясняется тот факт, что кубовые красители некоторых марок не оказывают вредного каталитического действия, а наоборот, некоторые из них действуют на ткань защитным образом.

Ряд исследователей пытался объяснить защитное действие этих красителей на ткань химическим строением молекулы красителя. Так, Ландольт, исследуя кубовые красители различных марок, установил, что активными катализаторами при процессе разрушения волокна под действием света являются все антрахиноновые, индоловые и тионафеновые кубовые красители. При этом он заметил, что наличие аминогруппы в молекуле красителя сильно ослабляет вредное каталитическое действие красителя, как например, у гелиндона серого 2В (производное тионафена), в составе которого имеются две первичные аминогруппы.

Кроме того, Ландольт установил, что бензоиламиноантрахиноны являются более сильными катализаторами, чем бензоиламинооксидантрахиноны.

Кунц¹⁰⁸ нашел, что кубовые красители, имеющие в своем составе азотсодержащий гетероцикл (пиридиновое кольцо), обладают менее активными свойствами по сравнению с теми красителями, у которых циклически связанный азот отсутствует. Чем больше понижается основные свойства азота, находящегося в пиридиновом кольце под действием негативно влияющих групп (хлор, фенил и др.), тем более активными свойствами обладает краситель. Влияние отрицательных групп усиливается, если они присоединяются непосредственно к пиридиновому кольцу. И, наоборот, если в молекуле красителя имеются положительные группировки (NH₂, OH и др), действующие усиливающим образом на основные свойства азота в пиридиновом кольце, то сенсibiliзирующее действие красителя понижается.

Этот вывод Кунца подтверждается работой Галлера и Виссвианского. Они также, исследуя антрахинон и его производные, установили активность кислых и неактивность основных групп. Антрахинон в ряду этих красителей по каталитическому влиянию занимает среднее место между антрахиноном с кислыми замещаю-

щими группами и антрахиноном с основными заместителями. Кроме того, они нашли, что β -замещенные продукты более активны, нежели α -замещенные.

При паличии в молекуле красителя углеводородных радикалов также значительно повышается его активность (пример—метиллантрахинон). Авторы объясняют это тем, что при окислении углеводородных радикалов под действием света образуются карбоксильные группы, которые, действуют разрушающе на хлопчатобумажную ткань при освещении.

На основании приведенного обзора работ, посвященных изучению падения крепости ткани, окрашенной кубовыми красителями, при действии света, можно сделать следующие выводы:

1. Многие кубовые красители в той или иной степени способствуют разрушению целлюлозных тканей при инсоляции. Сильным разрушающим действием обладает большинство желтых, оранжевых и красных красителей. Почти не действуют голубые, зеленые и синие.

2. Разрушающее действие восстановленных кубовых красителей значительно увеличивается в присутствии гипохлорита и едкого натра.

3. Химически чистые красители разрушают ткань сильнее, чем технические.

4. При повышении концентрации красителя на ткани свыше 2% сенсibiliзирующие свойства кубовых красителей почти не повышаются.

5. С уменьшением степени дисперсности красителя разрушающее действие его на волокно понижается.

6. Причиной сенсibiliзации тканей кубовыми красителями является абсорбция ими ультрафиолетовых и коротковолновых видимых лучей солнечного спектра. Желтые красители, не абсорбирующие этих лучей, почти не сенсibiliзируют ткань.

7. Процесс протекания химических реакций, происходящих на волокне под влиянием световой энергии, пока еще не выяснен. Однако доказано, что в процессе фотохимической реакции образуются H_2O_2 , лейкосоединение красителя и оксигеллюлоза.

8. Установлено, что величина фотосенсibiliзации зависит от химического строения молекулы красителя. Разрушающее действие его уменьшается при введении в гетероцикл азота и при усилении основных свойств красителя.

Кубовые красители, обладающие наиболее чистыми и приятными оттенками, считаются в настоящее время самыми прочными. Окраски кубовыми красителями отличаются значительной прочностью к воде, щелочам, кислотам, хлору и свету. Но наряду с этим они обладают и указанными выше существенными недостатками, так как являются активными катализаторами в процессе фотохимического окисления целлюлозы.

Это необходимо учитывать, так как ютделочные фабрики применяют кубовые красители, главным образом, при крашении легких летних тканей (маркизет, вуаль, майя, спортсетка и др.), в наи-

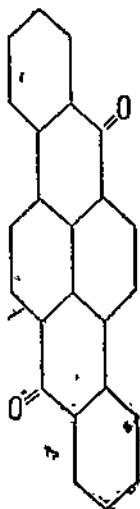
большой степени подвергающихся действию солнечных лучей. В результате полезный срок службы таких тканей значительно сокращается.

Для определения степени разрушения под действием инсоляции хлопчатобумажной ткани, окрашенной наиболее ходовыми марками кубовых красителей, мы использовали бязь стандарт 42. Перед крашением ткань была отбелена при обычном производственном режиме на отделочной фабрике комбината Трехгорной мануфактуры им. Дзержинского.

Для исследования были взяты кубовые красители отечественного производства, наиболее часто применяющиеся на наших отделочных фабриках. Приводим их наименования и структурные формулы:

1.

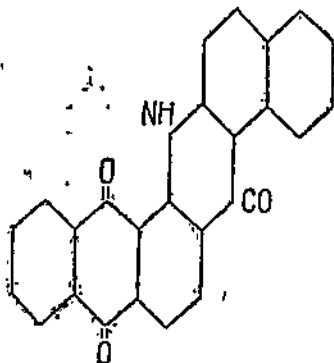
*Кубовый
золотисто-желтый ЖЖ*



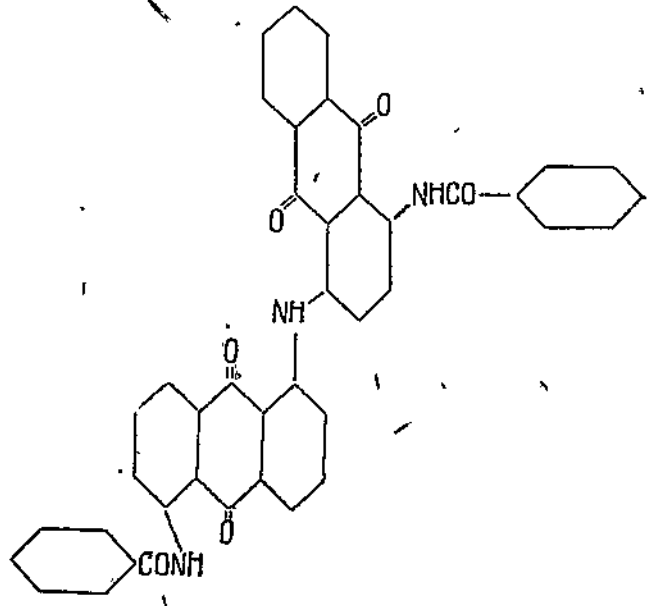
дибензпиренхинон.

2.

Кубовый красный КХ

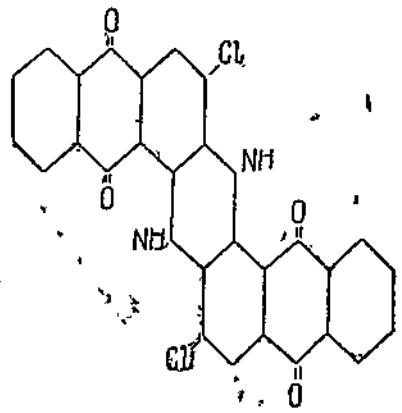


Кубовый коричневый К.



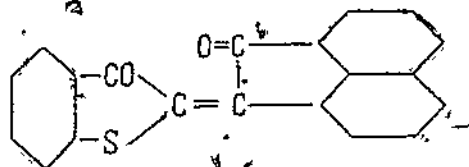
4.

Хлоридантрен



5.

Это индиго синий №

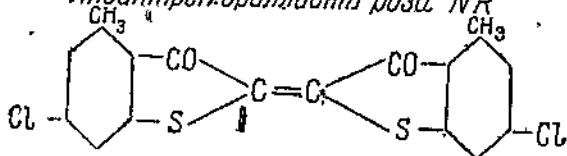


Кроме того, были исследованы: две марки индантреновых красителей иностранного происхождения:

1. Солантрен оранжевый. Формулу этого красителя найти не удалось, известно лишь, что он относится к группе пирантрона.

2.

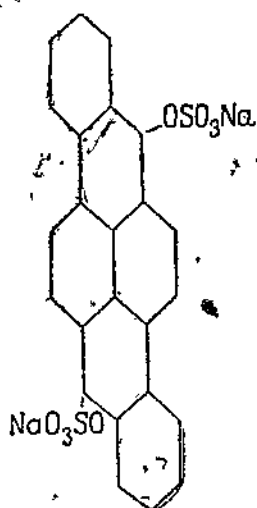
Индантрен бриллиант роза NR



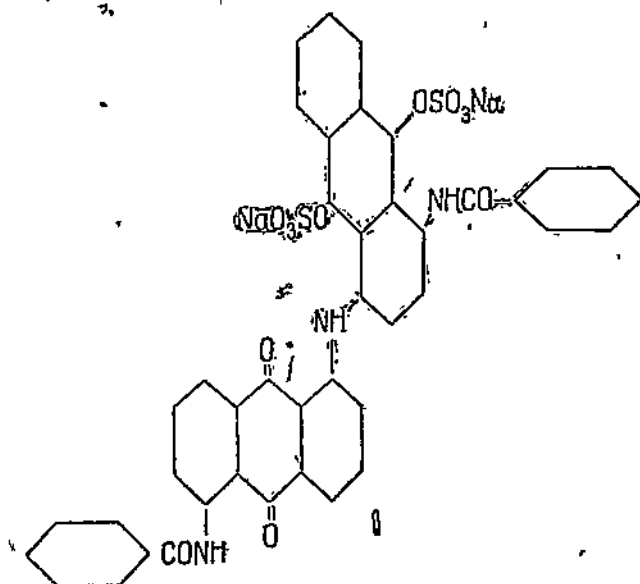
Две марки индигозолей:

1.

*Индигозоль
олаписта-желтый ВЗК*



Индигозоль коричневый IRRD



Крашение образцов ткани производилось в лабораторных условиях. Красильные ванны приготавливались по рецептам, обычно применяемым на производстве.

Рецепт и режим крашения кубовыми красителями

Рецепт:

NaOH 38%Вé	15 г/л
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	15 "
Клея стойарного, разваренного в воде (1:3)	3 г
Лейконола	5 г/л

Модуль ванны 1 : 30. 2% от веса ткани красителя затереть со спиртом и глицерином (1 : 1).

Температура крашения такая же, как и температура восстановления (45—50° для всех красителей, кроме хлориндантрена, у которого она равна 50—55°).

Приготовление красильной ванны. В воду, предварительно нагретую до 45—50° (50—55° для хлориндантрена), вводили клей, лейконол и $\frac{1}{6}$ часть требующегося количества NaOH и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Приготовление матки. Краситель затирали со спиртом, глицерином, небольшим количеством воды (температуры в 45°), NaOH и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Затем мешали и оставляли стоять, добавляя немного воды температуры 45°. Если краситель плохо восстанавливался, смесь немного нагревали.

Когда получалась характерная для куба окраска, матку вливали в приготовленную воду, размешивали и давали стоять 10—15 мин.

Крашение. Красили при помешивании 20—30 мин.

После отжима давали воздушный зрельник. Затем промывали холодной водой, кисловали 2 г/л 30%-ного раствора CH_3COONH и снова промывали холодной водой. Мылом обрабатывали при температуре 85° и при концентрации мыла 6 г/л и Na_2CO_3 —4 г/л.

После этого тщательно промывали ткань холодной водой и сушили.

Рецепт и режим крашения индигозолями

Рецепт:

NaNO_2	12 г/л
NaCl	25

Все компоненты рецепта растворялись в воде при температуре 30—35°. Модуль ванны 1:30, 2% от веса товара.

Крашение. Красили 30 мин. при температуре 50°, помешивая.

После крашения проявляли в H_2SO_4 (20 г/л 77%) в течение 20 сек.; температура при проявлении 50—60°. После этого образцы многократно тщательно промывали холодной водой и сушили.

Испытание образцов в отношении светоустойчивости ткани производилось в естественных условиях путем инсоляции. Образцы одновременно выставлялись на свет в течение 3 мес. (с 1/VI по 1/IX 1939 г.) без стекла. В течение всего периода инсоляции стояла жаркая солнечная погода и полностью отсутствовали дожди. Отбор образцов ткани для исследования производился по истечении каждого месяца.

Результаты испытаний приведены в табл. 20 и на рис. 10, 11, 12 и 13.

На основании этой таблицы и рисунков можно сделать следующие выводы:

1. Крепость хлопчатобумажной ткани уже в процессе крашения частично понижается. Наибольшее падение крепости наблюдается при пользовании кубовым красным КХ (15%) и кубовым золотисто-желтым ЖХ (12,6%).

2. Беленая неокрашенная ткань значительно разрушается под влиянием светопогоды. После инсоляции в течение 1 мес. она потеряла 34% своей первоначальной крепости, а после 3 мес.—44%.

3. Из числа исследованных красителей наиболее активными сенсибилизаторами оказались желтые и оранжевые. При окрашивании кубовым золотисто-желтым ЖХ и солантrenom оранж NR наблюдалось наибольшее разрушение ткани (рис. 10). Крепость ткани, окрашенной кубовым золотисто-желтым ЖХ, после инсоляции в течение 3 мес. понизилась на 75%, тогда как крепость неокрашенной ткани понизилась при тех же условиях на 44%, а ткани, окрашенной солантrenom оранж NR,—на 74%.

Активность красителя индицентрен бриллиант роза NR оказалась меньшей, чем у двух указанных.

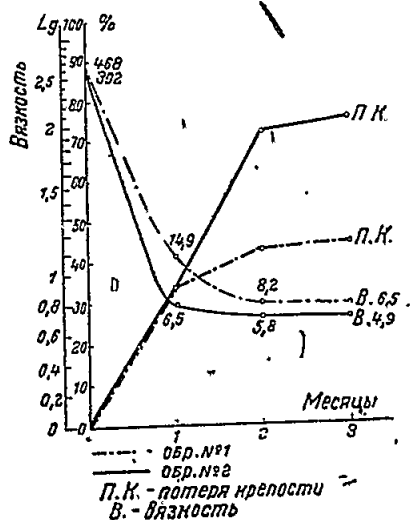


Рис. 10.

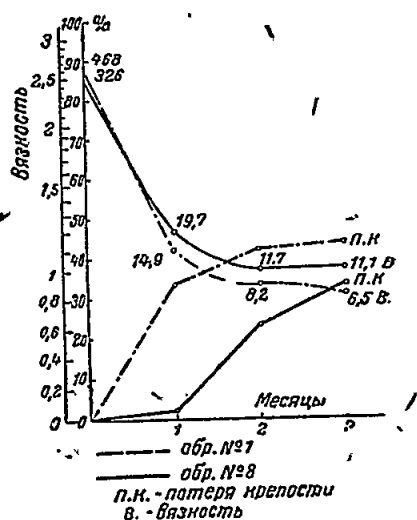


Рис. 12.

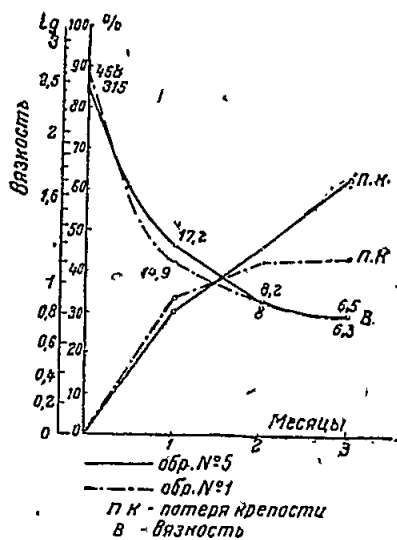


Рис. 11.

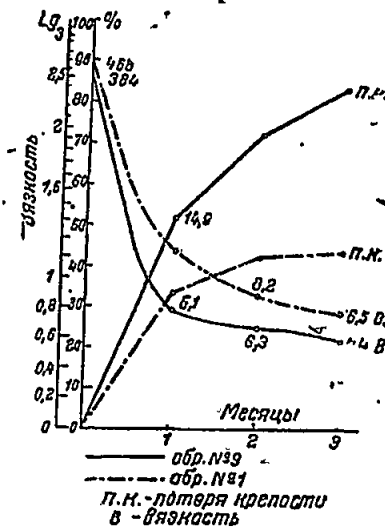


Рис. 13.

4. Крепость ткани, окрашенной тининдиго алым Ж и кубовым красным КХ, по данным динамометрических испытаний, несколько понизилась. На основании результатов определения вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы, а также иодных и медных чисел, эти красители можно отнести к числу не влияющих на процесс фотохимического окисления целлюлозы (рис. 11).

5. С несомненностью установлено, что синий кубовый краситель хлориндантрен оказывает защитное действие на ткань при инсоляции. Падение крепости ткани, окрашенной этим красителем, по

всем показателям меньше, чем у белой ткани. Такие же, хотя и несколько слабее выраженные результаты дало испытание кубового коричневого К (рис. 12).

6. Индигозоли оказывают значительно большее ускоряющее действие на процесс разрушения тканей при инсоляции, чем кубовые красители. При этом индигозоль золотисто-желтый вызывает большие разрушения, чем индигозоль коричнево-желтый JRRD. Падение прочности ткани, окрашенной индигозолем золотисто-желтым, после 3 мес. инсоляции достигло 84% и после 1 мес. — 52% (рис. 13). Потеря крепости ткани, окрашенной индигозолем коричневым, за то же время оказалась равна соответственно 71 и 37%.

Разрушающее действие на ткань в процессе ее инсоляции некоторых кубовых красителей отмечали многие исследователи, но в отношении индигозольных таких указаний не встречалось, и мы это явление наблюдали впервые. Причинами разрушения ткани индигозолями следует считать неполное разрушение эфирных групп красителя и недостаточную промывку окрашенного товара.

7. Необходимо отметить зависимость между светопрочностью окрасок и светостойкостью окрашенной ткани. Так, окраска ткани хлориндантреном и кубовым коричневым К, которые обладают значительной светопрочностью, оказывает защитное действие на ткань в процессе ее инсоляции.

У наиболее выгоревших образцов тканей, окрашенных кубовым золотисто-оранжевым ЖХ, солантреном оранжевым NR и индантреном бриллиант роза NR, установлена и наибольшая потеря прочности в процессе инсоляции.

То же самое происходит и при крашении тканей индигозолями.

Это вполне согласуется со взглядами Ландольта, Скульфильда, Шеффилда на механизм фотохимической реакции, происходящей на тканях, окрашенных кубовыми красителями.

8. Результаты испытаний вполне согласуются с выводами Кунца, Ландольта и Гайлера-Висцевянского о связи между строением молекул красителя и светостойкостью окрашенной ткани.

Наиболее активными сенсбилизаторами оказались дибензпиренхинон (кубовый золотисто-желтый ЖХ) и производные пирантрона (солантрен оранжев).

Кубовый красный КХ, не ускоряющий разрушения ткани, имеет в составе молекулы азотсодержащий гетероцикл. Кубовый коричневый К тоже имеет азотсодержащий гетероцикл; незначительное сенсбилизующее действие его объясняется наличием аминогрупп, правда, бензолированных. Увеличение количества атомов азота в гетероцикле (например хлориндантрен) придает красителю защитные свойства по отношению к разрушению ткани под действием света. При этом положительное влияние азота в гетероцикле, очевидно, превалирует над отрицательным действием кислых заместителей С1-групп.

Тиоиндиговые красители (тиоиндиго алый Ж) не оказывают никакого влияния на процесс разрушения ткани. То же установлено Ландольтом в отношении циба-коричневого.

При крашении индантренным бриллиант роза NR отрицательное влияние оказывают кислотные заместители С1-группы и углеводородные радикалы. Очевидно, поэтому указанный краситель заметно способствует разрушению ткани.

9. Признавая всю важность широкого применения кубовых красителей при крашении хлопчатобумажных тканей, поскольку они дают хороший колористический эффект, мы все же рекомендуем применять в производстве только те кубовые красители, которые не являются сенсбилизаторами разрушения ткани. Соответственно этому Наркомхимпром должен выпускать для нужд текстильной промышленности только такие кубовые красители, которые не ускоряют процесса разрушения ткани при ее носке.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОУСТОЙЧИВОСТИ И СВЕТОПРОЧНОСТИ ТКАНЕЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В предыдущих разделах нашей работы мы останавливались на вопросах исследования тканей, окрашенных в цвет хаки прямыми и сернистыми красителями. Кроме того, там же были рассмотрены и различные виды дополнительных обработок тканей с целью придания им улучшенных свойств. Установлено влияние этих обработок как на устойчивость окрасок к различным факторам воздействия, так и на светопрочность красителей и светостойкость целлюлозы.

Учитывая всем известные недостатки красителей, применяемых для крашения тканей специального назначения, а также неоднократные указания представителей потребляющих организаций на необходимость перехода при крашении этих тканей в цвет хаки на другие классы красителей, мы считали необходимым провести исследование ткани, окрашенной кубовым оливковым ЗГ. Краситель — импортный, формула строения его нам неизвестна. Причиной выбора для исследования именно этого красителя послужило то обстоятельство, что этот краситель применялся для крашения тканей, предназначенных для некоторых иностранных армий. Это почти единственный кубовый краситель, известный нам как дающий нужный цвет при крашении одним красителем. Кроме того, он был получен в достаточных количествах для проведения опытных партий крашения.

Целью этой части работы мы поставили исследование, с интересующей нас точки зрения, плащ-палатки, окрашенной кубовым оливковым ЗГ, и сравнение полученных данных с результатами лучших вариантов крашения с последующей обработкой, полученными для прямых и сернистых красителей.

Подготовка ткани к крашению. Плащ-палатка стандарт 386, так же как в случаях прямого и сернистого крашения, пропускалась на раствор диафарина с концентрацией 10 г/л при температуре 50°, ва-

тем лежала 12 час. После лежки промывалась теплой (50°) и холодной водой; сушилась на барабанах.

Режим крашения и рецептура. Маточный раствор красителя (куб) готовили следующим образом:

Красителя кубового оливкового ЗГ	200 г
Ализаринового масла	500 „

Тщательно затирали и затем добавляли 4 л теплой воды (50°). Подготовленный таким образом краситель вливали в заранее приготовленный раствор:

Воды 50°	16 л
Едкого натра 38°Вé	660 мл
Гидросульфита	634 г

Восстановление продолжали 30 мин. при температуре 50°. Крашение проводили в кубе следующего состава:

Воды теплой (50°С)	80 л
Едкого натра 38°Вé	340 мл
Гидросульфита	266 г
Поваренной соли	2,5 кг
Соды кальцинированной	100 г
Куба матки	20 л

Крашение ткани продолжалось 1 час при температуре 50°.

Обработка ткани после крашения. Тщательная промывка холодной водой. Во время промывки одновременно происходило и окисление лейкосоединения красителей на ткани.

Затем 15-минутная промывка ткани на мыльно-содовом растворе, содержащем мыла 3 г/л и соды 0,3 г/л. Температура моечной ванны 80°.

Дополнительная промывка на теплой и холодной воде.

Сушка ткани на барабанах.

Из окрашенной ткани были приготовлены для исследования семь образцов.

Образец № 1 — исходный, только окрашенный.

Образец № 2 — образец окрашенной ткани дополнительно обрабатывался в течение 30 мин. на растворе, содержащем: медного купороса — 6 г/л, уксусной кислоты 32%-ной — 4,5 мл/л, при температуре 80°. Обработка проводилась в барке. Затем ткань промывалась на теплой и холодной воде и сушилась.

Образец № 3 — образец упрочнялся на растворе, содержащем: медного купороса — 3,2 г/л, калиевого хромпика — 3,2 г/л, уксусной кислоты 32%-ной — 3,2 мл/л.

Режим обработки тот же, что и предыдущего образца.

Образец № 4 — упрочнен продуктами конденсации из: 60 г мочевины, 1 г буры и 212 г формалина нейтрального 22%-ного.

После конденсации продукт доводили до 1 л и затем обрабатывали ткань.

Ткань сначала сушилась в обычных условиях и затем подвергалась бакингу в течение 10 мин. при 110° (привес конденсата — 5—6%, от веса ткани).

Образец № 5 — упрочнен на растворе ДЦУ с уксуснокислой медью по следующему рецепту: ДЦУ — 30 г/л, уксуснокислой меди — 64 г/л.

Температура обработки 60°, время — 30 сек. Обработка проводилась на плюсовке.

Образец № 6. — упрочнен на растворе одного ДЦУ — 30 г/л при температуре 65° в течение 10 мин.

Образец № 7 — оплюсован 2%-ным раствором хитозана в 2%-ном растворе уксусной кислоты.

Заготовленные образцы ткани были подвергнуты по принятой нами методике испытаниям в период мая и июня 1941 г. Результаты испытаний приведены в табл. 21.

Таблица 21

Результаты испытания прочности окраски кубовым оливковым ЗГ

Прочность	Неупрочненный	Упрочнен. мед-ным купоросом	Упрочнен медным купоросом с хромпиком	Упрочнен конденсатом	Упрочнен ДЦУ с уксуснокислой медью	Упрочнен ДЦУ	Упрочнен хитозаном	Ткань, подготовленная к крашению
К поту	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	
» теплomu мылу	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	
» мылу на кипу	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	
» мылу на кипу с трением	5/5	4/4	5/4	5/5	5/5	4/5	5/5	
» трению	4/3	4/3	4/3	3/4	3/4	4/3	4/4	
» светопогоде и свету	5/5	4/5	4/5	5/5	4/4	5/5	4/5	
» продолжительной инсоляции:								
после 1 мес.	5	4	5	5	4	5	5	
" 2 "	5	4	4	4	4	5	4	
Потеря крепости при инсоляции (в %)								
спустя 1 мес.	1,8	4,7	12,9	1,2	5,2	0,8	4	12,6
" 2 "	21,1	20,5	23,2	21	19,8	11,6	19,6	15,6

На основании анализа показателей, приведенных в таблице, можно сделать следующие выводы:

1. Плащ-палатка, окрашенная кубовым оливковым ЗГ, почти по всем испытаниям имеет отличные показатели и характеризуется высшим баллом по прочности. Исключение составляет только испытание на трение: в сухом виде балл 4 и в мокром — 3.

2. Кубовый оливковый ЗГ, нанесенный на хлопчатобумажную ткань, не ускоряет разрушения ткани под влиянием атмосферных условий. Ткань, подготовленная к крашению, за первый месяц потеряла 12,6% своей первоначальной крепости, а окрашенная этим красителем — только 1,8%, за 2 месяца инсоляции соответствен-

но — 15,6% для неокрашенной и 21,1% для окрашенной. Таким образом, в течение первого месяца инсоляции эта окраска служит антикоррозирующим покрытием, задерживающим разрушение ткани. При продолжительной инсоляции разрушение окрашенной ткани идет более интенсивно, чем неокрашенной.

3. Дополнительная обработка окрашенной ткани препаратом ДЦУ (30 г/л, образец № 6) на 50% уменьшает падение крепости от атмосферных воздействий при длительной инсоляции по сравнению с окрашенным образцом (№ 1) при сохранении почти всех остальных отличных показателей по другим видам испытаний.

4. Все остальные виды дополнительных обработок не улучшают основных показателей испытуемой ткани, а иногда ухудшают ее и поэтому являются вредными.

Для сравнения качества получаемых окрасок хлопчатобумажной ткани кубовым оливковым ЗГ, сернистыми и прямыми красителями с упрочнением необходимо дать характеристику требований, которым должны удовлетворять ткани специального назначения.

По нашему мнению, эти требования следующие:

1. Окраска должна маскировать бойца от противника.
2. Не должна быть маркой и не загрязнять нижнего белья.
3. Окраска должна быть во всех отношениях устойчивой к атмосферным воздействиям как в части светостойкости самого красителя, так и светостойкости целлюлозы.

4. При длительном хранении ткани в складских условиях окраска не должна оказывать вредного влияния на крепость ткани.

5. Ряд других, второстепенных требований, на которых мы останавливаться не будем.

Факторы, влияющие как на окраску, так и на самую ткань в условиях эксплуатации, следующие:

- 1) атмосферные воздействия и особенно солнечный свет,
- 2) мокрые обработки (стирка),
- 3) влияние пота,
- 4) механические воздействия (трение и др.),
- 5) уличная пыль и грязь.

При сравнении результатов, полученных при исследовании этих трех классов красителей (для одного и того же цвета хаки, мы можем первое требование опустить. Все три крашения вполне отвечают поставленному условию.

Все остальные показатели сведены в табл. 22.

Анализ показателей этой таблицы при сравнении всех видов крашений позволяет сделать следующие выводы:

1. Испытание по общесоюзному стандарту № 10085-39 на светостойкость и свет для окрашенных образцов без упрочнения показало, что лучший результат имеет образец, окрашенный кубовым оливковым ЗГ, характеризующийся баллом 5/5; затем идет образец, окрашенный сернистым хаки 59, с показателем прочности 4/5 и на последнем месте стоит образец, окрашенный по смешовому рецепту прямых красителей, имеющий показатель 3/4.

Сравнительные результаты испытаний ткани, окрашенной в цвет хаки кубовыми, сернистыми и прямыми красителями

Вид крашения и обработки	Прямое крашение по смешанному рецепту № 2: синий с/п, желтый 3Х, коричневый К			Сернистый краситель хаки 59		Кубовый оливковый 3Г	
	неупрочненный	упрочненный медью и хромиком	неупрочненный	упрочненный ДЦУ	неупрочненный	упрочненный ДЦУ	
Прочность							
К светопогоде, свету и по ОСТу 10085	3/4	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	
К мылу теплому	5/2	5/3	5/4	5,5	5/5	5/5	
„ „ на кипу с трением	4/2	4/3	4/1	4,2	5/5	4/5	
„ поту	5/2	5/3	5/5	5,5	5/5	5/5	
„ трению	3/2	3/2	3,2	4/2	4/3	4/3	
Степень выцветания:							
через 1 мес.	3	5	4	5	5	5	
„ 2 „	1	4	3	5	5	5	
Потеря крепости при инсоляции (в %)							
через 1 мес.	3,9	2,2	5,8	0	1,8	0,8	
„ 2 „	11,7	8,3	15,1	10,5	21,1	11,6	

После упрочнения окрасок образцов, окрашенных кубовым оливковым и сернистым хаки 59, препаратом ДЦУ, а образца, окрашенного прямыми красителями—медью и хромом, показатели испытаний выравниваются и характеризуются для всех образцов величиной 5/5.

2. Выцветание окраски неупрочненных образцов под влиянием продолжительной инсоляции характеризуется по истечении первого месяца инсоляции для кубового оливкового баллом 5, для сернистого хаки—4 и для прямых красителей—3; после двух месяцев—соответственно 5, 3 и 1; для упрочненных образцов после первого месяца инсоляции по всем трем видам крашения—баллом 5. После двух месяцев испытания для кубового и сернистого крашения—баллом 5, а для прямого—4.

3. Потеря крепости ткани в процентах к крепости неокрашенной для окрашенных неупрочненных образцов после первого месяца инсоляции характеризуется следующими величинами: для кубового—1,8%, сернистого 5,8% и для прямых красителей—3,9%, а через 2 мес.—21,1, 15,1 и 11,7%. Для упрочненных образцов после месяца инсоляции: для кубового—0,8%, сернистого—0% и прямых красителей—2,2%; по истечении двух месяцев инсоляции соответственно—11,6, 10,5, 8,3%.

4. Введение дополнительной обработки окрашенной ткани кубовым оливковым 3Г и сернистым хаки 59, препаратом ДЦУ, а окра-

шенной по смешовому рецепту прямых красителей—раствором солей меди и хрома, резко увеличивает светопрочность окраски с одновременным уменьшением разрушения самой ткани (целлюлозы).

5. Исследование прочности ткани, окрашенной кубовым оливковым ЗГ, сернистым хаки 59 и по смешовому рецепту прямых красителей, к действию теплого мыла, мыла на киплу с трением, к поту и трению показало, что упрочняющие обработки заметного улучшения этих показателей не дают. Учитывая, что по условиям эксплуатации плащ-палатки эти показатели большого значения не имеют, они могут быть признаны удовлетворительными.

6. На основании проведенной работы мы утверждаем, что для окраски хлопчатобумажной плащ-палатки применение дорогостоящего красителя кубового оливкового ЗГ, как не дающего значительных преимуществ по сравнению с сернистыми и прямыми упрочненными окрасками, нецелесообразно.

Крашение плащ-палатки в послевоенный период мы рекомендуем проводить сернистым хаки 59 с последующей обработкой ДЦУ или прямыми красителями по смешовому рецепту № 2 с последующей обработкой растворами солей меди и хрома.

Оба разобранные варианта крашения дают высокую светопрочность окраски и одновременно хорошую светостойкость целлюлозы при вполне удовлетворительных остальных показателях окрашенной ткани.

ВЛИЯНИЕ СВЕТОПОГОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ТКАНЕЙ, ОКРАШЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

Современный прочный цвет хаки, отвечающий ряду требований, можно получить не только с помощью красителей, но также и с помощью окислов металлов. В Англии долгое время получали хаки с помощью двух металлических окислов: окиси хрома и окиси железа. Окраски, получаемые при помощи окислов металлов, хорошо противостоят воздействию воздуха, пыли, солнца (даже в самых жарких странах), а также трению, многократным обработкам кипящим мылом, поту и другим воздействиям.

Способ крашения окислами металлов весьма громоздок и заключается в пропитке окрашиваемой ткани в предварительно приготовленных растворах уксуснокислых или муравьинокислых солей хрома и железа.

После пропитывания ткани следует запаривание при 80—90° и последующий пропуск через раствор соды. Ткань, обработанная таким способом, содержит до 10% привеса в виде окислов металлов, что придает ей жесткость. Французы при крашении ткани в цвет хаки с помощью металлов добились более мягкой отделки. Эта мягкость получается вследствие специальной обработки ткани, допускающей полное проникание в ткань металлических гидратов, а также многократными промывками теплой и горячей водой.

Согласно ряду американских патентов, минеральное хаки хлопчатобумажной ткани можно получить при помощи окиси хрома,

двуокиси марганца и окиси железа. Металлические окислы получаются в присутствии углеводов, гидролизованых в кислой среде, например крахмала, декстрина.

При введении в подкисленные растворы этих соединений бихромата происходит восстановление его с образованием солей гликолевой и оксимасляных кислот. Едкие щелочи затем превращают хромовые соли в нерастворимые окислы, дающие окраски цвета хаки.

Громоздкость при проведении процесса крашения и значительный процент привеса окислов металла, приводящий к жесткости окрашенной ткани, заставил научно-исследовательскую мысль работать в направлении уменьшения количества наносимых окислов путем предварительной загрузки ткани перед нанесением на нее окислов. В качестве веществ, загрунтовывающих фон, следует назвать: сернистые и субстантивные красители, дубильные экстракты и сажу.

Такие вещества, как сернистые красители или сажа, не вступают во взаимодействие с окислами металлов, так что фактически являются механическим грунтом, и окислы металлов отлагаются на них в виде пленок. В случае применения дубильных экстрактов происходит лакообразование между субстантивно закрепившимися на волокне дубильными экстрактами и солями металлов.

Настоящий раздел нашей работы ставит себе целью получение хаки на хлопчатобумажной плащ-палатке с помощью экстрактов, сажи, сернистых красителей в присутствии солей металлов, а также сравнение прочности полученных окрасок с окрасками сернистыми, субстантивными и кубовыми красителями.

Окраски цвета хаки минеральными солями были получены согласно указанным ниже технологическим обработкам.

Образец № 1. Ткань пропитывалась на джигере в три прохода при температуре 80—90° на растворе экстракта скумпии с концентрацией 100 г/л; сушилась; затем обрабатывалась в три прохода на джигере в растворе: 15 г/л медного купороса и 40 г/л аммиака 25 %-ного.

Дальше передавалась на другой джигер, где промывалась в два прохода на горячей воде (80°) и в два прохода на холодной воде, после чего отжималась и сушилась на барабанах.

Образец № 3. Ткань пропитывалась при тех же условиях на растворе дубового экстракта с концентрацией 10 г/л; сушилась; затем обрабатывалась на растворе железного купороса 20 г/л при температуре 30°, промывалась один раз на теплой воде и сушилась. Дальше этот образец проходил все стадии обработки образца № 1, т. е. обрабатывался раствором скумпии и медноаммиачным раствором, промывался и сушился. Если первый образец имел желто-коричневую окраску, то этот образец имел цвет хаки.

Образец № 9. По всем проводкам аналогичен образцу № 3. Разница только в том, что закрепление после обработки раствором скумпии проводилось не медноаммиачным раствором, а

медным купоросом. Цвет образца был получен близкий к предыдущему, но несколько коричневее.

Образец № 10. Ткань загрунтовывалась при шести проходах джигера при температуре 90° на сернисто-черном красителе с концентрацией 9 г/л и 40% сернистого натрия от веса красителя; промывалась горячей и холодной водой; сушилась.

Затем загрунтованная ткань плюсовалась на растворе: 20 г/л медного купороса и 20 г/л железного купороса, сушилась; плюсовалась раствором 0,4 г едкого натра на литр воды при температуре 80—85°; промывалась два раза на горячей и холодной воде; отжималась и сушилась.

Образец № 4. Загрунтовка сернистым черным по проводке образца № 10 и последующие обработки, как у образца № 1.

Образец № 2. Загрунтовка сернистым черным, затем обработка раствором скумпии и закрепление медным купоросом по режиму, аналогичному с образцом № 9.

Образец № 12. Загрунтовка на джигере при шести проходах и температуре 60—80°, на суспензии: 5 г/л сажи и 12 г/л контакта. Сажа с контактом предварительно пропускалась через коллоидную мельницу. Далее ткань промывалась на холодной воде на растворе 5 г/л соды при температуре 80°, еще раз промывалась холодной водой и сушилась. Затем ткань плюсовалась на растворе солей: 20 г/л железного купороса, 20 г/л медного купороса; сушилась. Проявление на растворе щелочи 0,4 г/л едкого натра при температуре 80—85°. Промывка ткани по два раза на горячей и холодной воде и сушка.

Образец № 5. Подготовка ткани на саже такая же, как и образца № 12. Дальнейшая обработка на растворе скумпии и закрепление на медноаммиачном растворе по режиму образца № 1.

Образец № 8. Окрашен по рецепту образца № 5, но закрепление проведено на растворе медного купороса.

Образцы № 6 и 7. Окрашены так же, как № 5 и 8, но подготовка сажей вели суспензией с концентрацией сажи 3 г/л.

Образец № 11. Для выяснения влияния на ткань при длительном атмосферном воздействии сажи образец-был пропитан на суспензии сажи с концентрацией 5 г/л и контакта 12 г/л.

Образец № 13. Получен плюсованием при температуре 50° на растворе:

Уксуснокислого железа 15°Вé	850 мл
Декстрина 1:1	50 г
Сажи 1:3 с контактом	85 "
Воды	до 1000 мл

После плюсования ткань высушивалась, а затем обрабатывалась при температуре 60° на растворе 15%-ного едкого натра 38° Вé, промывалась, сушилась на барабане.

Все окрашенные по вышеуказанным рецептам образцы, кроме № 13, инсолировались в одинаковых условиях со всеми остальными образцами, подвергались испытаниям на прочность к мокрым обработкам, свету, светопогоде и динамометрированию.

Результаты испытаний сведены в табл. 23.

Прочность	Экстракты			Сернистый черный				Сажа - 5 г/л				Сажа 3 г/л			Подготовленный к крашению		
	Скупина, закред., медно-аммиачн. раствором	Дубовый закред. FeSO ₄ +скупина с		Скупина с		Железный купорос и медный купорос	Скупина с		Медно-аммиачн. раствором	Медно-аммиачн. раствором	Медно-аммиачн. раствором	Скупина с		Сажа с железом			
		медно-аммиачн. раствором	медн. купоросом	медно-аммиачн. раствором	медно-аммиачн. раствором		медно-аммиачн. раствором	медно-аммиачн. раствором				медно-аммиачн. раствором	медно-аммиачн. раствором				
1	3	9	10	4	2	11	12	5	8	6	7	13	14				
К ногу	5/1	5/3	5/4	5/3	5/4	—	5/5	5/4	5/4	5/3	5/3	5/4	—	—	—	—	—
" мылу тешлоку	5/5	4/4	5/4	5/4	5/4	—	4/4	5/4	5/4	5/3	5/3	5/4	—	—	—	—	—
" " на кипу	4/3	4/3	5/4	5/4	4/3	—	4/4	5/3	5/3	5/3	5/3	5/3	—	—	—	—	—
" " на кипу с тресом	5/3	5/3	5/4	4/3	5/4	—	3/4	5/3	4/3	5/3	5/3	5/3	—	—	—	—	—
" трению	4/3	4/2	3/2	3/3	4/3	—	3/2	3/3	3/2	3/3	3/3	3/3	—	—	—	—	—
" свету и светологоде	4/4	4/5	—	5/5	5/5	—	—	4/5	4/5	4/5	4/5	—	—	—	—	—	—
Продолжительной инсоляции:																	
1 мес.	4	4	—	4	4	—	—	3	3	4	2	—	—	—	—	—	—
2 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 "	4	1	2	1	2	—	—	3	3	3	2	—	—	—	—	—	—
Потери крепости в % при инсоляции:																	
спустя 1 мес.	6,5	7,9	10,6	6,7	5,3	—	—	7,4	12,6	23,8	10,8	—	—	—	—	—	8,3
" 2 "	14,8	19,2	19,2	17,4	9,3	—	—	23,6	25,0	32,3	18,4	—	—	—	—	—	26,8
" 3 "	16,6	23,7	26,6	24,2	15,4	—	—	35,5	30,2	36,9	27,6	—	—	—	—	—	35,3

Анализируя цифровой материал, приведенный в таблице, мы делаем следующие выводы:

1. а) Ткань, окрашенная в цвет хаки экстрактами с последующей обработкой солями металлов (образцы № 1, 3—9), характеризуется различием оттенков от желто-коричневого (образец № 1) до коричневого с зеленоватым оттенком (образец № 9).

б) Прочность к светопогоде и свету по ОСТу оценивается приемлемым (баллом 4/4 и 4/5, т. е. она не хуже, чем у сернистых и прямых красителей.

в) Светопрочность окраски при длительной инсоляции в 1 и 3 мес. удовлетворительна только у образца № 1, у остальных двух через 3 мес. инсоляции она оценивается баллом 1, т. е. явно неудовлетворительна.

г) Светоустойчивость окрашенной ткани при длительной инсоляции выше, чем у подготовленной к крашению (образец № 14). Особенно по светоустойчивости ткани выделяется образец № 1. Так, например, ткань, подготовленная к крашению, за первый месяц инсоляции потеряла 12,6% крепости к исходной; через 2 мес.—32,0% и через 3 мес.—41,2%. Для окрашенной соответственно—6,5; 14,8 и 16,6%, т. е. падение крепости под влиянием инсоляции снижается больше, чем на 50% по сравнению с тканью неокрашенной.

д) Все остальные показатели испытания к мокрым обработкам и трению могут быть признаны удовлетворительными, и они не хуже, чем у сернистых и прямых окрасок.

2. а) Ткань, окрашенная в цвет хаки методом подцветки (грунтовкой) сернистым черным, а затем обработкой солями металлов (образец № 10), с грунтовкой сернистым красителем и затем с нанесением скумпиевого экстракта и солей металлов (образцы № 4 и 2) дает темный цвет хаки с зеленоватым оттенком (образец № 10) и нормальный хаки (образцы № 5 и 2).

б) Прочность к светопогоде и свету по ОСТу хорошая и характеризуется для образцов № 4 и 2 баллом 5/5.

в) Светопрочность окраски при длительной инсоляции весьма мала: так, через один месяц инсоляции она дает балл 4, а через три мес.—1 и 2.

г) Светоустойчивость целлюлозы такая же, как у предыдущих образцов. Особенно характерные показатели потери крепости ткани при длительной инсоляции дает образец № 2. Он за месяц инсоляции потерял только 5,3% крепости, за два—9,3% и за три—15,4% вместо 41,2% для образца, подготовленного к крашению.

д) Выводы по остальным показателям испытания остаются те же, как и в предыдущем случае, т. е. они не хуже, чем для сернистых и прямых красителей.

3. а) Для ткани, окрашенной с предварительной грунтовкой сажей, затем обработанной солями металлов (образец № 12) и экстрактом скумпии с солями металлов (образцы № 5, 8, 6 и 7),

получены цвета хаки от темнокоричневых с зеленоватым оттенком до нормального цвета хаки. Но все они имеют грязноватый, неровный оттенок, беспокоящий глаз.

б) Прочность к светопогоде и свету хорошая, характеризуемая баллом 4/5, а для образца № 7 — 5/5.

в) Светостойкость окраски при длительной инсоляции — средняя и оценивается через три месяца инсоляции баллом 3 и баллом 2 — для образца № 7.

г) Светостойкость окрашенной ткани несколько ниже, чем у образцов, разобранных в предыдущих разделах, но она все же для всех образцов выше, чем у неокрашенной ткани. Это снижение эффекта уменьшения падения крепости окрашенной ткани нельзя отнести только за счет влияния введенной сажи.

Образец № 11, пропитанный суспензией сажи, показал значительное уменьшение падения крепости ткани при длительной инсоляции. Так, после первого месяца инсоляции он потерял 6,5% крепости, за два месяца — 9,3% и за три — 18,2%. Следовательно, нанесение сажи на ткань является предохранительным покрытием ткани от атмосферной коррозии.

Образец № 13, окрашенный обновленным способом суспензией сажи и уксуснокислым железом с добавкой джестрина, исследованный только в отношении к мокрому обработкам и трению, показал очень низкую прочность к трению, характеризующуюся баллом 1/1.

Выводы

1. Окраску хлопчатобумажной ткани в цвет хаки от коричневого через оливковые до светлокоричневого цвета можно получить как путем применения одних солей металлов, так и путем комбинирования сернистого красителя, сажи, экстрактов с солями металлов.

2. Полученные окраски по своим качественным показателям не отличаются особыми преимуществами по сравнению с субстантивными и сернистыми красителями.

3. Учитывая сложность получения окрасок металлическими солями и недостаточную стойкость их к кислотам, а некоторых и к трению (№ 13), применение их можно рекомендовать только при отсутствии возможности получить нужные окраски субстантивными и сернистыми красителями.

4. Из всех исследованных вариантов наиболее удачным следует считать образец № 1 (песочного цвета), показавший высокую светостойкость окраски, светостойкость целлюлозы и хорошие показатели к мокрому обработкам.

5. В тех случаях, когда качеством к трению можно пренебрегать, мы рекомендуем, как наиболее простой по методу крашения обновленным способом, вариант № 13.

ВЛИЯНИЕ СВЕТОПОГОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ХЛОПЧАБУМАЖНОЙ ТКАНИ, ОКРАШЕННОЙ НЕРАСТВОРИМЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ

В этом разделе описываются работы, имевшие целью:

1) выяснить влияние окраски, полученной с помощью нерастворимых «ледяных» азокрасителей, на крепость хлопчатобумажной ткани, подвергающейся длительному воздействию света и атмосферных условий; 2) сравнить обычно употребляемый метод крашения тканей азокрасителями с так называемым рациональным методом по рецепту Ростовцева в отношении изменения крепости ткани при тех же условиях; 3) выявить влияние компонентов окрашивающих растворов на разрушение ткани в процессе инсоляции и роль операции промывки ткани после крашения и 4) найти такие методы обработки ткани, при которых уменьшается разрушение окрашенной ткани при инсоляции.

Выяснение указанных вопросов представляет большой интерес с точки зрения борьбы за качество текстильных изделий и дает возможность наметить пути разрешения вопроса о повышении срока их носки.

Этот интерес повышается тем обстоятельством, что нерастворимые азокрасители широко применяются в крашении и печати, так как они отличаются невысокой стоимостью и при пользовании ими можно получить большое количество ярких и относительно прочных оттенков.

В периодической, технической литературе (как иностранной, так и отечественной) указанный вопрос почти не освещен, если не считать нескольких общих замечаний противоречивого характера.

Так, Шарвин и Пакшвер¹⁰⁹, изучая влияние солнечного света на ткань, окрашенную различными красителями, пришли к заключению, что ледяные красители являются ускорителями разрушения ткани при воздействии света. Это, согласно их исследованиям, подтверждается падением крепости ткани, подвергавшейся освещению, отщеплением CO_2 и увеличением медного числа.

В работе Маркузе и Бабыничевой¹¹⁰ также имеется общее указание на то, что некоторые «холодные» красители способствуют разрушению ткани.

Мительман¹¹¹ в отличие от других исследователей отмечает, что ледяные красители оказывают наибольшее защитное действие на хлопчатобумажную ткань, и даже утверждает, что среди этих красителей почти нет вызывающих ослабление ткани.

Учитывая эти противоречия во взглядах на роль ледяных красителей при инсоляции, мы должны будем проверить влияние на крепость ткани как некоторых отдельных компонентов наиболее употребительных окрашивающих растворов, так и отдельных красителей.

Производственные методы образования на ткани нерастворимых азокрасителей

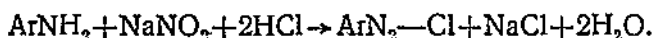
Получение нерастворимых азокрасителей на ткани (ледяное крашение) осуществляется на основе реакции сочетания диазотированных аминов (азоаминов) с азосоставляющими (азотолами) по следующей схеме:



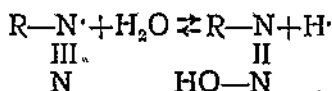
где $\text{Ar}-\text{N}_2-\text{Cl}$ — диазосоставляющая компонента сочетания,
 Ar_1OH — азосоставляющая компонента сочетания.

В качестве азосоставляющих обычно применяются производные нафтада (β -нафтол), арилиды β -оксинафтойной кислоты (ряд нафтола 'AS), но в последнее время за границей получили распространение и производные антрацена, карбазола и бензокарбазола. У нас для окрашивания ткани с помощью нерастворимых азокрасителей пользуются в качестве азотолов, главным образом, азотолом А и β -нафтолом.

Диазосоставляющие получают из азоаминов путем их диазотирования. Реакция протекает по следующей схеме:



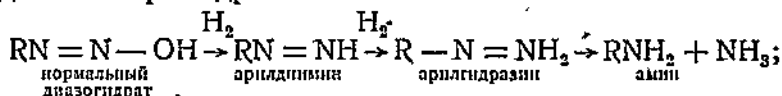
В общем случае сначала переводят в раствор амин с помощью кислоты, чаще всего соляной. Полученный кислый раствор соли амина охлаждают до 0° и приливают к нему охлажденный раствор нитрита. Полученные продукты реакции диазотирования, называемые диазосоединениями, характеризуются склонностью к стереоизомерии, а также, малой стойкостью. Так, согласно исследованиям Конахта и Петерсона¹¹², Саундерса¹¹³, Порай-Кошица¹¹⁴, диазосоединения в кислой среде (рН=3,5) существуют в форме солей диазония, в нейтральной среде (рН=6,5—8) — в форме диазогидратов и нормальных (сн) диазотатов, в щелочной среде (рН>8) — в форме антидиазотатов. Активной формой считается нормальный диазотат и неактивной — антидиазотат. Черкасский¹¹⁵ полагает, что вступление в реакцию сочетания возможно лишь для диазосоединений, находящихся в форме диазогидратов. Способность к сочетанию обычного диазораствора, по его мнению, обуславливается соотношением диазониевой структуры и структуры диазогидрата:



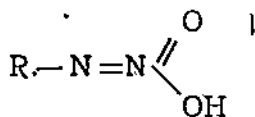
Диазосоединения отличаются нестойкостью и склонностью к разложению при хранении. Поэтому на текстильных фабриках диазорастворы приготавливают незадолго до подачи их на плюсовку. Возможными продуктами разложения диазосоединений в водном растворе Ворожцов¹¹⁶ на основании работ Голосенко считает:

1) фенол, образующийся в результате гидролиза диазосоединения;

2) амин как продукт восстановления диазосоединения через арилдинимин и арилгидразин:



3) диазобензоловую кислоту, являющуюся продуктом окисления диазосоединения



Весьма возможно, что при неполной отмывке компонентов реакции азосочетания, на ткани останутся указанные продукты разложения диазосоединения.

Реакция азосочетания в текстильном производстве осуществляется непосредственно на ткани и зависит от природы и состояния азо- и диазосоставляющих, условий среды, температуры и других факторов. Так, например, установлено, что положительные заместители (ОН, СН₃), имеющиеся в ядре азосоставляющей, благоприятно влияют на процесс сочетания и, наоборот, отрицательные заместители оказывают неблагоприятное влияние.

Сильно влияет на скорость реакции рН среды. Это объясняется свойством диазосоединений переходить из одних стереоизомерных форм в другие при изменении концентраций Н · ОН⁻-ионов в растворе. При повышении температуры реакция сочетания ускоряется, однако на практике этим не пользуются, так как с ростом температуры снижается стойкость диазосоединений.

В производственных условиях обычный метод крашения нерастворимыми азокрасителями заключается в следующем. Ткань плюсоют щелочным раствором азотола с добавкой мыла К. Затем плюсованную ткань высушивают и плюсоют диазораствором, который получается путем диазотирования аминов в соляно-кислой среде; перед подачей на плюсовку этот раствор нейтрализуют уксуснокислым натрием до слабокислой реакции.

Окраски, получаемые с помощью нерастворимых азокрасителей, отличаются яркостью, большой гаммой цветов, прочностью и дешевизной. Обычно применяемый метод крашения имеет недостатки. К числу их прежде всего относится нерациональная затрата азоаминов. Так, например, согласно приведенным Ростовцевым¹¹⁷ анализам рецептов крашения и получаемых выходов красителя на ткани, выход красителя по азоту достигает в лучшем случае 98%, а по азоамину колеблется в пределах 50—60%. Нормальным выходом моноазокрасителя при производстве красителей считается 95—98% по азо- и диазосоставляющей.

Ростовцев в своей диссертационной (кандидатской) работе предложил несколько видоизмененный процесс образования нерастворимых азокрасителей на ткани. Основываясь на опытных данных, он пришел к следующим выводам. Замедление реакции сочетания

в сильноокислой среде вызывается выделением свободного азотола, который характеризуется ничтожной растворимостью и потому вступает в сочетание медленно. В щелочной среде диазосоединение переходит в антиформу, неспособную к реакции сочетания. Поэтому реакция сочетания наиболее быстро и полно протекает при условии, что в среде нет свободной сильной щелочи и свободной кислоты, т. е. если среда близка к нейтральной. Такие условия можно получить в момент сочетания путем введения «буфера». Подходящим «буфером» оказался углекислый натрий, так как в его присутствии можно вводить в диазораствор столько кислоты, сколько ее требуется для полного связывания едкой щелочи азотного раствора. Незначительный избыток кислоты связывается углекислым натрием, сам же углекислый натрий в течение того времени, которое требуется на сочетание, не способен вызвать изомеризацию диазосоединения в антиформу. Руководствуясь приведенными положениями, он пересчитал рецепты и переоборудовал диазоплюсовку. Последнее мероприятие было вызвано стремлением по возможности дозировать количество диазораствора на ткани и сократить время нахождения ткани в избытке диазораствора.

Метод Ростовцева был испытан на Большой Ивановской мануфактуре имени Молотова. Расход диазосоединений по сравнению с обычным методом крашения снизился на 40%.

Для проведения исследования мы использовали имевшуюся в нашем распоряжении бязь стандарта 42 и перкаль Б.

Все процессы подготовки ткани перед крашением (отбелка) и само крашение проводились в фабричных условиях по рецептам, принятым на фабриках. Таким путем мы хотели установить, как изменяется крепость выпускаемых фабриками тканей под влиянием света и атмосферных воздействий. Исключение составили только те образцы, которые были изготовлены по предлагаемым нами рецептам.

Для решения первой части задачи, т. е. выяснения влияния окраски на крепость ткани при длительном воздействии света и атмосферных условий, были приготовлены образцы, перечисленные ниже в табл. 24. Образцы исследовали по принятой нами методике в период июль — сентябрь 1939 г. Результаты исследования сведены в табл. 24 и диаграмме рис. 14.

Из анализа полученных результатов исследования в отношении примененных нами методов фиксации потери крепости ткани следует отметить, что ни один из указанных методов не является абсолютно точным. Каждый из них имеет свои положительные и отрицательные стороны. Этим мы объясняем некоторую несогласованность цифровых результатов, полученных при определении падения крепости ткани по различным методам. Вполне возможны отклонения от полученных цифр в обе стороны в пределах точности применяемых методов испытаний, однако, полученные результаты с несомненностью показывают, что процесс разрушения ткани при инсоляции протекает именно в указанном нами направлении.

Изменения крепости белой и окрашенной ткани (бязи ст. 4) под влиянием инсоляции

Вид обработки ткани	Крепость ткани на разрыв в г на одну нить			Потеря крепости (в %)			Вязкость медноаммиач- ных растворов цел- люлозы			Иодное число (в мл)			Медное число (в г)								
	Ненасы- щенная	после инсоляции в течение		Ненасы- щенная	после инсоля- ции в течение		Ненасы- щенная	после инсоля- ции в течение		Ненасы- щенная	После инсоля- ции в течение		Ненасы- щенная	После инсоля- ции в течение							
		1 мес.	2 мес.		3 мес.	1 мес.		2 мес.	3 мес.		1 мес.	2 мес.		3 мес.							
		1 мес.	2 мес.		3 мес.	1 мес.		2 мес.	3 мес.		1 мес.	2 мес.		3 мес.							
Белая	342,4	250,2	196,3	192,3	—	27,0	42,7	43,9	457,6	14,9	8,2	6,5	0,86	5,23	7,1	9,0	0,03	1,51	3,10	3,69	
Плюсованная:																					
β-нафтолом	354,3	238,7	170,7	147,0	—	32,5	51,8	58,3	11,9	8,5	8,0	0,32	5,95	6,84	8,97	0,03	2,37	3,50	4,07		
паранитроанилином	344,1	227,3	165,0	147,3	—	34,0	52,0	57,2	13,0	9,3	8,5	0,64	5,43	7,09	8,27	0,02	2,14	2,39	2,83		
паракрасным	341,1	226,1	106,0	98,5	—	33,7	68,5	71,2	54,9	11,0	9,1	7,9	0,77	5,58	7,44	8,49	0,03	2,24	4,07	4,44	
нафталиновом бордо	360,8	170,9	95,6	73,5	—	52,6	73,6	79,7	54,7	10,8	6,7	6,2	0,66	6,82	7,03	9,35	0,03	3,73	5,62	5,69	
дианилиновым го- лубым	340,9	307,9	211,7	193,8	—	9,8	37,9	43,3	52,7	32,5	16,8	4,3	0,88	4,10	4,42	6,85	0,06	1,01	1,89	1,90	
азотолом А	292,9	224,0	160,4	115,1	—	15,0	23,4	45,1	60,7	41,0	21,0	8,0	7,3	0,37	6,40	7,20	7,54	0,02	2,01	3,20	3,38
м-нитро-орто-анзи- дином	307,5	202,0	168,9	—	—	10,3	34,2	45,0	—	463,5	14,0	9,3	—	0,23	3,91	7,70	—	0,03	1,61	2,64	—
прочным красным Б	316,5	195,3	117,1	93,3	—	7,2	38,3	63,0	70,6	425,2	10,4	6,6	5,8	0,62	4,89	7,35	11,67	0,02	2,65	4,51	4,69
прочным красным RL	305,8	187,0	—	97,3	—	11,0	38,7	—	68,1	1565,0	10,8	7,9	5,7	0,31	5,16	8,50	9,69	0,05	2,89	4,02	4,79
азо-роза	301,3	225,8	150,8	99,5	—	12,0	25,3	50,0	66,8	363,8	14,4	9,0	6,7	0,33	5,60	7,23	8,50	0,04	1,93	2,94	3,99
варяжином голубым	316,3	273,2	195,6	137,0	—	7,2	13,8	38,2	56,7	454,6	37,2	18,8	11,5	0,47	4,49	5,21	6,02	0,03	0,82	1,83	2,30

Рассмотрение цифрового материала табл. 24 приводит к следующим выводам:

1. Крепость всех исследованных образцов при инсоляции значительно понизилась.

2. Исходный отбеленный образец ткани после 3 мес. инсоляции потерял 43,9% своей первоначальной крепости. Процесс разрушения ткани особенно интенсивно протекает в течение первых 2 мес. инсоляции и значительно замедляется в течение последнего месяца.

3. Процент падения крепости ткани, плюсованной β^2 нафтолом, оказался более высоким, чем у белого образца. Так, после 3 мес. инсоляции она потеряла 58,5% крепости. Это подтверждается и увеличением медных и иодных чисел. Следовательно, при «ледяном» крашении необходимо тщательно отмыть с ткани β -нафтол, не вошедший в сочетание с диазораствором.

4. Крепость ткани, пропитанной диазораствором паранитроанилина, затем промытой на мойной машине и высушенной, значительно понизилась при инсоляции. Величина потери крепости в этом случае получается такая же, как у ткани, пропитанной β -нафтолом, что подтверждается как динамометрическими испытаниями, так и испытаниями по методу определения вязкости и иодных чисел. Этим еще раз подтверждается необходимость тщательной отмычки с ткани после крашения компонентов «ледяного» крашения, не вошедших в сочетание.

5. У ткани, окрашенной в паракрасный цвет путем сочетания β -нафтола с диазораствором паранитроанилина, после длительной инсоляции установлено сильное понижение крепости. Так, после 1 мес. инсоляции она потеряла 33,7%, после 2 мес.—68,5% и после 3 мес.—71,2% первоначальной крепости.

Закономерность понижения крепости подтверждается результатами испытаний по методам определения вязкости, медных и иодных чисел. Величина падения крепости у тканей, окрашенных паракрасным, значительно выше, чем у окрашенных отдельными компонентами этого крашения (рис. 14).

6. Крепость ткани, окрашенной в цвет бордо путем сочетания β -нафтола с диазораствором α -нафтиламина, понизилась при инсоляции больше, чем у ткани, окрашенной в паракрасный цвет. Величина падения крепости ткани в этом случае по месяцам равна 52,6, 73,6 и 79,7%. Особенно сильное падение крепости наблюдается в течение первых двух месяцев ин-

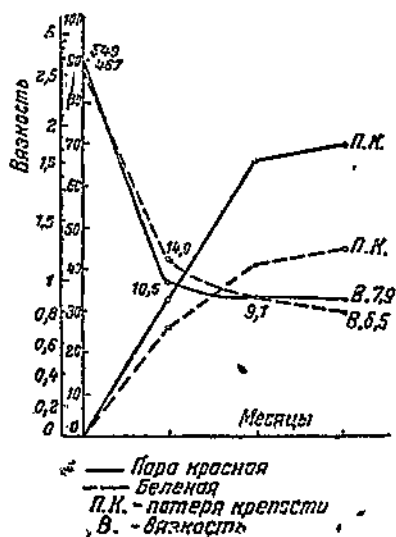


Рис. 14.

соляции. Наличие понижения крепости подтверждается при испытании ткани по всем методам исследования (рис. 15).

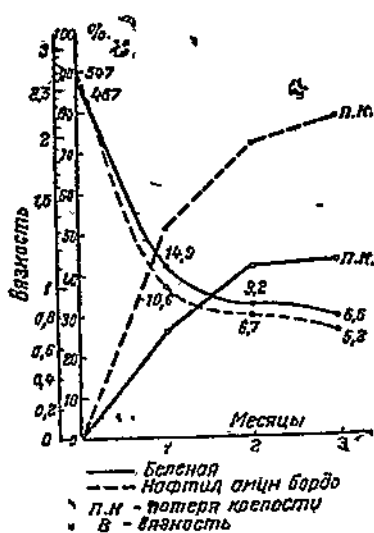


Рис. 15.

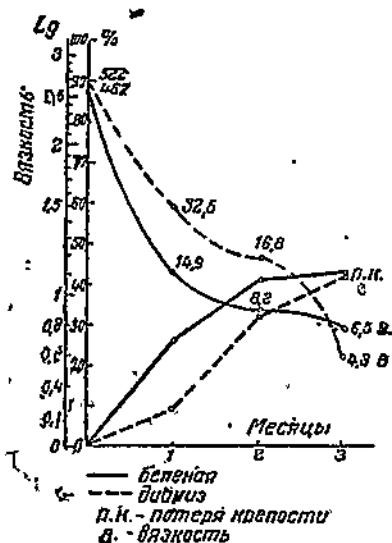


Рис. 16.

7. У образца ткани, окрашенного дианализидиновым голубым, при инсоляции наблюдается наименьшая потеря крепости. Она даже несколько меньше, чем у образца отбеленной ткани. Так, крепость образца отбеленной ткани после первого месяца инсоляции понизилась на 27%, после второго — на 42,7% и после третьего — на 43,9%, а крепость образца, окрашенного дианализидиновым голубым — соответственно на 9,8%, 37,9 и 43,3%.

Указанное падение крепости установлено на основании динамометрических испытаний, подтвержденных определением вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы. Испытания по методу определения иодных и медных чисел (в особенности медных) не могут дать правильных результатов вследствие присутствия меди в диазорастворе, а следовательно, и в молекуле красителя. В данном случае уменьшение падения крепости ткани является, по видимому, как раз следствием присутствия меди в молекуле красителя с учетом, конечно, влияния голубого цвета ткани.

Роль меди при «холодном» крашении будет выяснена ниже.

Из сказанного следует, что окраска ткани, полученная посредством дианализидинового голубого, в отличие от других окрасок, получаемых по β -нафтолу, не оказывает ускоряющего действия на процесс разрушения ткани при инсоляции, а наоборот, является фактором, препятствующим разрушению ткани (рис. 16).

8. Крепость ткани, плюсованной раствором азотода А, значительно понижается при инсоляции: после 3 мес. на 60,7%. Выводы относительно последующих промывок ткани после крашения те же, что и для тканей, окрашенных с β -нафтолом.

Установлено падение крепости ткани, плюсованной азотолом А. до инсоляции. Величина этого падения крепости ткани колеблется в пределах от 15% (ткань, только плюсованная азотолом) до 7,2% (ткань, окрашенная прочным красным Б и вариамином). Поэтому необходимо изменить в данном случае рецепт пропитывающей ванны путем введения восстановителя или другого вещества, препятствующего разрушению ткани под действием нанесенного азота.

9. Крепость ткани, плюсованной на проходном аппарате диазораствором метанитпроортоанизида, а затем промытой и высушенной, понизилась после инсоляции в течение 2 мес. на 45%. Крепость неинсолированного образца ткани после лежки в шкафу в течение 4 мес. понизилась на 10,3%.

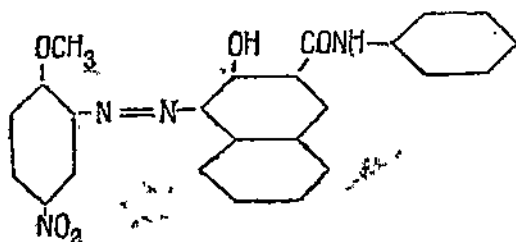
10. Крепость тканей, окрашенных прочным красным Б путем нанесения на азотированную ткань диазораствора метанитпроортоанизида и прочнокрасного RL, значительно понизилась при инсоляции. Так, после первого месяца инсоляции она потеряла 38,3%, после второго — 63% и после третьего — 70,6% и 68,0% крепости. Эти выводы, основанные на показаниях динамометра, вполне согласуются с результатами испытаний по другим методам.

11. У ткани, окрашенной азоровым красителем путем сочетания азотированной ткани с диазораствором паранитроортоанизида, установлено равномерное падение крепости при инсоляции. За первый месяц инсоляции она потеряла 25,3% первоначальной крепости, за второй — 50% и за третий — 66,8%. При этом оказалось, что ткань в процессе азотирования и сочетания с диазораствором или во время последующей лежки без инсоляции потеряла 12% первоначальной крепости. Необходимо выявить причины этого ослабления и устранить их.

12. Крепость ткани, окрашенной вариаминовым голубым, в течение первого месяца инсоляции понизилась на 13,8%, тогда как крепость белой ткани понизилась на 27%; после двух месяцев инсоляции падение крепости было 38,2 и 42,7% и после трех — 56,7% и 43,9%. Из этого следует, что окраска вариаминовым голубым в течение первых двух месяцев инсоляции оказывает антикоррозийное действие на ткань (окрашенная ткань разрушается меньше, чем белая) и замедляет окислительное разрушение целлюлозы на свету. Только после трех месяцев инсоляции разрушение окрашенной ткани оказалось более сильным, чем белой. Условия испытания тканей при научном исследовании методически правильны, но довольно жестки, бытовые же условия носки ткани гораздо мягче. Поэтому можно пренебречь результатами третьего месяца и считать, что окраска ткани вариаминовым голубым предохраняет ее от разрушения под действием светопогоды.

Для сравнения обычно применяемого и рационального методов крашения были заготовлены в фабричных условиях образцы, окрашенные по обоим методам. Перкаль был взят, потому что он отличается большей равномерностью по утку и основе, что важно при динамометрических испытаниях.

Ткань окрашивалась и по ходовому методу и, по рациональному прочнокрасным Б (азотол А) в сочетании с диазотированным азро-амином К, имеющим следующую формулу строения:



Образец, окрашенный по методу Ростовцева, представляет особый интерес, так как в этом случае ткань после диазоплюсовки имеет почти нейтральную реакцию, и, значит, воздействие на нее адсорбированных и неотмытых кислот и щелочей исключается.

Установлено, что разрушение образца, окрашенного по рациональному методу, протекало при инсоляции более интенсивно, чем беленого.

После первого месяца падение крепости окрашенной ткани было равно 32% и после двух месяцев — 53,1%; беленая ткань за то же время потеряла 25 и 39,7% первоначальной крепости.

Падение крепости образца, окрашенного по рациональному методу, оказалось такое же, как у образца, окрашенного по обычному методу (32,1 и 42,2%). Отсюда следует, что при крашении по обоим методам разрушение ткани в процессе инсоляции происходит под действием одних и тех же факторов.

Так как присутствие адсорбированных кислот и щелочи на ткани, окрашенной по рациональному методу, мало вероятно, следует считать, что и в случае крашения по обычному методу указанные факторы не будут влиять на процесс разрушения ткани.

Прочность образца к поту оценивается баллом 5, к стирке 5/4 (изменение оттенка и окрашивание белого миткаля). Прочность к трению понижена по сравнению с образцом, окрашенным по обычному методу. Образец, окрашенный по рациональному методу, показал большую светопрочность, нежели окрашенный по обычному методу.

Приведенные результаты испытаний показывают, что нерастворимые азокрасители почти всех исследованных общепотребительных марок значительно, а порой и катастрофично (нафтиламиновое бордо) способствуют разрушению хлопчатобумажной ткани под действием света и атмосферных условий. Причиной этого отрицательного явления следует считать недостаточную промывку ткани после крашения, вследствие чего с ткани не удаляются компоненты красителя, не вошедшие в сочетание, и влияние накапливающихся на ткани продуктов разрушения красителя.

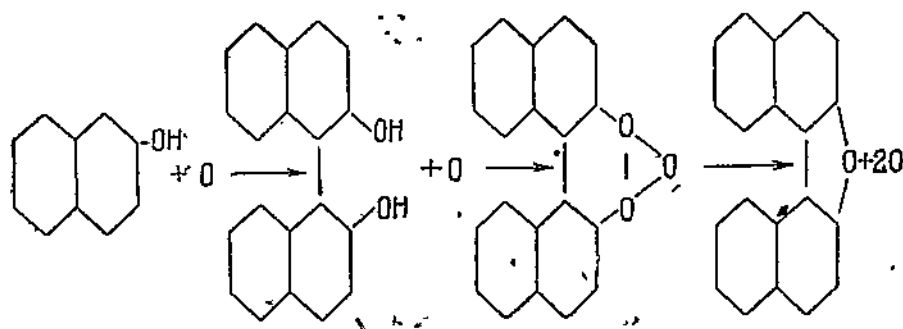
Действие света на красители очень сложно и проявляется различным образом в зависимости от состава красителей, подвергающихся воздействию световых излучений. Помимо того, продукты разрушения красителей различны по составу и свойствам, вследствие чего нельзя предвидеть характер их разложения.

Для выяснения причин разрушения ткани, окрашенной сочетанием β -нафтола с α -нафтиламином (нафтиламин бордо), остановимся на продуктах окисления нафтола.

Под действием света и воздуха β -нафтол, нанесенный на ткань, окисляется. Продукты этого окисления пока еще не исследованы, но факт накопления их на ткани свидетельствует о том, что они нерастворимы в воде и с трудом удаляются с ткани.

В литературе есть указания на то, что при окислении нафтола образуется диоксидинафтил, который в дальнейшем изменяется с образованием продуктов неизвестного строения. Чтобы проверить эти указания, были изготовлены два образца: первый был плюсован спиртовым раствором (18 г/л) β -нафтола и затем высушен, а второй — спиртовым раствором (18 г/л) диоксидинафтила. Затем оба образца были одновременно инсолированы. Рассмотрение этих образцов показало, что они вели себя при инсоляции одинаково. Это свидетельствует о том, что в данном случае на ткани проявляется действие тождественных веществ, т. е. подтверждаются литературные указания об образовании преимущественно диоксидинафтила при окислении β -нафтола.

Процессы, протекающие при воздействии света и погоды на образце ткани, плюсованной β -нафтолом и диоксидинафтилом, можно схематически изобразить следующим образом:



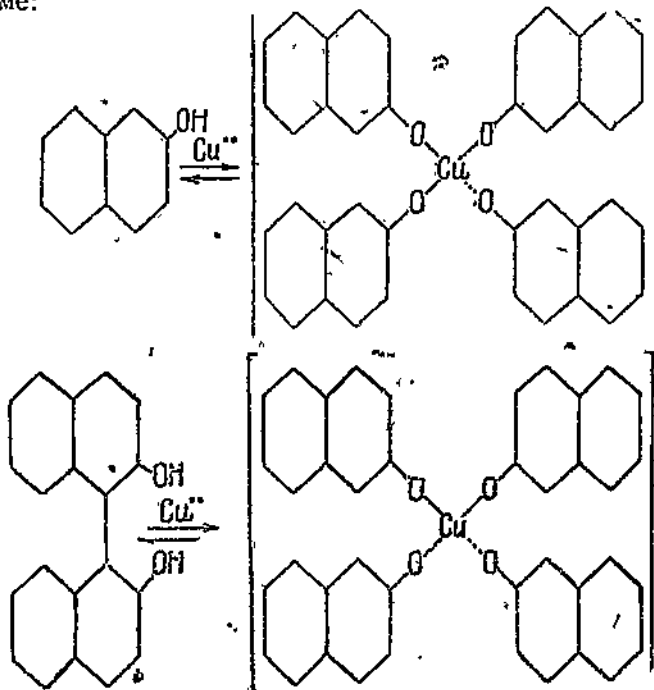
Целлюлоза $+O \rightarrow$ оксигеллюлоза.

Результаты исследования образцов ткани в отношении крепости на разрыв и других показателей, приведенные ниже в табл. 25, свидетельствуют о том, что продукты окисления нафтола являются прекрасными передатчиками кислорода и, следовательно, способствуют разрушению ткани.

Необходимо устранить это вредное явление, если не полностью, то хотя бы уменьшить вредное действие продуктов окисления β -нафтола на ткань.

Вид обработки ткани	Прочность ткани на разрыв в г на одну нить				Потеря крепости (в %)			Вязкость медно- аммиачных рас- творов целлюлозы		
	неиссо- ли- рованная	после инсоля- ции в днях			после инсоляции в днях			неиссо- ли- рованная	после инсоля- ции в днях	
		15	30	45	15	30	45		15	30
Беленая исход- ная ткань . . .	190,2	181,9	168,4	160,0	4,4	11,5	15,9	1371	48	24,2
Плюсованная спиртовым раствором β- нафтола	176,0	127,0	102,0	81,5	27,2	42,0	53,7	1085	9,5	8,2
Плюсованная спиртовым рас- твором ди- оксидинафто- ла	204,9	161,8	122,5	110,0	21,0	40,0	46,0	1060	9,3	8,1

Весьма вероятно образование комплекса между медью и нафтолом, а также между медью и диоксидинафтилом, по следующей схеме:



С целью проверки этого предположения образцы ткани, плюсованные раствором β -нафтола и диоксидинафтила, были обработаны раствором медного купороса по следующему рецепту:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3% от веса ткани
 CH_2COOH (30%-ная) . . . 3% " " "

Оплюсованную ткань запаривали в течение 15 мин. при температуре 95° и затем сушили на воздухе.

При инсоляции изготовленных таким образом образцов ткани обнаружено значительное уменьшение потери крепости ткани по сравнению с образцами, не обработанными медным купоросом. Это указывает на вероятность образования упомянутого комплекса или другого неактивного соединения. Степень диссоциации этого комплекса незначительна, вследствие чего концентрация β -нафтола или диоксидинафтила на ткань тоже незначительна и перекисное соединение образуется в ничтожном количестве. Следствием этого является замедление процесса разрушения ткани.

β -нафтол может оставаться на ткани в результате неполного сочетания его с диазораствором. Кроме того, на ткани может быть еще и α -нафтол как примесь к нафтолу. Его образование можно допустить, так как раствор α -диазонафтиламина в водной среде нестойк при повышенной температуре и разлагается с образованием α -нафтола.

Для проверки этих предположений были изготовлены три образца ткани (перкаль Б) и подвергнуты 15-дневной инсоляции. После этого крепость их понизилась в следующих размерах: белая ткань — на 5%, та же ткань, плюсованная β -нафтолом, — на 19%, α -нафтолом — на 20%.

Кроме того, было проверено действие на ткань при инсоляции продуктов разложения α -диазонафтиламина. Для получения продуктов разложения α -диазонафтиламина приготовленный раствор его выдерживался 24 часа при температуре 20° . Сомнений в том, что диазо- α -нафтиламин частично разложился не было, так как в растворе появились хлопья, он стал непрозрачным и в то же время способным сочетаться с β -нафтолом.

После этого дополнительно были изготовлены четыре образца перкаля Б с обработкой этим раствором, испытание которых после воздействия света и погоды дало следующие результаты (табл. 26, стр. 132).

Из анализа данных этой таблицы следует, что продукты разрушения диазо- α -нафтиламина, β -нафтол и α -нафтол, находящиеся на ткани при процессе воздействия света и погоды, являются сенситизаторами фотохимического процесса разрушения текстильных хлопчатобумажных волокон. Таким образом, подтверждается приведенное выше предположение о том, что причиной, вызывающей при инсоляции резкое падение крепости ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями, являются имеющиеся на ткани измененные или неотмытые компоненты крашения.

Виды обработки ткани	Потеря крепости (в % в пересчете на 1 нить)			Вязкость медноаммиач- ных растворов целлю- лозы (в сантиметрах)		
	Длительность воздействия света и погоды					
	15 дней	30 дней	45 дней	15 дней	30 дней	До ин- соляции
Белая ткань	5	12	16	48,0	24,2	1371
Ткань, окрашенная в производственных условиях в цвет нафтиламина, бор- до и тщательно промытая	6	18	33	24	12,9	810
Ткань, окрашенная, затем тщательно промытая и дополнительно плю- сованная β-нафтолом	19	32	41	18	9,1	624
Ткань, окрашенная, промытая и плю- сованная α-нафтолом	19	33	50	17	7,8	705
Ткань, окрашенная, промытая и затем плюсованная разложившимся диа- зонафтиламином	10	29	39	21	9,9	520

В целях нахождения средств борьбы с вредным действием остающихся на ткани компонентов крашения и продуктов разложения красителя и подтверждения правильности приведенных выше представлений о механизме воздействия иона меди были проведены следующие опыты: два образца ткани, окрашенной в производственных условиях и тщательно промытой мылом с содой, плюсовались: один насыщенным раствором β-нафтола, а другой α-нафтолом. Затем после сушки оба образца были плюсованы раствором медного купороса (3% о твсаа ткани) и уксусной кислоты 30%-ной (3%). После этого они 15 мин. запаривались при температуре 95° и затем промывались.

Испытание этих образцов после воздействия светопогоды дало следующие результаты.

Падение крепости ткани, окрашенной в цвет нафтиламинный бордо и затем плюсованной β-нафтолом и обработанной медью, оказалось следующее (в %):

после 15 дней инсоляции	0
„ 30 „ „	10
„ 45 „ „	31

Соответственно для образца, обработанного α-нафтолом

после 15 дней инсоляции	2
„ 30 „ „	14
„ 45 „ „	34

Значение обработки тканей раствором медного купороса выявляется при сравнении образца ткани, окрашенной в производственных условиях в цвет нафтиламинный бордо без дополнительных обработок, с образцом такой же ткани, но дополнительно обра-

ботанной при температуре 95° в течение 15 миң. раствором медного купороса. Испытание этих образцов в отношении устойчивости к воздействию света и погоды дало следующие результаты:

Длительность воздействия светопогоды	Понижение крепости ткани (в %)	
	без обработки медью	при обработке медью
15 дней	17	2
30 "	30	8
45 "	40	20

Чтобы найти удобный общеприменимый метод обработки ткани раствором медного купороса, был проведен опыт плюсования окрашенной ткани горячим раствором медного купороса с дополнительной обработкой его на плюсовке горячим (95°) раствором едкого натра крепостью 22° Вé с последующей промывкой.

Исследование этого образца в отношении падения крепости ткани после инсоляции дало следующие результаты; после 15 дней инсоляции крепость ткани понизилась на 0%, после 30 дней—на 12%, после 45 дней—на 25%.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

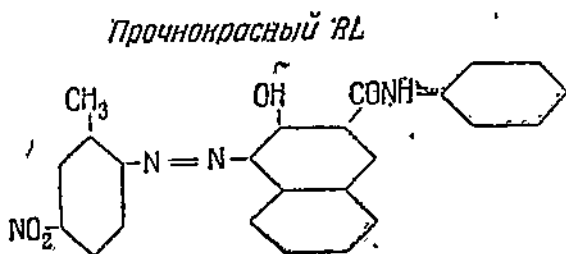
1. Основной причиной падения крепости хлопчатобумажной ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями, при длительном воздействии света и погоды является наличие на ткани компонентов холодного крашения.

2. Ускорение и интенсификация процесса разрушения ткани при инсоляции объясняется накоплением на ткани трудно удаляемых продуктов разрушения красителя.

3. Для уменьшения разрушения ткани, окрашенной нерастворимым азокрасителем нафтиламиновым бордо, следует применять ходовую обработку ткани раствором медного купороса и едким натром. В этом случае значительно повышается устойчивость ткани к действию света и погоды и одновременно светостойкость самой окраски (выцветание) при незначительном изменении оттенка окраски.

Выяснив влияние компонентов крашения нерастворимыми азокрасителями для случая крашения нафтиламиновым бордо, а также их влияние на разрушение ткани, подвергающейся длительной инсоляции, проведем теперь такую же работу в отношении ткани, окрашенной прочнокрасным RL (азотол А в сочетании с диазотированным азоамином алым Ж) по ходовому способу крашения, при пользовании которым ткань также сильно разрушается при инсоляции.

Формула строения красителя L следующая:



Мы уже указывали выше (в разделе о субстантивных красителях), что субстантивные азокрасители, сходные по химическому строению с нерастворимыми азокрасителями, не ускоряют процесса разрушения ткани, подвергающейся инсоляции. На основании этого и результатов исследования действия нафтаминаминового бордо причиной сильного разрушающего действия нерастворимых азокрасителей на ткань следует считать не особенности строения их молекул, а 1) остающиеся на ткани неотмытые компоненты крашения и 2) обесцвеченные продукты разрушения красителя под действием световой энергии и атмосферных условий.

Во время воздействия света и погоды неотмытые компоненты крашения находятся на окрашенной ткани, и поэтому естественно предположить, что разрушение окрашенной ткани будет протекать быстрее, нежели белой. Ввиду этого мы тщательно промыли образцы ткани, окрашенные по способу ходового крашения, а затем нанесли на часть их отдельные компоненты крашения, чтобы проверить их воздействие на процесс разрушения ткани, подвергающейся длительной инсоляции.

Были нанесены растворы азотола, щелочи, кислоты и мыла К пониженной концентрации. Для выяснения влияния продуктов разложения диазораствора тщательно вымытую окрашенную ткань плюсовали при температуре 15° диазораствором, близко подведенным к нейтральной точке (рН=6,5).

Для выяснения влияния на разрушение ткани при инсоляции примесей, имеющих в компонентах крашения, было проведено крашение ткани очищенными составляющими в лабораторных условиях по фабричным рецептам.

С целью уменьшения разрушения молекулы красителя и, следовательно, остающихся на ткани обесцвеченных продуктов разрушения на окрашенную ткань наносились уже применявшиеся при предыдущих опытах антикоррозирующие вещества: 1) хитозан, 2) хитозан с медью, 3) конденсат из дидиандиамина с формальдегидом (ДЦУ) и 4) ДЦУ с медью. Кроме того, на основании указаний, имеющих в английском патенте № 483571, была проверена обработка ткани формальдегидно-мочевинными смолами (в количестве 3—4% от веса ткани), повышающими светостойкость ткани.

Все обработанные, как указано, образцы ткани были подвергнуты длительной инсоляции.

В результате проведенных затем испытаний этих образцов установлено следующее.

Крепость образца ткани (перкаля Б), окрашенной по ходовому методу прочнокрасным RL, понизилась за первый месяц инсоляции на 32%, за два месяца—на 51% и за три месяца на 66,9%. Беленый перкаль Б за то же время потерял 25%, 39,7% и 50,7% крепости. При испытании окрашенного образца на прочность к стирке в кипящем мыле наблюдалось интенсивное изменение оттенка окраски в сторону углубления тона вследствие уменьшения дисперсности красителя. Это согласуется с указаниями Валько о том, что процесс образования на волокне нерастворимых азокрасителей состоит из трех фаз: 1) нанесения азотола, 2) образования красителя на ткани в результате сочетания и 3) увеличения дисперсности и проникания красителя в глубь волокна при мыловке. Фабричные работники часто ограничиваются двумя фазами, устрояя мыловку, как это сделано в отношении испытуемого образца.

При испытании образца в отношении действия света и светопогоды наблюдалась чрезвычайно низкая светостойкость окраски. Это должно значительно способствовать разрушению ткани при инсоляции, что и подтвердилось на опыте.

Крепость образца ткани ходового крашения прочнокрасным RL, тщательно промытого, понизилась за первый месяц инсоляции на 25,9%, в то время как крепость фабричного образца, не подвергавшегося промывке, понизилась за тот же период на 32%. Из этого следует, что при промывке ткани с нее были удалены вещества, способствующие ее разрушению при инсоляции. Это говорит о том, что в производстве необходимо уделять больше внимания промывке ткани при крашении нерастворимыми азокрасителями.

После двух месяцев инсоляции крепость тканей понизилась на 49,7%, а после трех месяцев—на 64,1%, т. е. почти на такую же величину, как и у другого образца, не подвергавшегося дополнительной промывке. Аналогичное выравнивание потери крепости после второго и третьего месяцев инсоляции наблюдалось и у других образцов, падение крепости которых после первого месяца инсоляции удалось понизить до величины, меньшей, нежели у исходного образца. Это объясняется каталитическим действием на процесс разрушения ткани накапливающихся на ней в процессе инсоляции обесцвеченных продуктов разрушения красителя.

Крепость промытого образца ткани ходового крашения, дополнительно плюсованного диазораствором азоамина алого Ж (нитро-орто-толуидина), после первого месяца инсоляции понизилась на 25%, после двух месяцев—на 49,4% и после трех—на 65,6%. Это свидетельствует о том, что продукты разложения диазораствора азамин алого Ж не способствуют процессу разрушения ткани.

Потеря крепости ткани после первого месяца инсоляции в этом случае имеет такую же величину, как и у промытого образца.

После второго и третьего месяцев инсоляции потеря крепости тоже почти такая же, как у промытого образца. Следовательно, причины разрушения ткани те же, что и у предыдущего образца.

Эти данные не согласуются с результатами, полученными при обработке белой ткани диазораствором паранитроанилина, когда наблюдалось интенсивное разрушение образца. Расхождение объясняется тем, что образец плюсовался диазораствором паранитроанилина в слабокислой среде. Весьма вероятно, что при прохождении ткани через промывные коробки кислота отмывалась не полностью и остатки ее влияли на процесс разрушения ткани при воздействии светопогоды. В случае же плюсования ткани диазораствором азаминилового она подводилась к нейтральной точке ($\text{pH}=6,5$).

Для проверки этого предположения на окрашенную отмытую ткань был нанесен по методу плюсования слабый ($0,05 \text{ г/л}$) раствор 100%-ной соляной кислоты. В этом случае падение крепости образца после первого месяца инсоляции было равно 31%, после двух месяцев — 52,4% и после трех — 67,9%.

Результаты получились почти такие же, как при фабричной обработке ткани. Следовательно, вывод о необходимости усиленной промывки при холодном крашении правилен. Что же касается действия продуктов разрушения диазорастворов и красителя, то оно наглядно иллюстрируется степенью падения крепости ткани за второй и третий месяцы инсоляции.

Не следует думать, что неотмытая в ходе производственного процесса кислота является одним из главных факторов, обуславливающих сильное разрушение ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями. Мало вероятно, что на ткани по выходе ее из плюсовки имеется кислота, так как на нефтолированной ткани находится большое количество щелочи, реакция же дезораствора при ходовом методе крашения слабокислая. Более вероятно, что на ткани по выходе ее из плюсовки будут остатки щелочи, а не кислоты. При рациональном методе крашения кислота или щелочь могут оказаться на ткани лишь в случае грубого нарушения технологического процесса.

Из сказанного следует, что нахождение неотмытой кислоты на ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями, мало вероятно, а следовательно, мало вероятно и воздействие ее на ткань в качестве разрушающего фактора.

У образца крашеной и отмытой ткани, дополнительно плюсованной азотом А (2 г азотола и 4 г NaOH 35% в Be на 1 л воды), оказалось интенсивное разрушение ткани при инсоляции. За первый месяц инсоляции потеря крепости ткани достигла 30,7% первоначальной, а за два месяца — 55%. Эти данные вполне согласуются с приведенными данными о плюсовании белой ткани. Отсюда следует, что азотол, оставшийся на ткани в ходе производственного процесса, влияет на процесс разрушения ткани при инсоляции в сторону усиления этого процесса.

Для проверки влияния избыточной щелочности на крепость ткани, подвергающейся инсоляции, был проведен опыт плюсования

окрашенной и отмытой ткани слабым раствором NaOH (2 г/л 35° Be) Крепость обработанной таким образом ткани за первый месяц инсоляции понизилась на 26%, за два месяца—на 53,1 и за три—на 66,5%.

Величина падения крепости в этом случае такая же, как у образцов, обработанных по рациональному методу крашения и по производственному методу с дополнительной промывкой. Следовательно, следы щелочи, не отмытой в ходе производственного процесса, не влияют на процесс разрушения ткани во время инсоляции.

Крепость образца отмытой окрашенной ткани, плюсованной раствором (5 г/л) 25%-ного мыла К, за первый месяц инсоляции понизилась на 30,4%, за два месяца на 62% и за три—на 67,7%.

Эти данные свидетельствуют о том, что неотмытое мыло К чрезвычайно сильно способствует разрушению ткани, причем действие его сказывается и во втором месяце инсоляции.

Ни у одного из исследованных образцов ткани падение крепости за два месяца инсоляции не оказалось столь большим, как у образца, плюсованного мылом К. Так как мыло К хорошо адсорбируется тканью и плохо смывается, следы его всегда могут быть на ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями.

Для выяснения влияния на процесс разрушения ткани случайных примесей, имеющихся в компонентах холодного крашения, было проведено крашение ткани очищенными составляющими (в лабораторных условиях) по производственным рецептам.

Очистка азоамина алого Ж производилась путем перекристаллизации его из водного раствора при 75°, а азотола А— путем перекристаллизации его из ледяной уксусной кислоты в атмосфере светильного газа при усиленном охлаждении. В обоих случаях обязательно добавлялся животный активированный уголь.

Проверка степени чистоты применяемых при крашении продуктов производилась путем определений температуры плавления, причем получены следующие результаты (табл. 27).

Таблица 27

Наименование реактива	Температура плавления в °С	
	ожидаемая	фактическая
Азотол А	244	243
Азоаминовый Ж	107	105
Нитрит натрия	213	202
Уксуснокислый натрий . .	75	73

Крепость образца ткани, окрашенного очищенными компонентами, за один месяц инсоляции понизилась на 31% и за два месяца—на 52,3%, т. е. на такую же величину, как у образца ходового метода крашения. Следовательно, примеси к составляющим крашения не оказывают никакого влияния на процесс разрушения

ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями. При этом установлено значительное повышение светостойкости окраски испытуемого образца по сравнению с образцом производственного крашения (в отношении 4:2).

Приведенные результаты исследования убедительно доказывают, что причиной ускорения процесса разрушения хлопчатобумажной ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями, в течение первого месяца инсоляции является недостаточная промывка ткани после крашения. В результате этого на ткани остаются не вошедшие в сочетание компоненты крашения, которые и способствуют быстрому разрушению ткани. Причиной более сильного разрушения ткани в течение второго и третьего месяцев инсоляции являются накапливающиеся на ткани обесцвеченные продукты разрушения молекул красителя, которые трудно удаляются с ткани. Чтобы уменьшить разрушение молекул красителя, нанесенных на ткань, а следовательно, и образующихся на ткани обесцвеченных продуктов распада красителя, на окрашенную ткань наносились некоторые антикоррозирующие вещества.

Для этого ткань, окрашенную прочнокрасным RL, в производственных условиях по ходовому методу крашения, дополнительно обрабатывали раствором ДЦУ 30 г/л. Модуль ванны 1:20. Температура 60°. Длительность обработки — 15 мин. Затем ткань сушили и гладили.

После инсоляции в течение месяца крепость этой ткани понизилась на 24%. Крепость образца, окрашенного по фабричному способу без дополнительной обработки, понизилась за то же время на 32%. Следовательно, благодаря обработке ДЦУ падение крепости ткани после одного месяца инсоляции снижается на 8%. За два месяца инсоляции крепость понижается на 51% и за три — на 64,5%, т. е. на, примерно, такую же величину, как у исходного образца. Это указывает на то, что в процессе разрушения окрашенной ткани нерастворимыми азокрасителями каталитическое действие образовавшихся продуктов разрушения красителя сказывается сильнее, нежели тормозящее действие ДЦУ.

Испытания образца ткани, обработанного ДЦУ, в отношении действия света и светопогоды показали более высокую светостойкость окраски по сравнению с исходным образцом.

Крепость образца, окрашенного в фабричных условиях и затем обработанного раствором ДЦУ с добавкой 32 г/л 8%-ной уксуснокислой меди при таких же условиях, как и предыдущий образец, понизилась за первый месяц инсоляции на 24%, за два месяца — на 52% и за три — на 64%. Влияние добавки уксуснокислой меди ни в чем не проявилось. Поэтому к данному образцу целиком относятся выводы, сделанные по предыдущему образцу.

Обработка медным купоросом образца, окрашенного в цвет бордо α -нафтиламином, дала хорошие результаты, и поэтому образец, окрашенный прочнокрасным RL, был также плюсован раствором сернокислой меди, содержащим от веса ткани 2% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2% CH_3COOH (30%-ной).

Модуль ванны 1 : 20, температура 70°. Затем образец промывался теплой (45°) и холодной водой и сушился. Потеря крепости этого образца за первый месяц инсоляции была равна 35%, за два месяца — 54,6% и за три — 69,2%. Интенсивное разрушение ткани при инсоляции в данном случае объясняется гидролизом серноукислой меди. Согласно теории комплексообразования Вернера, в данном случае ион меди не мог дать комплекса с красителями. В результате обработки образца медным купоросом изменения оттенка окраски не наблюдалось. Это указывает на то, что медь находилась на ткани в виде адсорбированной соли, которая в процессе воздействия светопогоды подверглась гидролизу. Продукты этого гидролиза и вызвали усиление процесса разрушения ткани.

Добавка уксуснокислой меди при обработке предыдущего образца не сказалась на процессе разрушения ткани. Поэтому можно считать, что присутствие иона меди на ткани не влияет на процесс ее разрушения, а ускорение этого процесса при воздействии серноукислой меди целиком обуславливается ее гидролизом.

Необходимо отметить повышенную светостойкость окраски испытуемого образца. Мы считаем целесообразным обрабатывать уксуснокислой медью ткани, окрашенные нерастворимыми азокрасителями, так как в этом случае повышается светостойкость окрасок. Это имеет особенно важное значение, если учесть чрезвычайно низкую светостойкость нерастворимых азокрасителей при всех положительных их качествах (дешевизна, прочность к поту, стирке, яркость расцветок и др.).

Следующий образец, окрашенный в производственных условиях, плюсовался раствором хитозана с уксуснокислой медью, составленным по следующему рецепту (на 1 л. раствора):

Хитозана	10,0 г
Ледяной уксусной кислоты	20,0 „
Уксуснокислой меди	2,5 „

Плюсование проводилось при температуре 20°, затем образец сушился и подвергался глажению. Крепость этого образца за первый месяц инсоляции понизилась на 20,2%, т. е. величина разрушения ткани оказалась меньше, чем у всех других исследованных образцов (у исходного образца понижение крепости равно 32%). За два месяца инсоляции потеря крепости составила 54,7% и за три месяца — 64,9%. В данном случае также проявляется отмеченная уже при исследовании предыдущих образцов закономерность разрушения ткани, окрашенной нерастворимыми азокрасителями.

Крепость образца, обработанного хитозаном с медью, за два и за три месяца инсоляции понизилась почти на столько же, на сколько и крепость необработанного исходного образца, что объясняется каталитическим действием на ускорение процесса разрушения ткани накапливающихся на ней во время инсоляции обесцвеченных продуктов распада красителей.

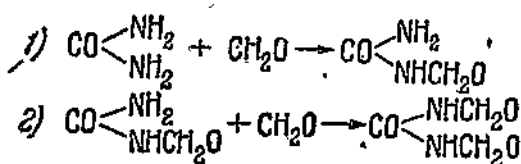
Этот образец отличается внешней добротностью и светостойкостью окраски, несколько повышенной по сравнению с исходным образцом.

В заключение образец ткани, окрашенный по методу производственного ходового крашения прочнокрасным RL, был обработан мочевино-формальдегидной смолой по следующему рецепту, предложенному П. М. Погожевым:

Мочевина	120 г
Формалина 40%-ного	300 „
Уксусной кислоты 100%-ной	15 „
Воды	565 „

Полученная смесь подогревалась до 85°, затем охлаждалась до 25°. Плюсование производилось при 25°, сушка при 154—156° в течение 1 мин., а затем ткань досушивалась в обычных условиях. Плюсование производилось в условиях получения защитной пленки (3—8% смолы от веса ткани). После сушки образец промывался теплой (45°) и горячей (70°) водой, горячим раствором (5 г/л) мыла, с содой (3 г/л) и, наконец, еще раз холодной водой. Затем образец сушился и разглаживался.

В результате вес образца увеличился, примерно, на 3%, крепость понизилась на 22%. При конденсации формалина с мочевиной происходит следующая реакция:



Полученное твердое вещество, диметилольмочевина, бесцветно, прозрачно, пластично и сравнительно устойчиво к действию химических реагентов.

После этой обработки крепость образца за первый месяц инсоляции понизилась на 6,2% по сравнению с первоначальной, за два месяца — на 42% и за три месяца — на 58,6%.

Эффективная задержка процесса разрушения ткани в течение первого месяца инсоляции не наблюдалась в случае увеличения длительности инсоляции. Это свидетельствует о каталитическом действии обесцвеченных продуктов распада красителя на процесс разрушения ткани, как уже указывалось раньше.

Незначительное понижение крепости образца за первый месяц инсоляции в действительности больше, так как ткань в процессе образования на ней пленки мочевино-формальдегидной смолы уже теряет 22% крепости. Поэтому, несмотря на задержку процесса разрушения ткани в течение первого месяца инсоляции, суммарное падение крепости получается настолько большим (28%), что эту обработку следует признать не достигающей цели.

На основании анализа результатов испытаний всех рассмотренных в этом разделе образцов ткани можно сделать следующие выводы.

1. Крепость хлопчатобумажной ткани (перкаль Б), окрашенной нерастворимыми азокрасителями (прочнокрасным Б и прочнокрасным RL), понижается при инсоляции значительно больше, чем крепость белой ткани. В процентном выражении падение крепости ткани, окрашенной прочнокрасным Б и прочнокрасным RL, почти одинаково.

2. Ход процесса разрушения ткани под действием света и погоды не зависит от метода образования нерастворимого азокрасителя на волокне.

3. Влияние промывки ткани, производимой после завершения процесса крашения, сказывается в течение первого месяца инсоляции. При более тщательной промывке наблюдается замедление процесса разрушения ткани (по сравнению с ходовым образцом).

4. Из числа неотмытых компонентов крашения, которые могут оказаться на ткани, азотол А и мыло К способствуют разрушению ткани при инсоляции. Продукты разложения нейтрального диазосоединения паранитротолуидина и раствор едкого натра, остающиеся на ткани, не способствуют разрушению ткани.

5. Имеющиеся в компонентах крашения примеси не влияют на процесс разрушения ткани при инсоляции.

6. Интенсивное разрушение ткани, окрашенной прочнокрасным RL, в течение второго и третьего месяцев инсоляции объясняется действием накапливающихся на ткани обесцвеченных продуктов разложения красителя; действие их оказывается сильнее тормозящего действия испытанных антикоррозирующих веществ.

7. Защитное действие антикоррозирующих веществ сказывается только в течение первого месяца инсоляции. Из числа обследованных продуктов в наибольшей степени защитными свойствами обладают хитозан и конденсат дициандиамина с формалином (ДЦУ). Нанесение мочевино-формальдегидных смол на хлопчатобумажную ткань положительных результатов не дало.

8. У всех окрашенных образцов ткани, подвергнутых инсоляции, оказалась чрезвычайно низкая светостойкость окраски.

Несколько большей светостойкостью окраски отличаются образцы, обработанные медью.

- ВЛИЯНИЕ СВЕТОПОГОДЫ НА КРЕПОСТЬ НАБИВНОЙ ТКАНИ

• Принципиальной разницы между гладким крашением и набивкой или получением узоров на ткани путем местного нанесения красителей нет. Различие заключается лишь в методах нанесения красителя на ткань и в степени дисперсности закрепленных красителей, так как дисперсность и закрепление красителя носят совершенно различный характер при крашении и печатании. По сравнению с гладкоокрашенной тканью при нанесении красителя на ткань по методу печатания более значительная часть красителя отлагается на поверхности ткани и меньшая часть проникает в глубь волокна.

На практике иногда наблюдается значительное местное ослабление ткани в тех местах, где на ней имеются узоры, полученные пу-

тем печати. Это и послужило основанием для проведения описываемой ниже работы.

Для исследования были взяты наиболее широко распространенные марки протравных и нерастворимых азокрасителей. Набивка производилась в фабричных условиях по ткани лионез. Рисунок был выбран с широкой полосой (5 см) и набивался как вдоль основы, так и по утку. После соответствующего закрепления окраски (в случае применения протравных красителей) и промывки образцы подвергались инсоляции.

Приготовление краски для печати и вспомогательных материалов производилось в красковарке 1-й ситценабивной фабрики по рецептам, обычно применяемым на этой фабрике. Для обработки всех образцов применялась одна и та же загустка ОАМ, приготовленная по следующему рецепту (в г):

Крахмала мансового	150 г
Касторовой кислоты	1,2 „
Уксусной кислоты 6°	10 „
Касторового масла	5 „
Воды	до 1000 „

Состав купюра:

Загустки ОАМ	5 кг
Воды	до общего веса 6 кг

Результаты исследования образцов ткани приведены в табл. 28.

На основании данных этой таблицы можно сделать следующие выводы.

Лионез беленый, нафтолированный азотолом А, обрабатывался раствором, составленным по следующему рецепту (в г):

Азотола А	12
Асидола из мылонафта	20
Воды горячей	200
Едкого натра 10° Вё	116
Фосфата	4
Воды	до 1000

После первого месяца инсоляции крепость этого образца понизилась на 32,8%, а после двух месяцев — на 60,5%. Эти результаты подтвердились при исследовании по методу определения вязкости и иодного числа. Выводы, сделанные выше в отношении образцов, окрашенных азотолом А, целиком приложимы к данному случаю.

Крепость образца ткани, набитой по азотолу красной НТ (дiazопаранитроортогулоидин), после первого месяца инсоляции понизилась на 21,5% и после двух — на 61%. Из сравнения этих величин с величинами потери крепости ткани, окрашенной прочнокрасным RL (32 и 51%), следует, что уменьшение падения крепости набивной ткани после первого месяца инсоляции объясняется, с одной стороны, различной дисперсностью красителя на ткани и, с другой стороны — различной структурой ткани.

Крепость образца оранжевого цвета, полученного путем сочетания азотола А с диазометанитроанилином, понизилась за первый

Изменения крепости набитой хлопчатобумажной ткани (линоес) под влиянием инсоляции

Вид обработки (набивки) ткани	Крепость ткани на разрыв в г на 1 нить			Потеря крепости (в %)			Вязкость медволокнистых растворов целлюлозы			Иодное число в мл 0,1 № 32 на 1 г ткани					
	После инсоляции в течение			После инсоляции в течение			После инсоляции в течение			После инсоляции в течение					
	Повышенная	После инсоляции в течение		Повышенная	После инсоляции в течение		Повышенная	После инсоляции в течение		Повышенная	После инсоляции в течение				
		1 мес.	2 мес.		3 мес.	1 мес.		2 мес.	3 мес.		1 мес.	2 мес.	3 мес.		
Линоес белый нафталированный азотом А	422,8	284,5	167,7	—	32,8	60,5	—	814	13,7	8,65	7,7	1,14	8,5	13,5	16,5
Красная НГ по азоту А	426,6	335,8	165,1	—	21,5	61,0	—	486,6	32,3	13,3	8,2	1,96	6,28	11,1	13,9
Оранжевая НА по азоту А	439,4	324,7	201,2	—	26,0	54,0	—	465,5	33,4	15,7	9,8	1,62	5,8	9,2	13,1
Диализидин по азоту А	455,6	352,9	192,5	—	27,5	58,0	—	820,1	39,2	14,5	9,2	1,79	5,8	10,2	14,1
Вариант голуб. по азоту А	430,0	383,9	247,6	183,4	10,5	42,5	57,4	786,2	105,3	28,8	13,7	1,48	3,7	7,5	9,5
Желтая запарная НС	444,6	381,0	333,2	206,8	13,5	25,0	53,5	751,5	101,6	31,0	15,2	1,85	3,9	6,0	8,7
Оранжевая запарн. АЛЛ	446,9	373,2	146,0	76,2	16,5	67,4	83,0	198,0	28,4	12,2	9,0	3,24	6,9	10,0	13,4
Красная запарная ЗМ	432,2	344,3	195,6	71,8	20,3	54,8	83,4	269,2	27,4	12,4	8,5	2,2	6,4	10,6	14,1
Флюетовая запарная	448,5	358,8	301,3	181,9	14,0	32,7	59,4	965,2	59,1	19,2	11,4	1,3	4,4	7,6	10,1

месяц инсоляции на 26% и за два месяца — на 54%. Эта величина потери крепости подтвердилась и показателями испытаний по другим методам.

Падение крепости образца ткани, набитый дианизидиновым голубым, составило за первый месяц инсоляции 27,5% и за два месяца — 58%. При испытании образцов ткани гладкого крашения соответствующие показатели характеризовались величинами 9,8 и 37,9%. Такая большая разница в падении крепости у набитой ткани по сравнению с гладкокрашенной объясняется наличием в рецепте гладкого крашения соли меди, которая в состав печатной краски не входит.

При крашении соли меди играют очень важную роль, так как медь, как это установил М. М. Кульберг¹¹⁸, образует с бензидином меднобензидиновый комплекс. Это подтверждается опытом В. А. Назаренко¹¹⁹, который смешивал каплю раствора азотнокислой меди с двумя каплями бензидина, и в результате из раствора моментально выпадал коричневый осадок медно-бензидинового комплекса.

Образование этого комплекса не ускоряет, а затрудняет окисление бензидина. Об этом свидетельствует то, что светопрочность окраски больше у ткани гладкого крашения, чем у набивной. Образец набивной ткани уже после первого месяца инсоляции почти полностью обесцветился, тогда как образец ткани гладкого крашения после трех месяцев инсоляции выгорел меньше, чем набивной образец после одного месяца.

Чтобы повысить светопрочность окраски и понизить разрушение ткани при инсоляции, в рецепт печатной краски следует вводить 5 г/л медного купороса.

Крепость печатного образца, набитого вариаминовым голубым, за первый месяц инсоляции понизилась только на 10,5%. Это вполне соответствует результатам испытаний соответствующих образцов гладкого крашения. Но потеря крепости за два месяца инсоляции у набивного образца (42,5%) значительно выше, чем у соответствующего образца гладкого крашения (13,8%). Это объясняется меньшей светопрочностью окраски, получаемой путем печати по сравнению с окраской при гладком крашении. Быстро накапливающиеся бесцветные продукты разрушения молекул красителя способствуют разрушению ткани.

Таким образом, исследования показали, что степень разрушения ткани, набитой нерастворимыми азокрасителями и подвергнутой инсоляции, как и следовало ожидать, имеет, примерно, ту же величину, что и при гладком крашении. Незначительная разница в сторону увеличения падения крепости при длительной инсоляции объясняется низкой дисперсностью красителя на волокне, результатом чего является малая светопрочность окраски, обуславливающая увеличение падения крепости ткани. У образца ткани, набитой протравным красителем ализарином прочножелтым ГГ по хромовой протраве, падение крепости за первый месяц инсоляции составило 13,5%, за два месяца — 25% и за три — 53,5%, в то время как бе-

леная ткань за первый месяц инсоляции потеряла 36,5% своей крепости. Это свидетельствует о том, что набитая на ткань желтая запарная краска не способствует разрушению ткани при инсоляции, а замедляет его.

Крепость ткани, набитой ализарином оранжевым по алюминиевой протраве, за первый месяц инсоляции понизилась на 16,5%, за два месяца — на 67,4% и за три — на 83%. Следовательно, за первый месяц инсоляции крепость набивной ткани понизилась меньше, чем отбеленной. В течение второго и третьего месяцев инсоляции разрушение ткани быстро нарастало за счет обесцвеченных продуктов разрушения красителя.

Этот вывод целиком относится и к образцу, набитому красным ализарином по алюминиевой протраве. Потеря крепости у этого образца такая же, как у предыдущего.

Крепость образца, набитого ализарином бордо ВД по хромовой протраве, дающим фиолетовый цвет, за первый месяц инсоляции понизилась на 14%, за два месяца — на 32,7% и за три — на 59,4%, т. е. меньше, чем у беленого образца.

На основании всего сказанного можно сделать следующий общий вывод в отношении обследованных протравных красителей.

Падение крепости у всех четырех образцов набивной ткани после первого месяца инсоляции (а у двух из них после двух месяцев) оказалось меньше, чем у беленого образца; отсюда следует, что испытанные красители не являются сенсibilизаторами процесса разрушения хлопчатобумажной ткани. Необходимо отметить малую светопрочность окраски исследованных протравных красителей.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРАШЕННЫХ ХЛОПЧАТУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

При исследовании образцов ткани, окрашенной или набитой дианзидиновым голубым, оказалось, что они при длительной инсоляции ведут себя по-разному как в отношении светостойкости окраски (выцветание), так и в отношении светостойкости целлюлозы (крепость ткани на разрыв). Это обстоятельство, а также самый факт разрушения окрашенной ткани под действием атмосферных условий, побудили нас провести исследования, чтобы определить причину этих явлений, пользуясь спектрофотометрическим методом.

Определение характеристик спектров поглощения окрашенной ткани позволит более глубоко проникнуть в сущность рассматриваемых явлений.

Попытки применения спектрофотометрического метода при исследовании красителей, нанесенных на ткань, делались и раньше. Можно отметить исследования Форманека¹²⁰, Н. А. Умова¹²¹, А. Е. Порай-Кошица и Ю. А. Аушкапа¹²², Н. Успенского и Г. П. Воронкова¹²³.

Метод Форманека в основном сводится к следующему. Краситель смывается с ткани соответствующим растворителем, и полученный раствор исследуется на спектр поглощения. Форманек исследовал большое число красителей и разбил полученные спектры по внешнему виду на 12 групп. Недостатком метода Форманека является то, что далеко не всякий краситель можно снять с волокна без изменения его состава.

Известно, что луч белого света при отражении от избирательно поглощающей поверхности поляризуется не во всех областях спектра в одинаковой степени, причем степень этой поляризации в той или иной области спектра зависит от поглощаемости соответствующей ей длины волны. Основываясь на этом факте, Н. А. Умов сконструировал специальный поляризационный прибор, посредством которого можно качественно наблюдать поляризацию луча, отраженного от исследуемого объекта по всему спектру. Наблюдая таким образом степень поляризации разных участков спектра, он получил возможность косвенным образом представить себе картину поглощения для изучаемого объекта.

По методу академика А. Порай-Кошица и Ю. Аушкапа, световой луч, поступающий из осветительной части прибора, падает под некоторым постоянным углом на поверхность окрашенной ткани и после отражения от нее исследуется посредством спектрофото-

метра. Авторы при своих исследованиях пользовались спектрофотометром с двойной щелью Фирордта. Против одного отверстия этой щели помещалась исследуемая окрашенная ткань и против другой (в щелях компенсации) — неокрашенная отбеленная ткань. Чтобы световые лучи, отраженные от данных поверхностей, направлялись в щель спектрофотометра, применено было особое приспособление, закрепляемое на головке коллиматора, посредством которого объекты можно исследовать при постоянных условиях, и при помощи двух призмочек полного внутреннего отражения направлять отраженные световые лучи в спектрофотометр. Фотометрирование в различных участках спектра производилось обычным лутем.

На основании полученных результатов спектрофотометрирования строились кривые поглощения, причем по оси абсцисс откладывались длины световых волн, а по оси ординат — логарифмы раскрытия щели.

Н. Е. Успенский и Г. П. Воронков разработали метод спектрофотометрического исследования в проходящем свете красящих веществ, находящихся на волокнах. Они пользовались спектрофотометром Кенига-Мартенса со специальной установкой, сконструированной Воронковым для вращения образца окрашенной ткани.

Чтобы исследуемый объект был достаточно пронизан для падающих световых лучей, его помещали в среду, коэффициент преломления которой близок к коэффициенту преломления вещества волокна (канадский бальзам $n = 1,54$).

В целях равномерного освещения щели спектрального прибора ткань измельчали.

Помимо указанных, существует еще целый ряд методов спектрофотометрического исследования красящих веществ. Все они могут быть разделены на две основные группы в соответствии с условиями прохождения света через поглощающую среду:

1-я группа — методы исследования красящих веществ в проходящем свете и

2-я группа — методы исследования красящих веществ в отраженном свете.

Для наших целей наиболее целесообразно пользоваться методами 2-й группы, т. е. исследовать объекты в отраженном свете.

Задачей этой части работы является спектрофотометрическое определение в отраженном свете спектров поглощения окрашенных образцов хлопчатобумажной ткани и увязка полученных данных со степенью светопрочности окрасок и светоустойчивостью целлюлозы при длительной инсоляции.

При исследовании света, отраженного от окрашенной ткани, наблюдаются явления, гораздо более сложные, чем при исследовании света, прошедшего через раствор красителя.

Поверхность всякой ткани неровная, и поэтому падающий на нее свет сильно рассеивается. Чем неоднороднее отражающая поверхность, тем больше это рассеяние. Чтобы уменьшить влияние этого явления, при описываемых исследованиях использовалась одна и та же ткань — лионез.

При освещении ткани часть падающего на нее света отражается от ткани без всяких изменений и проходит в спектроскоп, другая часть проходит через ткань и, следовательно, не исследуется, и, наконец, третья часть, пройдя на некоторую глубину в окрашенную целлюлозу, отражается от нее и попадает в спектроскоп в виде света, лишенного лучей, поглощенных окрашенной тканью. Эта последняя часть света образует характерные для данной окрашенной ткани темные полосы в спектре. Большое понижение интенсивности света при отражении его от окрашенных тканей приводит к затруднениям при фотометрировании крайних частей спектра, в особенности — фиолетовой части, тем более что белый свет, попадающий в спектроскоп, сильно маскирует картину поглощения и она получается неясной и расплывчатой. Ввиду этих обстоятельств при описываемых исследованиях измерения могли быть проведены только в пределах волн длиной 640—470 м μ .

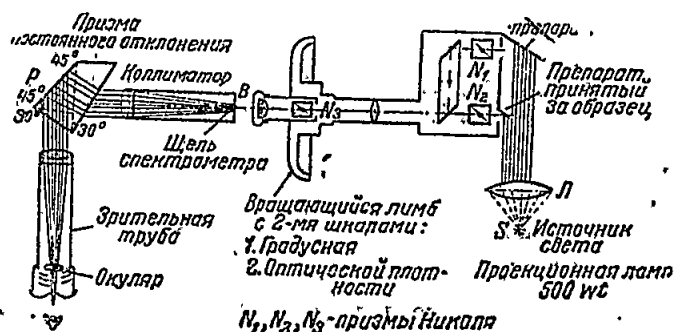


Рис. 17.

Для спектрофотометрических исследований был использован поляризационный спектрофотометр Hilger-Nüttind, схема которого приведена на рис. 17.

Здесь в точке S находится источник света (в данном случае лампа накаливания 120—127 V напряжения) мощностью 500 W. Он разделяется на два пучка, каждый из которых попадает в соответствующую щель фотометра.

Правый пучок, если смотреть со стороны источника света S, пройдя через щель, попадает на николь N₁, а левый — на николь N₂. Никколи поляризуют падавшие на них лучи во взаимно перпендикулярных плоскостях. В результате поглощения падающих лучей зачерненными стенками коробки фотометра и ряда отражений, из четырех поляризованных лучей остаются два, параллельные друг другу, со взаимно перпендикулярными колебаниями. Эти два луча проходят сквозь никель N₃, который можно вращать при помощи диска-лимба фотометра. Затем эти лучи фокусируются в щель спектрометра B и падают на призму P, которая разлагает их на два спектра, расположенные один под другим. Таким образом, получается поле зрения в форме прямоугольника, наблюдаемое в оку-

ляр зрительной трубы O . Это поле состоит из двух частей, освещенных лучами, идущими от двух щелей фотометра. Величиной угла поворота N_2 определяется величина угла между плоскостями поляризации николей, а следовательно, и интенсивность той или другой части поля зрения.

В качестве объекта исследования была использована ткань льнонез беленая, окрашенная и набивная. Исследуемый образец ткани без аппрета, размером 6×9 см, помещался на алюминиевую пластинку, расположенную под углом в 10° в ту или иную сторону от нормали падающего параллельного светового луча и исследовался при помощи спектрофотометра.

Такое расположение исследуемого образца дало возможность до некоторой степени исключить правильно отраженные световые лучи и поляризацию их при отражении.

Определение положения максимумов поглощения лучей проводилось по методу, обычно применяемому при спектрофотометрировании, т. е. путем сравнения силы света в различных частях спектра отражения отбеленной, окрашенной и набивной ткани.

Таким образом, по каждому образцу три раза через определенные интервалы просматривался весь видимый спектр его от красного конца до фиолетового в пределах $640-470$ м μ . При этом получался ряд чисел, выражающих степень поглощения лучей различной длины волны. Эти данные приведены ниже, в табл. 29 и 30.

Если построить диаграмму, в которой по оси абсцисс откладывать длины волн в м μ , а по оси ординат — коэффициент абсорбции (или затухания) лучей света, вычисленный по формуле $E = -2(\lg t \alpha_1 - \lg t \alpha_0)$, где α_1 — угол поворота николя для окрашенного образца и α_0 — то же для белого образца, то получится ряд точек, по которым можно вычертить кривую поглощения данной окраски. Эти кривые показаны на диаграммах рис. 18 и 19.

По описанному способу были исследованы восемь образцов ткани: два — гладкоокрашенные и остальные — полученные при помощи фабричной печати.

Из рассмотрения табл. 29 и диаграммы рис. 18, вычерченной для образца ткани гладкоокрашенной нерастворимым азокрасителем диазизидиновым голубым, можно сделать следующие выводы:

1. Максимум абсорбции световых лучей, как окрашенных, так и частично обесцвеченных, во время инсоляции находится в длинноволновой части спектра.

2. Для неинсолированного образца этот максимум абсорбции характеризуется длиной волн 600 и 570 м μ . В этом же интервале лежит и максимум поглощения световых волн для инсолированных и частично обесцвеченных образцов.

3. Коэффициент абсорбции световых лучей окрашенной тканью уменьшается соответственно длительности инсоляции. Для неинсолированного образца максимум его характеризуется числом

Абсорбция света тканью, окрашенной дианзидином голубым

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
				1 месяц			2 месяца			3 месяца		
	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	80,5	53	1,3	75,5	53	0,92	71	53	0,68	64,7	53	0,4
620	80,3	54	1,27	76	54	0,92	70,3	54	0,62	65,8	54	0,42
600	81	49	1,48	74,8	49	0,82	71	49	0,8	66,7	49	0,6
590	79,8	50,5	1,34	75,8	50,5	1,04	72	50,5	0,8	66,8	50,5	0,58
570	82,5	54,3	1,46	76,7	54,3	0,94	71,5	54,3	0,66	68,8	54,3	0,54
550	81,2	55,7	1,26	76,8	55,7	0,94	72,2	55,7	0,64	67,8	55,7	0,44
530	79,7	54,5	1,2	76,7	54,5	0,94	72,2	54,5	0,68	68,5	54,5	0,52
510	79,2	55,8	1,08	76,2	55,8	0,86	72,5	55,8	0,64	67,3	55,8	0,42
490	78,3	56	1,04	76,3	56	0,9	71,5	56	0,6	67,8	56	0,44
470	77,3	53,8	1,0	75,8	53,8	0,92	69,7	53,8	0,58	67	53,8	0,46

Примечание. λ — длина волны в м μ .

α_1 — угол поворота николя для окрашенного образца

α_0 — угол поворота николя для белого образца

E — коэффициент абсорбции или коэффициент затухания

$$E = -(2 \operatorname{Igtg} \alpha_1 - \operatorname{Igtg} \alpha_0)$$

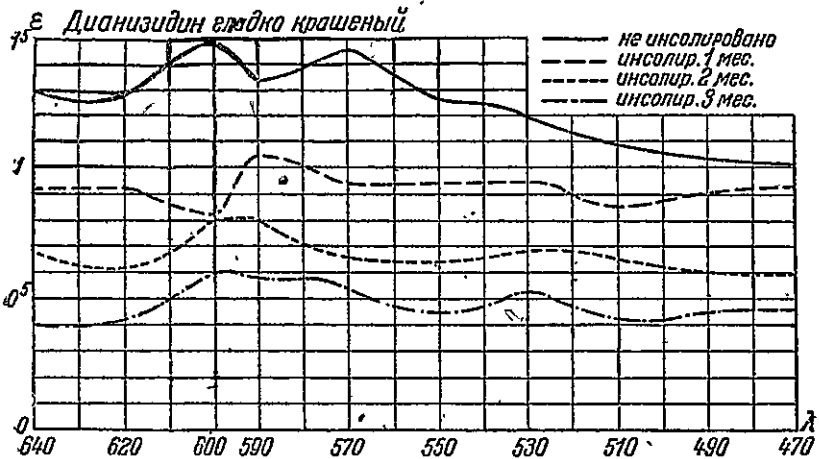


Рис. 18.

Абсорбция света тканью, набитой дианзидином голубым по азоту А

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
	α_1	α_0	E	1 месяц			2 месяца			3 месяца		
				α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	80,7	53	1,36	65	53	0,42	63,8	53	0,38	62,8	53	0,34
620	80,5	54	1,28	63	54	0,31	64,7	54	0,36	64,3	54	0,36
610	80,7	49	1,48	61,8	49	0,42	63,8	49	0,5	61,8	49	0,42
590	81,7	50,5	1,54	64,5	50,5	0,47	64,7	50,5	0,47	62,3	50,5	0,4
570	81,2	54,3	1,3	67,2	54,3	0,45	65,8	54,3	0,4	65	54,3	0,37
550	80,3	55,7	1,2	66,7	55,7	0,38	65,8	55,7	0,36	64,2	55,7	0,28
530	79,2	54,5	1,12	68	54,5	0,5	64,7	54,5	0,35	63,5	54,5	0,31
510	78,3	55,8	1,04	66,2	55,8	0,36	65,5	55,8	0,34	63,3	55,8	0,26
490	75,8	56	0,86	65	56	0,3	66	56	0,36	62,7	56	0,24
470	77,3	53,8	1,30	63,7	53,8	0,35	65,3	53,8	0,4	62,7	53,8	0,31

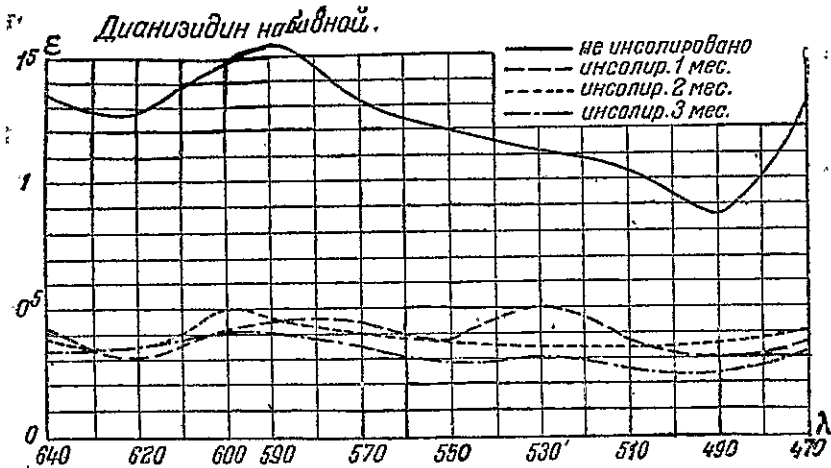


Рис. 19.

1,48, для инсолированного в течение одного месяца — величиной 1,04, в течение двух месяцев — 0,8 и трех — 0,6.

4. В процессе инсоляции окраска выцветает, но интенсивность ее изменяется в меньшей степени, чем при инсоляции образцов окрашенных красителями этого же класса. Процесс медленного выцветания окраски характеризуется на диаграмме положением кривых абсорбции световых лучей в зависимости от длительности инсоляции.

5. Как уже отмечалось, крепость ткани, окрашенной дианзидиновым голубым, под действием длительной инсоляции понижается меньше, чем отбеленной ткани. Этот краситель в отличие от других того же класса не является ускорителем разрушения ткани при инсоляции, а, наоборот, задерживает это разрушение. Меньшее разрушение ткани и незначительное выцветание красителя объясняется особым характером абсорбции световых лучей в длинноволновой части спектра и резким снижением ее в коротковолновой части его.

Анализ табл. 30 и соответствующей ей диаграммы рис. 19 для образца, окрашенного дианзидиновым голубым по методу печати, приводит к следующим выводам:

1. Кривая абсорбции световых лучей для неинсолированного образца показывает, что максимум поглощения лежит в длинноволновой части спектра в пределах волн длиной 600—590 мμ. Дальше по направлению к коротковолновой части спектра наблюдается снижение коэффициента абсорбции до длины волны в 490 мμ. После этого в фиолетовой части спектра абсорбция световых лучей снова резко увеличивается. Аналогичную, но слабо выраженную картину дает исследование инсолированных образцов.

2. Коэффициенты абсорбции световых лучей окрашенной тканью, подвергнутой инсоляции и неинсолированной, различны по величине. Максимум поглощения для неинсолированного образца в длинноволновой части спектра характеризуется числом 1,54, а в коротковолновой части — числом 1,3. Для инсолированных образцов, независимо от длительности инсоляции (один или три месяца), этот максимум выражается для длинноволновой части спектра числом 0,42—0,47 и для коротковолновой — 0,36—0,4.

3. Расположение кривых на диаграммах для неинсолированных и инсолированных образцов характеризует светопрочность окраски. Резко различное расположение кривых на этих диаграммах и кучность кривых в случае инсолированных образцов объясняется весьма низкой светопрочностью окраски ткани, набитой дианзидиновым голубым: после одного месяца инсоляции набитый образец оказался почти обесцвеченным. Образцы, инсолированные в течение двух или трех месяцев, по цветности мало отличаются от образца после одного месяца инсоляции. Этим объясняются близкие величины абсорбции световых лучей по всей исследованной видимой части спектра, а следовательно, и кучность расположения кривых абсорбции световых лучей.

4. Если сравнивать расположение кривых поглощения световых лучей для образца гладкого крашения дианзидиновым голубым

(отличающегося относительно хорошей светопрочностью окраски) и для набивного образца (обладающего малой светопрочностью), то наблюдается значительная разница в характере расположения кривых на диаграмме. Это может служить относительной характеристикой светопрочности окрасок ткани.

5. У ткани, набитой дианзидиновым голубым, наблюдается значительно большее падение крепости при длительной инсоляции, чем у гладкоокращенной.

Так, например: крепость набитой ткани после первого месяца инсоляции понизилась на 27,5% первоначальной крепости, а после двух месяцев — на 58%. В то же время крепость гладкоокрашенной ткани понизилась соответственно на 9,8 и 37,9%. Более интенсивное разрушение набивной ткани по сравнению с гладкоокрашенной объясняется различным характером поглощения световых лучей окрашенной и набивной тканью.

Максимум поглощения световых лучей для гладкоокрашенной ткани находится только в длинноволновой части спектра. У набивного же образца наряду с поглощением лучей света в длинноволновой части спектра то же явление наблюдается и в коротковолновой части его.

Мы полагаем, что величина максимума поглощения световых лучей должна быть еще больше в невидимой ультрафиолетовой части спектра. Этим, повидимому, и объясняется столь сильное разрушение набивного образца по сравнению с гладкоокрашенным.

Из рассмотрения табл. 31 и 32 и соответствующих диаграмм (рис. 20 и 21) для нерастворимых азокрасителей красной НТ и оранжевой НА по азотолу А можно сделать следующие выводы:

1. Величины абсорбции световых лучей и характер расположения кривых на диаграммах для указанных красителей сходны между собой, и поэтому выводы можно обобщить.

2. Величина абсорбции световых лучей в обеих таблицах и характер кривых на диаграммах свидетельствуют о том, что в левой части спектра в пределах волн длиной от 640 до 570 м μ величина абсорбции незначительна и приблизительно равна величине ее для отбеленной ткани. Максимум абсорбции, как для неинсолированных, так и инсолированных образцов, окрашенных красной НТ, лежит в зеленой части спектра и характеризуется длиной волн, равной 530 м μ .

Разница между неинсолированными и инсолированными образцами наблюдается только в отношении правой коротковолновой части спектра: у неинсолированного образца новый максимум находится на участке спектра с длиной волны, равной 470 м μ , а у инсолированного образца этого максимума нет. Максимум абсорбции инсолированного и неинсолированного образцов, окрашенных оранжевой, находится в синей части спектра и имеет длину волны в 490 м μ , причем наблюдается тенденция к уменьшению величины абсорбции в коротковолновой части спектра.

3. Характер расположения кривых на диаграммах свидетельствует о незначительной светопрочности обеих окрасок. Эти кривые

показывают, что выцветание окрашенной ткани происходит, главным образом, в течение первого месяца инсоляции, значительно понижается в течение второго месяца, и на этом выцветание заканчивается. В течение третьего месяца инсоляции у обоих образцов выцветания не наблюдается, и этим объясняется идентичное расположение на диаграммах кривых абсорбции световых лучей в течение второго и третьего месяцев инсоляции.

4. Значительная потеря крепости ткани (см. стр. 143) и малая светостойкость окрасок рассматриваемого комплекса (волокон + краситель) под действием света и атмосферных условий объясняется специфическим свойством этих красителей абсорбировать световые лучи, расположенные в правой части спектра.

Табл. 33—36 и диаграммы рис. 22—25 характеризуют абсорбцию световых лучей в случае применения протравных красителей: ализаринового красного и оранжевого по алюминиевой протраве, ализаринового прочножелтого ГГ и бордового по хромовой протраве. Анализ этих таблиц и диаграмм приводит к следующим выводам:

1. Все рассматриваемые протравные красители для удобства исследования можно разбить на две группы: 1) красная и оранжевая и 2) желтая и фиолетовая.

2. Как в отношении красной, так и в отношении оранжевой окрасок величины абсорбции световых лучей в таблицах и характер кривых на диаграммах свидетельствуют о том, что в левой длинноволновой части спектра ($\lambda =$ от 640 до 590 м μ) величина абсорбции незначительна и приблизительно такая же, как у белой ткани. -

Максимум абсорбции для неинсолированных и инсолированных образцов красной и оранжевой окрасок находится в зеленой части спектра, причем наблюдается тенденция к уменьшению абсорбции в коротковолновой части спектра.

3. Судя по расположению кривых на диаграммах для красной окраски, выцветание окраски в течение первого месяца инсоляции незначительно. Но оно значительно увеличивается в течение второго месяца инсоляции, так что происходит почти полное обесцвечивание ткани. Этим объясняется своеобразное расположение кривой на диаграмме абсорбции световых лучей для образца, испытывавшегося после трех месяцев инсоляции.

Характер выцветания окраски образца, окрашенного оранжевой, несколько иной, нежели у предыдущего. В этом случае окраска выцветает равномерно в течение как первого, так и второго месяцев инсоляции, и полное обесцвечивание происходит лишь в конце второго месяца.

4. Наблюдается значительная потеря крепости ткани для красного образца: после первого месяца инсоляции — на 20,3% и после второго — на 54,8%, а для оранжевого соответственно — на 16,5 и 67,4%. Полученные данные об абсорбции световых лучей в видимой части спектра не дают возможности объяснить это явление. Причина его, по видимому, заключается в характере поглощения световых лучей в ультрафиолетовой части спектра.

Абсорбция света тканью, набитой красной по азоту А

λ_0	До инсоляции			Длительность инсоляции								
				1 месяц			2 месяца			3 месяца		
	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	57,5	58	0,016	60,2	58	0,07	62,3	58	0,16	67,2	58	0,34
620	64	59	0,18	64	59	0,18	64,7	59	0,22	66,3	59	0,28
600	65,7	58,6	0,28	64,8	58,6	0,24	66	58,6	0,28	64,7	59,6	0,24
590	67,8	59,5	0,32	68,3	59,5	0,35	69	59,5	0,37	68,3	59,5	0,34
570	78,1	57,5	0,95	73,5	57,5	0,66	70	57,5	0,49	68,3	57,5	0,41
550	78,1	57,7	0,93	70,8	57,7	0,52	68,7	57,7	0,42	67,8	57,7	0,40
530	80,3	58,7	1,11	73,7	58,7	0,64	69	58,7	0,39	69,1	58,7	0,39
510	79,8	59,8	1,03	73,7	59,8	0,6	69,3	59,8	0,38	67,1	59,8	0,26
490	77,7	58	0,93	72,7	58	0,59	68,7	58	0,42	67,1	58	0,34
470	78,5	52,5	1,15	66,7	52,5	0,51	65,1	52,5	0,43	62,7	52,5	0,36

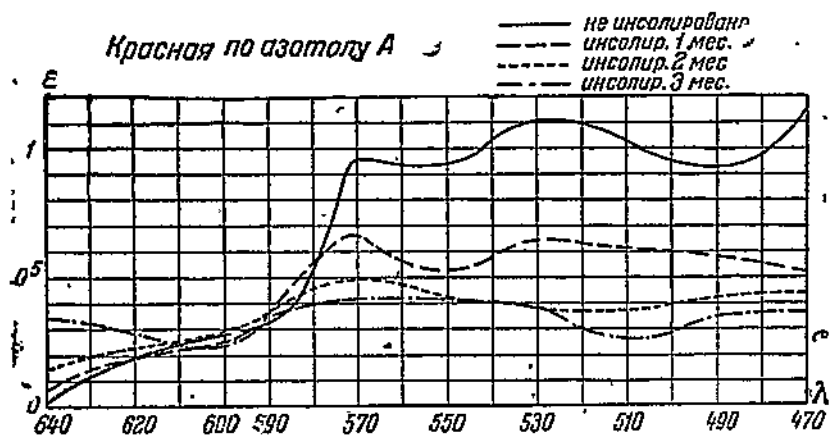


Рис. 20.

Абсорбции света тканью, набитой оранжевой по азоту А

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
	α_1	α_0	E	1 месяц			2 месяца			3 месяца		
				α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	58,5	58	0,016	65,3	58	0,27	64,7	58	0,27	58,3	58	0,016
620	63,7	59	0,18	64,3	59	0,20	66,1	59	0,26	64	59	0,18
600	62	58,6	0,12	66	58,6	0,28	66,1	58,6	0,28	64,3	58,6	0,21
590	63,7	59,5	0,16	67,3	59,5	0,30	67,1	59,5	0,28	64,8	59,5	0,20
570	74,3	57,5	0,72	70,5	57,5	0,51	65,6	57,5	0,29	66,3	57,5	0,33
550	77,1	57,7	0,86	70,8	57,7	0,52	64,7	57,7	0,25	63,5	57,7	0,19
530	78,3	58,7	0,94	69,3	58,7	0,41	66,5	58,7	0,28	66,5	58,7	0,28
510	78,5	59,8	0,90	70,7	59,8	0,45	67,7	59,8	0,31	67,7	59,8	0,31
490	80,1	58	1,1	71,8	58	0,57	68	58	0,38	67,8	58	0,38
470	75,3	52,5	0,94	66	52,5	0,47	62,7	52,5	0,36	61	52,5	0,28

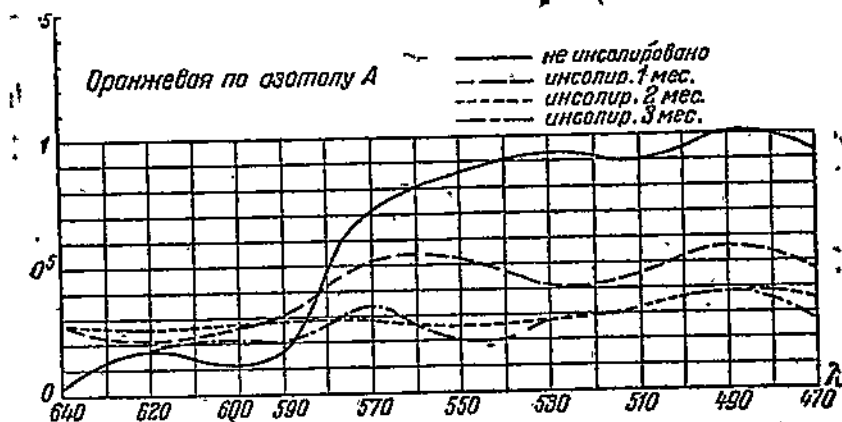


Рис. 21.

Абсорбция света тканью, набитой запарной красной

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
	α_1	α_0	E	1 месяц			2 месяца			3 месяца		
				α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	64,1	58	0,21	64,5	58	0,23	63	58	0,17	63,8	58	0,21
620	66	59	0,26	64,1	59	0,18	64,6	59	0,2	65,8	59	0,26
600	69,5	58,6	0,43	68,3	58,6	0,38	67,3	58,6	0,34	67	58,6	0,32
590	69,1	59,5	0,37	70	59,5	0,41	63,8	59,5	0,16	66,6	59,5	0,26
570	76,6	57,5	0,85	71,8	57,5	0,58	67	57,5	0,35	66,6	57,5	0,38
530	78	58,7	0,9	76	58,7	0,76	69	58,7	0,29	68	58,7	0,31
550	78,1	57,7	0,94	75,7	57,7	0,8	68,5	57,7	0,4	66,3	57,7	0,31
510	78	59,8	0,87	75,1	59,8	0,67	69,5	59,8	0,39	67,1	59,8	0,27
490	76,5	58	0,83	75,8	58	0,8	67	58	0,34	69,5	58	0,44
470	67,7	52,5	0,56	70,3	52,5	0,67	60,7	52,5	0,28	59,8	52,5	0,25

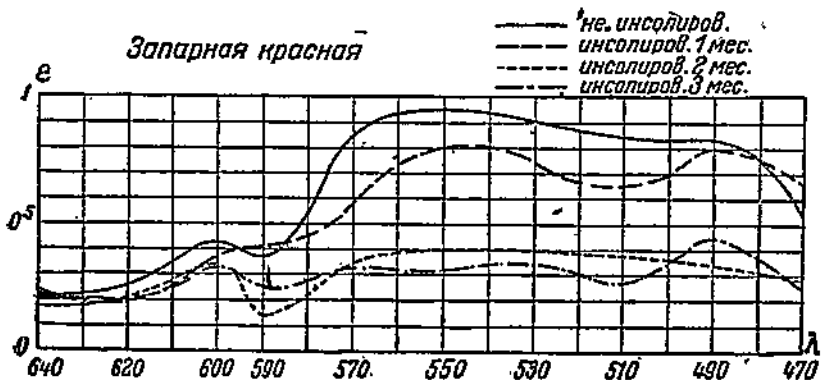


Рис. 22х

Абсорбция света тканью, набитой запарной оранжевой

λ	1 месяц			Длительность инсоляции								
				1 месяц			2 месяца			3 месяца		
	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	67,3	58	0,36	67	58	0,34	64,7	58	0,25	66,8	58	0,33
620	63,8	59	0,38	65,8	59	0,26	65,7	59	0,26	68,5	59	0,37
600	70,1	58,6	0,45	68,8	58,6	0,40	70	58,6	0,45	68,7	58,6	0,4
590	70,6	59,5	0,44	68,8	59,5	0,37	69,5	59,5	0,41	66,1	59,5	0,24
570	74,8	57,5	0,75	72,5	57,5	0,61	68,8	57,5	0,44	68,1	57,5	0,39
550	78,8	57,7	1,01	72,8	57,7	0,62	68,3	57,7	0,4	68,7	57,7	0,42
530	79,5	58,7	1,2	74,7	58,7	0,7	70,1	58,7	0,43	69,7	58,7	0,43
510	78,8	59,8	0,94	75,8	59,8	0,73	70,8	59,8	0,45	69,1	59,8	0,35
490	79,7	58	1,1	74,8	58	0,74	71,8	58	0,57	69,1	58	0,42
470	76,1	52,5	0,98	70,1	52,5	0,65	64,1	52,5	0,39	64,8	52,5	0,43

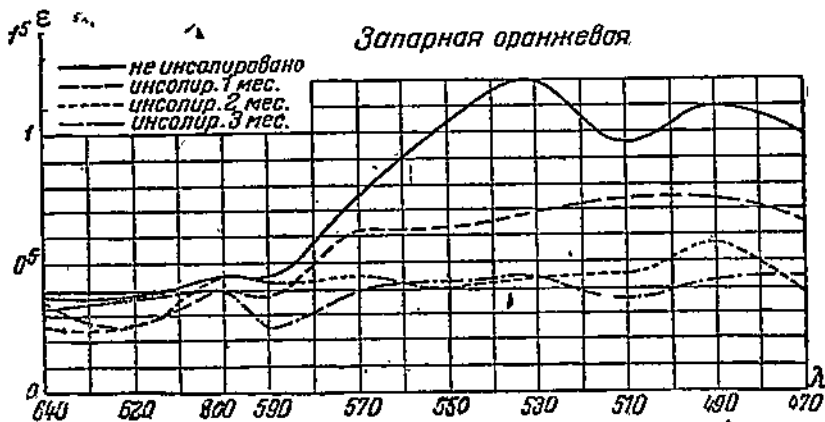


Рис. 23.

Абсорбция света тканью, набитой запарной желтой

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
				1 месяц			2 месяца			3 месяца		
	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	63,5	58	0,19	64	58	0,21	66,8	58	0,34	67	58	0,34
620	64	59	0,18	63,6	59	0,16	67,3	59	0,32	68,5	59	0,37
600	63,6	58,6	0,18	68,5	58,6	0,38	67,1	58,6	0,32	66,1	58,6	0,27
590	64,6	59,5	0,18	66,1	59,5	0,24	68,5	59,5	0,35	66,6	59,5	0,26
570	64,1	57,5	0,23	64,8	57,5	0,27	67	57,5	0,35	64,1	57,5	0,23
550	65,8	57,7	0,29	64,1	57,7	0,2	64,7	57,7	0,25	65,3	57,7	0,27
530	66,3	58,7	0,28	67,8	58,7	0,34	66	58,7	0,26	67,3	58,7	0,32
510	68,7	59,8	0,36	69,3	59,8	0,38	64,7	59,8	0,18	66,3	59,8	0,25
490	71,3	58	0,54	59,1	58	0,42	66,7	58	0,33	66,1	58	0,29
470	68,8	52,5	0,6	62,5	52,5	0,34	58,3	52,5	0,18	60,3	52,5	0,26

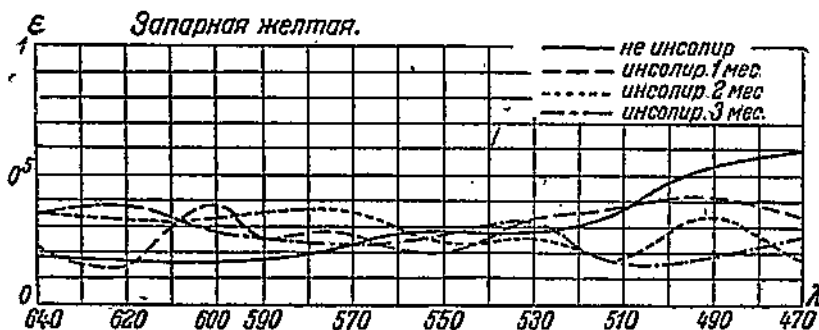


Рис. 24.

Абсорбция света тканью, набитой запарной фиолетовой

λ	До инсоляции			Длительность инсоляции								
	α_1	α_0	E	I месяц			2 месяца			3 месяца		
				α_1	α_0	E	α_1	α_0	E	α_1	α_0	E
640	64	58	0,23	67,3	58	0,36	63,3	58	0,2	66,5	58	0,31
620	63,8	59	0,18	67,7	59	0,34	65	59	0,22	68,7	59	0,39
600	68,5	58,6	0,38	68,5	58,6	0,38	65	58,6	0,23	67,8	58,6	0,36
590	69,1	59,5	0,37	69,6	59,5	0,39	67,5	59,5	0,30	68,1	59,5	0,32
570	71,5	57,5	0,56	71	57,5	0,53	67	57,5	0,35	65,8	57,5	0,31
550	72,3	57,7	0,6	70,8	57,7	0,52	67,5	57,7	0,36	65,5	57,7	0,27
530	74	58,7	0,64	71,8	58,7	0,53	68,5	58,7	0,37	67,8	58,7	0,34
510	73,5	59,8	0,58	71,7	59,8	0,50	66,8	59,8	0,27	65,3	59,8	0,20
490	70,5	58	0,50	69,3	58	0,45	66,3	58	0,31	67,1	58	0,33
470	65,7	52,5	0,47	63,3	52,5	0,36	59	52,5	0,2	59	52,5	0,20

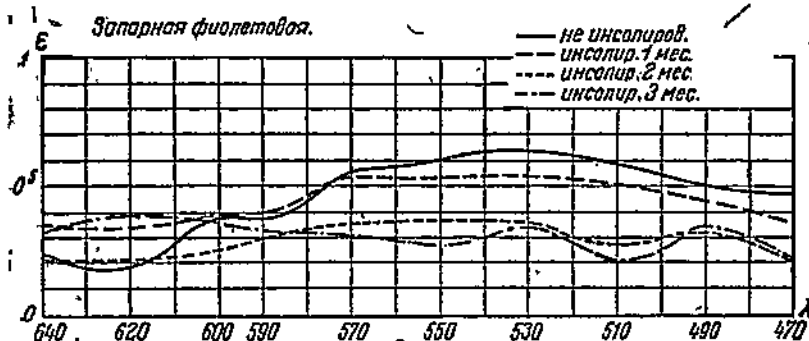


Рис. 25.

5. Анализ показателей таблиц и кривых на диаграммах, относящихся ко второй группе протравных красителей (ализарин желтый и бордо), затрудняется, в особенности в отношении желтого красителя тем, что числа абсорбции световых лучей имеют очень малую величину.

Но все же можно отметить, что максимум поглощения для фиолетовой окраски лежит в зеленой части спектра $\lambda = 530$ м μ .

В течение первого месяца инсоляции происходит незначительное выцветание окраски ткани и более интенсивное — в течение второго месяца.

Незначительное понижение крепости ткани, окрашенной обоими красителями, под действием длительной инсоляции меньше, чем у отбеленной ткани, объясняется малыми абсолютными величинами поглощения световых лучей в обследованной видимой части спектра.

Выводы

1. Примененный метод спектрофотометрического исследования окрашенных тканей в отраженном свете при помощи спектрофотометра Hilger Nütting не является абсолютно точным и имеет ряд существенных недостатков. Но все же он дает возможность определить с точностью, допустимой при визуальном методе исследования, числовые значения абсорбции световых лучей для образцов различных окрашенных и набитых тканей.

2. Во время инсоляции окрашенной ткани происходит разрушение целлюлозы и выцветание красящего вещества, причем степень того и другого неодинакова по толщине ткани. Поверхностный слой ткани наиболее доступен действию световых лучей, а поэтому и изменения в нем бывают более значительные, чем во внутренних слоях. Процесс выцветания красителя развивается в направлении изменения цветности его: под влиянием поглощенной световой энергии краситель разлагается на более простые соединения.

3. Полученный цифровой материал и кривые, характеризующие величину абсорбции световых лучей в видимой части спектра для каждого из исследованных образцов, с достаточной убедительностью подтверждают правильность принятых объяснений причин изменения крепости ткани и процесса выцветания окраски, а также позволяют характеризовать процесс выцветания окраски относительным числом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель и задачи исследования

1. Целью описанных выше исследований процесса разрушения хлопчатобумажной ткани под действием света и атмосферных условий была, с одной стороны, проверка имеющихся в литературе высказываний по данному вопросу, а, с другой стороны — установление степени разрушения ткани и выяснение характера влияния различных производственных процессов облагораживания ткани на разрушение ее при длительном воздействии светопогоды. Кроме того, была поставлена задача — на основе произведенных исследований выяснить возможность замены технологических проводок, ускоряющих разрушение ткани, другими проводками, если не предохраняющими ткань от атмосферных воздействий, то, во всяком случае, не содействующими ее разрушению.

Наконец, имелось в виду попытаться найти дополнительные обработки, уменьшающие вредное воздействие атмосферных условий на хлопчатобумажную ткань и тем самым удлиняющие срок полезной службы текстильных изделий.

При этом учитывалось, что вопрос о воздействии на ткань светопогоды (об атмосферной коррозии ткани) при современном уровне знаний еще мало изучен практически и почти совсем не разработан теоретически. Доказательством этого может служить то обстоятельство, что фотохимические реакции в сложных молекулах, какими являются рассматриваемые молекулы целлюлозы и органических красителей, еще не изучены до сих пор настолько, чтобы можно было составить себе отчетливое представление о механизме процессов, происходящих в сложной изучаемой среде. Более полное теоретическое освещение этих вопросов — дело будущего, осуществимое лишь после накопления достаточного количества экспериментальных данных и при условии развития фотохимии.

Как видно из сказанного, цели проведенной работы имели, главным образом, прикладной характер, и поэтому объекты исследования были взяты производственного значения, а инсоляция проводилась в естественных условиях. Это не позволило сделать полноценные теоретические выводы.

Изменения суровой ткани

2. На основании произведенных исследований разрушения неокрашенных хлопчатобумажных тканей под действием атмосферных условий можно сделать вывод, что крепость как суровых отварен-

ных, так и отбеленных тканей при этом значительно понижается. Суровые ткани после одного и того же периода инсоляции разрушаются меньше, чем отваренные, а отваренные — меньше, чем отбеленные. Эти выводы расходятся: 1) с опытами Вентага⁴, который утверждает, что суровый хлопок менее устойчив к действию атмосферных условий, чем отваренный; 2) с выводом Шаврина и Пахшвер⁶, утверждающих, что суровые и отбеленные ткани разрушаются с одной и той же скоростью. Но наши выводы вполне согласуются с выводами Джонса⁵, Кунлейфа⁷, Гебхарда⁸ и Закощикова и Суровой⁹.

Меньшая разрушаемость суровых тканей по сравнению с отваренными и отбеленными объясняется наличием примесей в целлюлозе и крахмала шпикты суровой ткани, а в отношении отваренной ткани — неполной очисткой ее от этих примесей.

Указанные примеси, менее сложные по химическому строению, чем целлюлоза, поглощая кванты света, разрушаются под влиянием световой энергии в первую очередь как менее организованные и наряду с этим действуют экранирующе по отношению к целлюлозе. Это убедительно доказывается опытами с тканью отбеленной и аппретированной крахмальным аппретом.

Величина падения крепости отбеленной ткани при инсоляции в значительной мере зависит от режима отварки и отбелики. Чем меньше деполимеризуется целлюлоза при этих процессах, тем лучше получается качество отбеленных тканей, а это может значительно понизить степень разрушения белой ткани при инсоляции.

Поэтому мы целиком поддерживаем требование А. П. Закощикова, чтобы химики-текстильщики уделяли особое внимание проведению различных химических обработок ткани, стремясь в пределах возможности предохранить целлюлозу (ткань) от деполимеризации; так как от этого в значительной степени зависит срок службы ткани.

Строение ткани

3. По вопросу о зависимости между строением ткани (плотность, номер пряжи, крутка и др.) и процессами ее разрушения под действием атмосферных условий результаты проведенных исследований подтвердили выводы других авторов. Крепость толстых (диагональ стандарт 677) и плотных тканей (плащ-палатка стандарт 386 и 471) понижается при инсоляции меньше, чем тонких (перкаль, миткаль и бязь 42).

Крепость ткани с крученой основой и утком (лионез) после одного и того же периода инсоляции понизилась в меньшей степени, чем ткани из некрученых нитей (бязь).

Понижение крепости хлопчатобумажных тканей в результате окисления (атмосферной коррозии) входящей в их состав целлюлозы приносит громадный ущерб народному хозяйству, так как следствием ее является сокращение срока носки текстильных изделий. Чтобы планомерно бороться с этим явлением, необходимо в каждом отдельном случае тщательно продумывать целесообраз-

ность применяемого способа конструирования того или иного сорта ткани в зависимости от ее бытового назначения.

Влияние мерсеризации

4. По вопросу о влиянии мерсеризации на падение крепости ткани при инсоляции можно сделать следующий вывод: крепость мерсеризованных тканей после одного и того же периода действия светопогоды понижается значительно меньше, чем суровых и беленых. Резкое снижение падения крепости мерсеризованной ткани по сравнению с немерсеризованной, наблюдается в течение первых двух месяцев инсоляции; в течение третьего месяца эта разница падает. Объясняется это постепенным исчезновением эффекта мерсеризации при инсоляции.

Мы не можем согласиться с утверждением А. П. Закощикова, будто в отношении срока носки ткани мерсеризация является вредной обработкой, сокращающей этот срок. Но мы согласны с ним в том, что процесс отбеливания мерсеризованной ткани надо проводить в иных, более «мягких» условиях, чем отваренной. Тогда вопрос о носкости ткани с учетом новых свойств ее (блеска) будет решаться не отрицательно, а положительно.

Таким образом на основе проведенных исследований процесс мерсеризации ткани нельзя рассматривать только с точки зрения придания ткани шелковистости наощупь, блеска, способности лучше окрашиваться. Необходимо добавить к этому еще одно, очень важное свойство: понижение падения крепости ткани под действием светопогоды.

Это защитное свойство мерсеризации, приводящее к удлинению срока носки ткани, представляет большой практический интерес и требует широкого внедрения в практику производства.

Влияние аппрета ткани

5. Значительная часть исследованных аппретов действует понижающе на падение крепости ткани при инсоляции. Особенно резко это проявляется в течение первых двух месяцев инсоляции. Причиной этого является нанесенный аппрет, который, с одной стороны, экранирует целлюлозу, а с другой, — абсорбируя световые кванты, разрушается в первую очередь.

Это подтверждается данными о третьем месяце инсоляции, которые по своей величине сходны с показателями для неаппретированной ткани. После удаления аппрета с ткани степень разрушения ее количественно, примерно, такая же, как у неаппретированной. Исключения составляют только образцы, аппретированные несмываемым аппретом (хитозан).

Таким образом нельзя считать, что аппретирование ткани только придает ей особый внешний эффект, улучшающий ее внешний вид. К это-

му следует добавить новое свойство аппрета: предохранение ткани от атмосферной коррозии.

Ввиду этого назначение аппретирования и составы употребляемых аппретов должны быть пересмотрены в указанном направлении.

Некоторые материалы, употребляемые при аппретировании (непредельные жиры и масла), должны быть исключены, как вредно влияющие на светостойкость целлюлозы, в особенности при выработке тканей, которые будут непосредственно подвергаться действию света.

Исключительный интерес, с точки зрения понижения потери крепости бельевой ткани при инсоляции, представляет нанесение на ткань уксуснокислой соли, продуктов конденсации дициандиамина и формалина в слабощелочной среде (препарат ДЦУ), а также ДЦУ с уксуснокислой медью и ДЦУ с 2%-ным раствором хитозана.

Действие атмосферных условий на окрашенные ткани

6. Процессы выцветания красителей на тканях, точно так же как и разрушения целлюлозы под действием света и погоды, весьма сложны и относятся к области фотохимических реакций, еще недостаточно изученных в настоящее время. Однако и теперь совершенно ясно, что оба эти процесса разрушения являются результатом не одного только воздействия света, а ряда сложных процессов, происходящих под действием световой энергии, в присутствии составных частей воздуха и различных веществ, нанесенных на ткань во время крашения и аппретирования.

Унифицированной рецептуры, пригодной для радикального решения проблемы упрочнения окраски к различным воздействиям и увеличения светостойкости хлопчатобумажной ткани, нельзя дать, и, следовательно, для различных групп красителей и окрашенных тканей решения будут различными.

Все методы упрочнения окрасок, применяемые до сих пор, таковы, что упрочнение достигается лишь в одном каком-либо направлении (к свету, мылу, трению и т. д.), а вопрос об увеличении устойчивости ткани к воздействию света и погоды остается нерешенным.

Результаты проведенных исследований показывают, что светостойкость целлюлозы (ткани) и выцветание красителей (окрасок) являются следствием одних и тех же причин, а поэтому и методы борьбы с ними должны разрабатываться одновременно.

Крашение прямыми красителями

7. Все исследованные прямые красители не являются ускорителями разрушения ткани при инсоляции. Наоборот, они значительно уменьшают его и придают ткани большую светостойкость по сравнению с неокрашенной тканью.

В результате применения широко практикующегося в промышленности упрочнения прямых красителей к мокрым обработкам при помощи диазотирования и последующего сочетания полученных соединений с нафтолами значительно снижается начальная крепость ткани как в процессе самого крашения, так и в процессе упрочнения. Кроме того, понижается светостойчивость ткани при инсоляции. При упрочнении окрасок, полученных с помощью прямых красителей, к мокрым обработкам и к свету посредством конденсата дициандиамина с формалином, а только к свету — при помощи обработок солями меди, светостойчивость ткани значительно повышается.

Для крашения тканей специального назначения в цвет хаки целесообразно применять прямые красители: синий светопрочный, желтый ЗХ и коричневый К с последующей обработкой солями меди и хрома в уксуснокислой среде. При пользовании этим вариантом крашения получают ткани, обладающие наиболее высокими качествами в отношении устойчивости к мокрым обработкам и светопогоде.

При этом варианте достигается максимально возможная светопрочность окраски и светостойчивость ткани.

Крашение сернистыми красителями

8. В процессе крашения сернистыми красителями хлопчатобумажная ткань не разрушается за исключением случая окраски сернистым черным ЧФ большой концентрации.

Все исследованные сернистые красители, подобно прямым, не являются сенсбилизаторами разрушения ткани при длительной инсоляции. Наоборот, они в значительной степени являются предохраняющим покрытием для ткани, в результате чего снижается падение крепости ткани при длительном воздействии атмосферных условий.

Прочность окраски и светостойчивость тканей специального назначения, окрашиваемых в цвет хаки, значительно повышается в случае дополнительной обработки окрашенной ткани препаратом ДЦУ или ДЦУ с добавкой меди. Эта обработка способствует удлинению срока носки ткани и сохранению качества окраски. Например, потеря крепости ткани (в 1/3 за три месяца):

Подготовленной к крашению	39
Только окрашенной хаки 59	27,8
Окрашенной и упрочненной ДЦУ	14,6

Мнение многих практиков-текстильщиков, будто ткани, окрашенные сернистыми красителями, разрушаются при длительном хранении на складе, в отношении исследованных окрасок цвета хаки не подтвердилось. При хранении ткани в течение пяти лет ослабления крепости не наблюдалось.

Введение в аппрет, согласно ОСТАм, уксуснокислого натрия, являющегося якобы средством уменьшения разрушения ткани при

длительной лежке в складских условиях мы считаем совершенно излишним.

Согласно фабричному рецепту, на каждые 1300 м ткани расходуется 10 кг уксуснокислого натрия. При цене его в довоенное время 4200 руб. за тонну стоимость его на 1 м² ткани составляет 3 р. 23 к. Считая, что выпуск ткани перед войной был равен 25 млн. м в год, усранение обработки уксуснокислым натрием даст экономию в 800 тыс. руб. в год. Кроме того, освободившийся натрий можно будет использовать для других нужд.

Крашение кубовыми красителями

9. Исследования наиболее часто применяемых в текстильной промышленности марок кубовых красителей показали, что при этом хлопчатобумажная ткань уже в процессе крашения теряет часть своей первоначальной крепости.

Наибольшее по величине падение крепости ткани при крашении оказалось у кубового красного КХ, равное 15%, и у кубового золотисто-желтого ЖХ — 12,6%. Наиболее активными сенсбилизаторами ткани оказались кубовый золотисто-желтый и солантрен-оранж, которые абсорбируют световую энергию в коротковолновой части спектра.

Синий кубовый краситель—хлориндантрен и коричневый К оказались обладающими защитным действием по отношению к ткани при инсоляции. Кривые абсорбции световой энергии для этих красителей показывают, что поглощение происходит в длинноволновой части спектра.

Индигозоли значительно интенсивнее ускоряют процесс разрушения ткани, чем кубовые красители. Разрушающее действие на ткань кубовых красителей отмечалось многими исследователями, но в отношении индигозoley таких указаний нет. Это явление установлено впервые нами.

Широкое применение кубовых красителей при крашении тканей имеет очень важное значение, так как они дают хороший колористический эффект, но все же мы можем рекомендовать применение в производстве только тех кубовых красителей, которые не являются сенсбилизаторами в процессе разрушения ткани.

В связи с этим Наркомхимпром должен перейти на выпуск только таких кубовых красителей, которые не ускоряют разрушения ткани при носке.

Крашение ткани нерастворимыми азокрасителями

10. Все исследованные ткани, окрашенные нерастворимыми азокрасителями, потеряли при инсоляции значительную часть своей первоначальной крепости. Это понижение крепости при инсоляции ткани, окрашенной в фабричных условиях нерастворимыми азокрасителями, отмечено впервые нами, как это и указано в постановлении ВНИТО текстильщиков от 18 октября 1940 г.

Особенно большое понижение крепости ткани при инсоляции наблюдается у образца, окрашенного в бордовый цвет путем сочетания β -нафтола с диазораствором α -нафтиламина и у паракрасного, полученного путем сочетания нафтола с диазораствором паранитроанилина. После трех месяцев инсоляции потеря крепости первого образца составила 79,7% и второго — 71,2% первоначальной.

Установлено, что причиной такого сильного разрушения ткани при инсоляции является недостаточная промывка ткани после крашения, вследствие чего не удаляются полностью компоненты красителя (нафтол, мыло К и др.), не участвующие в реакции. Наряду с этим процесс разрушения ткани интенсифицируется накопленными на ткани продуктами разрушения красителя под действием света и погоды.

Выше подробно разобран ход процесса окисления нафтола на ткани и установлена возможность устранения этого окисления путем образования комплекса с медью.

Чтобы уменьшить разрушение ткани, окрашенной нерастворимым азокрасителем нафтиламиновым бордо, рекомендуется применение ходового метода обработки окрашенной ткани раствором медного купороса и едкого натра. В результате такой обработки значительно повышается светостойчивость ткани, при одновременном увеличении светопрочности окраски (выцветание) и незначительном изменении оттенка ее.

Изменение светостойчивости ткани убедительно доказывается данными табл. 37.

Таблица 37

Длительность инсоляции (в днях)	Понижение крепости ткани (в %)	
	без обработки медью	при обработке медью
15	17	2
30	30	8
45	40	20

Кроме того, значение меди при холодном способе крашения доказывается примером крашения ткани и печати на ней дианзидиновым голубым.

В рецепт для гладкого крашения была введена медь, а в печатной краске она отсутствовала. У образца гладкого крашения наблюдалась высокая светостойчивость целлюлозы и светопрочность окраски, тогда как для печатного образца получены очень низкие показатели по обоим этим видам испытаний.

Спектрофотометрические исследования обоих образцов выявили причину такой большой разницы в их свойствах.

У гладкоокрашенных неинсолированных и инсолированных образцов максимум абсорбции световых лучей находится в длинноволновой части спектра. Этим и объясняется высокая светостойчивость целлюлозы и светопрочность окраски.

Кривая абсорбции световых лучей для печатного образца имеет два максимума: в длинноволновой и коротковолновой части спектра. Расположение кривых на диаграммах для обоих образцов резко различное.

Недостаточность промывки при обычно применяемом способе ее на производстве подтверждается следующим примером.

Крепость образца ткани, окрашенной прочнокрасным в фабричных условиях, в течение первого месяца инсоляции понизилась на 32%. Крепость такого же образца, но дополнительно промытого на мыле с содой, после такого же периода инсоляции понизилась на 25,9%. Но следует отметить, что влияние промывки сказывается только в течение первого месяца инсоляции.

Исследования защитные аппараты понижают разрушение ткани, окрашенной «холодными» красителями, только в течение первого месяца инсоляции. Лучшими из них являются хитозан и конденсат дициандиамина с формалином (ДЦУ).

11. На основании проведенной работы мы рекомендуем немедленно внедрить в производство:

- 1) обработку всех бельевых тканей конденсатом из дициандиамина с формалином (препаратом ДЦУ);
- 2) крашение плащ-палатки прямыми красителями по смесовому рецепту № 2, с последующей обработкой солями меди и хрома;
- 3) крашение ткани, идущей на обмундирование, сернистым хаки 59 с дополнительной обработкой ДЦУ.

Остальные мероприятия должны внедряться в практику производства по мере перехода промышленности на выработку гражданского ассортимента тканей.

В результате проведения указанных мероприятий значительно увеличится срок носки некоторых текстильных изделий, следствием чего будет многомиллионная экономия в народном хозяйстве.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Landolt A.—Mell. Textilber., T. 14, S. 32, 1933.
2. Grempe M.—Kunstseide, S. 462, 1927.
3. Bot A. a. Vreesvyk.—Mell. Textilber., T. 20, S. 115, 181, 1939.
4. Waentig P.—Zeitschrift für angewandte Chemie, T. 36, S. 357, 1923.
5. Шарвин, В. В., и Пакшвер, А. Б.—Труды НИТИ, вып. 1 стр. 25, 1930.
6. Jones, J.—J. Soc. Dyers a. Colour, T. 52, № 8, p. 285, 1936.
7. Cuncliffe J.—J. Text. Inst., T. 25, N. 2, p. 26, 1936.
8. Gebhardt.—Färber-Zeitung, S. 95, 253, 1910.
9. Суровая, А. Я. и Закощиков А. П.—Сборник работ химико-колористического отдела НИТИ, стр. 142, 1939.
10. Cuncliffe a. Farrow.—J. Text. Inst. Spec. Issue, 18, 490, 1927.
11. Whittaker—J. Soc. Dyers a. Colour., 9, 1933; J. Text., cnst., 345, 1934.
12. Haller u. Wyszewiński Mell. Textilber., T. 17, N. 1, S. 45, 1936.
13. Kaufmann—Mell. Textilber., N. 7, S. 617, 1926.
14. Шарвин, В. В. и Пакшвер, А. Б.—Труды НИТИ, вып. 1, стр. 16 1930.
15. Barr a. Hadfield—J. Text., inst. Spec. Issue, 18, 1927.
16. Haller u. Wyszewiński—Mell. Textilber., T. 17. N. 1, 1936.
17. Heermann—Mell. Textilber., S. 745, 1924.
18. Kaufmann—Mell. Textilber., S. 591, 1925, 730, 1938.
19. Henk H.—Mell. Textilber., T. 19, N. 10, D. 8, 730, 1938.
20. Шарвин, В. В., и Пакшвер А. Б.—Труды НИТИ, вып. 1. 1930.
21. Тимирязев К. А.—Труды отделения физических наук, вып. 2, стр. 1, 1903.
22. Jones J.—J. Soc. Dyers a. Colour. T. 52. N. 8, P. 225, 1936.
23. Kadi, B.—American Dyestuff Reporter, N. 13, 1938.
24. Barr a. Hadfield—J. Soc. Dyers a. Colour., T. 41, P. 414, 1925.
25. Whittacker—J. Soc. Dyers a. Colour. T. 49, P. 9, 1933.
26. Scholefield a. Turner—J. Text. Inst., T. 24, P. 130, 330, 1933.
27. Henk, H.—Mell. Textilber., T. 18, N. 7, P. 521, 1937.
28. Sailey.—Textile Research, T. 3, 449, 1933.
29. Barr a Hadfield—J. Text. Inst., T. 21, P. 517A, 1930.
30. Haller. u Wyszewie nski Mell. Textilber., T. 17, N. 1. 1936.
31. Warburg—Zeitschrift für angewandte Chemie, T. 45, S. 1. 1932.
32. Kaufmann, H.—Zeitschrift für angewandte Chemie, T. 44, S. 360, 1931.
33. Cuncliffe, P—J. of the Text., inst. T. 19, P. 160, 1928.
34. Лазарев, П. П.—Основы учения о химическом действии света, Петроград, 1919.
35. Bunsen u. Rosko-Oswald, Klassiker, N. 34, 38, 1862.
36. Eder J. Eder's Jahrbuch Photographie, 20, S. 173, 1906.
37. Тимирязев, К. А.—Труды отделения физических наук, т. 5, вып. 2, стр. 1.
38. Лазарев, П. П.—Выцветание красок и пигментов в видимом спектре, Москва, 1911.
39. Coldman A. Ann. d. Phys. 27, S. 449, 1908.
40. Кён А. и Юнг Г.—Фотохимия.
41. Rosenthal, J.—Sitzungsberichte der Berliner Akademie, S. 20, 1908.
42. Anschatz, R.—Lieb. Ann., 254, 6, 1889.
43. Мейер, К и Марк, Г.—Строение высокомолекулярных органических соединений. Госхимиздат, 1932.

44. Astbury, W. T. Trans. Farad. Soc. 31, 232, 1932.
45. Gerngross, A. u. Heermann, K. Ztschr. phys. Chem., B. 10, 371. 1930.
46. Frey Wyssling A.—Protoplasma, 25, 261, 1936.
47. Frey Wyssling, A.—Protoplasma, 27, 569, 1937.
48. Frey Wyssling, A.—Protoplasma, 26, 45, 1936.
49. Роговин, З. А.—Промышленность органической химии, 11, 645, 1936.
50. Rogovin, S.—Sitzber. Ak. Wissensch., Wien, 145, 531, 1936.
51. Sauter.—Ztschr. phys. Chem., B. 35, 117, 1937.
52. Schramek W.—Monatschr. f. Textilindustrie, 49, 241, 257, 1934.
53. Kostky C. u. Mark H.—Ztschr. phys. Chem., B. 36, 129, 1937.
54. Mark H.—Pap. Fabr., 38, 57, 1938.
55. Staudinger, H.—Koll. Ztschr., 82, 129, 1938.
56. Staudinger, H. Staudinger M. u. Sauter F.—Mell. Textilber, XVIII, 842, 1937.
57. Роговин, З. А.—Структура и свойства растворов эфиров целлюлозы, диссертация, 1938.
58. Каргин и Лейпунская—„Журнал физической химии“, 13, 650, 1939.
59. Какопоки—Proc. phys. math. Soc. Japan, 91, 66, 1939.
60. Аствери У. Т.—Основы учения о структуре текстильных волокон 1936.
61. Закощиков А. П.—Рационализация процессов получения хлопковой целлюлозы (докторская диссертация. стр. 836).
62. Staudinger, Sorkin u. Franz.—Mell. Textilber, 18, 845, 1938.
63. Роговин и Черная—П. О. Х., 2, № 7, 1936.
64. Отчет Научно-исслед. ин-та текстильной про-сти за 1934 г.
65. Еремина и Беневоленский — Изыскание методов испытания хлопчатобумажных тканей на изнашивание, отчет НИТИ за 1933 г.
66. Mecheels—Mell. Textilber., XX, 565, 1939.
67. Морозов А. А. и Милинская Г. В.—Бюллетень ИВНИТИ, № 1—2 стр. 59, 1938.
68. Морозов, А. А. „Коллоидный журнал“, № 523, 1939. American Dyestuff Reporter, 26, 62, 1937.
69. Тумаркин и Гальперин.—Журнал „Прикладная химия“ № 1, 1932. Сборник работ ПНИТИ, 1931
70. Тумаркин и Гальперин.—Журнал „Прикладная химия“ № 1, 1932.
71. Суровая и Закощиков—Журнал „Прикладная химия“ № 4, 1937 г.
72. Кинд—Беление растительных волокон, Гизлегпром, 1938, стр. 452.
73. Морыганов и Власюк—Журнал „Прикладная химия“, т. XI, № 4, 1938 г., стр. 711.
74. Шарвин и Пакшвер—Труды НИТИ, вып. 1, 1930.
75. Ломанович, Д. Ф.—Новые методы и способы отделки ткани, Гизлегпром, 1940.
76. Викторов, П. П.—Химическая технология волокнистых веществ, Гизлегпром, 1940, т. 1.
77. Копьев и Троицкая—НИТИ, рукопись 1940 г.
78. Цехмайстер и Тот—Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Verlag von Julius, Wien, 11 Band, 1939.
79. Шорыгин П. П.—Химия целлюлозы, 1940.
80. Tsimehс, A.—The chitin business, Rayon and Silk Journal, 1938, N. 166, 167.
81. Vogel, E.—Ann. d. Phys. und Chemie, 1891, T. 43, S. 449.
82. Gros, N.—Ztschr. phys. Chem., 1901, T. 57, T. 157.
83. Kogel—Phot. Korr., 1927, S. 1063.
84. Gebgard.—Ztschr. angew. Chem., S. 474, 124, 1616, 1990, 2496; 1911.
85. Плоскин—Рукопись, „Пионик“, 1939.
86. Чувиленко—Журнал „Известия техн. пром-сти и торговли“. 1939.
87. Gardner u. Hodgson— Journ. Soc. Chem. Ind. 672, 1940.
88. Петров, П., Викторов и Малютин—Химия техн. волок. веществ, 1928, стр. 307.

89. Бузняков, В. А. и Хайлов И. В. — Журнал „Текстильные новости“, № 5, 1928, № 12, 1927.
90. Чувпиленко М. М. — Журнал „Известия текст. пром-сти и торговли“, декабрь, 1929.
91. Виктор ов, П. П. — Химия техн. волокн. веществ., Гизлегпром, 1940.
92. Zänker — Färberzeitung, 479, 1913; 343, 361, 1914, 377, 1915.
93. НИИЛВ — Рукопись.
94. Haller — Mell. Textilber., Т. 5, р. 541, 1924.
95. Ландольт — Журнал „За реконструкцию тек-ст. пром-сти“, 1935.
96. Маркузе и Головичкина — Отчет по работе ЦНИИИШ за 1938.
97. Scholefield, F. a. Patel G. — J. Soc. Dyers a. Colour. Т. 44 р. 208, 1928; Т. 45, 175, 1929.
98. Scholefield F. Turner H. — J. Soc. Dyers a. Colour. Т. 53, N. 1, р. 5, 1932.
99. Dorret — Smith a. Noderr — J. Text. Inst., Т. 24, P. 120, 135.
100. Haller — Mell. Textilber., Т. 5, 541, 1924.
101. Whittacker. — J. Soc. of Dyers a. Colour., Т. 51. N. 4 P. 117, 1935.
102. Haller R. u Wyszewiński — Mell. Textilber., Т. 17, S. 45, 138, 217, 325, 1936.
103. Whittacker. — J. Soc. Dyers. a Colour., Т. 49, P. 9. 1933.
104. Лазарев, П. П. — Выцветание красок и пигментов в видимых спектрах, Москва, 1911.
105. Landolt — Mell. Textilber., Т. 14, S. 32, 1933.
106. Scholefield, F. a. Patel. — J. Soc. Dyers and Colour., Т. 44, P. 268, 1928; Т. 45, P. 175, 1929.
107. Bauer u. Neuweiler. — Helv., chim. acta, Т. 10, S. 901, 1917.
108. Kunz, Angewandte Chemie, Т. 52 P. 269, 1939.
109. Шарвин и Пакшвер — „Журнал физ. химии общ.“, стр. 459, 1927 г.
110. Маркузе а Бабиничева — Журнал „Шелк“ № 8—9, 1938.
111. Монпелье, С. И. — Неопубликованная рукопись (НИОПИК), 1938 г.
112. Spanf, Peterson. — J. and. Soc., Т. 52, 1220, 1930.
113. Саундержс — Ароматические диазосоединения, 1938.
114. Порай-Кошиц — Журнал „Промыш. орган. химия“, т. 5, стр. 462, 1938.
115. Черкасекий — Журнал „Промыш. орган. химии“. 1932, т. 5, стр. 322.
116. Ворожцов — Основа синтеза промежуточных продуктов и красителей, Т. 1. 1940
117. Ростовцев — Рационализация леядного крашения и основы изучения реакции азосочетания (канд. диссертации, 1940 г.)
118. Кульберг — Журнал „Прикладная химия“, т. XIII. № 4, 1940 г.
119. Назаренко, В. А. — Журнал „Прикладная химия“, т. XIII, № 4, 1940 г.
120. J. Fogmanek. — Untersuchung und Nachweis organischen Farbstoffe 2 auf spektroskopischen Wege, 1913, Berlin.
121. H. O t o w — Phys. Zeitschrift, 15, 1912.
122. Парай-Кошиц и Аушкап — Известия Московского мануфактурного общества, № 1, 1912 г.
123. Успенский Н. Е. и Воронков Г. П. — „Журнал Русск. физ.-хим. общества“ (физическое отделение), том, L., выпуск 7—9, 1918.

Цена 12 руб.

202047-

RLST



0000000089702

1945

Адрес издательства
Москва, Кузнецкий Мост, 22.