

О.А. Белокурова

**Термодинамические расчеты  
в процессах крашения  
текстильных материалов**

Учебное пособие

Иваново 2015

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.А. Белокурова

**Термодинамические расчеты  
в процессах крашения  
текстильных материалов**

**Учебное пособие**

Иваново 2015

УДК 677.057.(07)

**Белокурова, О.А.** Термодинамические расчеты в процессах крашения текстильных материалов: учеб. пособие / О.А.Белокурова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново: ИГХТУ, 2015.- 76 с.

Учебное пособие является руководством к практическим занятиям по дисциплинам «Физическая химия крашения» и «Физико-химические основы применения красителей». Каждый раздел пособия содержит необходимый теоретический материал, контрольные вопросы и комплекты расчетных заданий по определению основных термодинамических и кинетических характеристик процесса крашения.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по профилю подготовки «Химическая, био- и нанотехнологии текстиля» направления 180301 «Химическая технология», а также магистрантов, обучающихся по программе «Химическая технология текстильных материалов».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

ООО научно-производственная фирма «Тексмарк»; кандидат технических наук  
О.Г. Циркина (Ивановский государственный политехнический университет)

# 1. Состояние красителей во внешней фазе

Красители, прежде чем оказаться во внутренней структуре волокна и закрепиться там, находятся во внешней среде, окружающей волокнистый материал. Внешняя среда может быть жидкой (растворы и дисперсии красителей), твердой (пленка загустителя при печати) или газообразной (сублимировавший краситель при печати по методу "сублистатик"). Для осуществления переноса красителя в волокнистый материал очень важным является характер состояния красителя в каждой из перечисленных фаз.

## 1.1. Состояние красителей в растворах

Водные растворы красителей в подавляющем большинстве случаев представляют собой полидисперсные системы. Это значит, что в растворе находятся не только молекулы или ионы красителей, но и более или менее крупные ассоциаты этих молекул или ионов. Причем все перечисленные частицы находятся в состоянии подвижного равновесия.

Под *состоянием красителей в растворе* следует понимать, во-первых, степень их дисперсности, форму и строение ассоциатов, а во-вторых, характер взаимодействия красителя с молекулами жидкой фазы. При характеристике состояния красителя в растворе используют показатель *степень ассоциации (A)*, который показывает, сколько молекул или ионов содержит среднестатистическая ассоциированная частица красителя.

Для определения этого показателя используются различные физико-химические методы анализа:

- 1) диффузионные;
- 2) оптические;
- 3) термодинамические и др.

Состояние красителей в водных растворах зависит от множества факторов, важнейшими из которых являются:

1) *строение красителя* (увеличение молекулярной массы и длины сопряженной системы связей, плоскостная структура, наличие гидрофобных эле-

ментов в структуре, наличие группировок, способных к образованию межмолекулярных водородных связей, способствуют повышению степени ассоциации красителя);

2) *концентрация красителя* (повышение концентрации увеличивает вероятность столкновения отдельных ионов и ассоциатов малого размера, что способствует дальнейшей ассоциации красителя);

3) *температура раствора* (повышение температуры увеличивает энергию колебания ионов и молекул красителей, входящих в состав ассоциатов, что приводит к дезагрегации красителя);

4) *природа и концентрация добавок* (электролиты, смачиватели, гидротропные вещества, интенсификаторы крашения). Введение электролитов в растворы красителей способствует повышению степени ассоциации, и при высоких концентрациях электролита возможно выпадение красителей в осадок (высаливание). Катионы электролита, компенсируя отрицательный заряд ионов красителя, позволяют ионам или мелким ассоциатам приблизиться на расстояние действия межмолекулярных сил сцепления.

Смачиватели, гидротропные вещества и интенсификаторы крашения, в качестве которых часто используются гидрофильные органические растворители, как правило, способствуют дезагрегации красителя.

Смачиватели, являясь поверхностно-активными веществами, дезагрегируют краситель за счет образования лабильных комплексов ПАВ - краситель, менее склонных к ассоциации, чем ионы красителя.

Гидрофильные органические растворители (спирты, амиды, четвертичные аммониевые соединения) препятствуют ассоциации, образуя вокруг ионов красителя сольватные оболочки, блокирующие в ионах красителей функциональные группировки, способные к образованию межмолекулярных связей. Следует отметить, что данные соединения эффективны при условии использования в концентрациях, не превышающих критические значения.

В основе дезагрегирующего действия гидротропных веществ (мочевины и др.) лежит их влияние на структуру воды. В частности, в присутствии моче-

вины повышается диэлектрическая постоянная воды и разрываются водородные связи между ионами красителей, входящими в ассоциат;

5) на состояние красителя в растворе существенное влияние оказывает и *волоконный материал*, подлежащий окрашиванию. При внесении в раствор красителя такой материал действует как молекулярное сито, избирательно поглощая только ионы и молекулы, так как ограниченный размер субмикроскопических пор в волокне не позволяет проникать в него крупным ассоциированным частицам красителя. Исчезновение из раствора мелких частиц нарушает состояние равновесия в статистическом распределении окрашенных частиц по их размерам. В результате система в стремлении восстановить равновесие начинает разукрупняться, степень ассоциации при этом снижается.

Что касается природы сил, вызывающих ассоциацию красителей, то они во многом аналогичны тем силам, которые действуют между красителем и волокном (силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи).

Наряду с традиционными водными растворами красителей в ряде случаев используют неводные среды. Наибольшее распространение в процессах отделки текстильных материалов из органических растворителей получили хлорированные углеводороды: перхлорэтилен, трихлорэтилен, дихлорэтан, метиленхлорид, а из неорганических – жидкий аммиак.

Спектрофотометрические исследования и изучение диффузии красителей в неводных средах показали, что состояние красителей в неводных средах существенно отличается от их состояния в водных растворах.

В неводных средах красители практически не агрегированы и не образуют полидисперсных систем.

## **1.2. Водные дисперсии красителей**

Современные представления о механизме крашения волокон водными дисперсиями красителей исходят из частичной растворимости их в воде, то есть и в этом случае волокнами сорбируется растворимая мономолекулярная фракция красителя.

Частичная растворимость дисперсных красителей в воде обусловлена относительно низкой молекулярной массой ( $\approx 300$ ) и наличием в их молекулах полярных (-ОН; -NH<sub>2</sub>; -NHR и др.) групп, способных к гидратации.

Растворимость дисперсных красителей в воде при 100°С (для технических форм) колеблется в пределах от 0,1 до 130 мг/л. Для повышения растворимости в технические формы красителей добавляют диспергаторы и другие ТВВ. Средний размер частиц красителя в порошке и в пасте составляет 2 мкм.

### **1.3. Состояние красителей в твердой и газообразной средах**

В печатных красках красители на стадии их приготовления распределены достаточно равномерно и, как в жидких красильных системах, существуют в полидисперсном состоянии.

На состояние красителя в сухой пленке существенное влияние оказывает природа полимерной пленки и условия последующей термообработки.

Если полимер загустителя гидрофилен и порист, то в условиях фиксации в паровой среде краситель будет распределен в порах этой пленки, заполненных сконденсировавшейся водой. Если полимер термопластичен и не обладает пористой структурой, то в условиях термофиксации горячим воздухом при температуре выше температуры стеклования пленка полимера переходит в высокоэластическое состояние и краситель распределяется в свободном объеме пленки. Если краситель дисперсный, то он будет существовать в этом свободном объеме в виде сублимировавших молекул газа. В газообразной внешней среде сублимировавший краситель существует в виде отдельных молекул.

#### **Диффузионный метод оценки состояния красителя в растворе**

В основу данного метода заложен расчет размеров частиц красителя по скорости их диффузии в растворе.

*Диффузия красителя в растворе* – это самопроизвольный процесс массопереноса красителя из зоны с высокой концентрацией в зону низких концентраций. Диффузионный процесс можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dS}{dt} = -DB \frac{dc}{dx},$$

где  $\frac{dS}{dt}$  - скорость перемещения красителя;

$D$  – коэффициент диффузии красителя;

$B$  – площадь или поверхность, через которую осуществляется процесс диффузии;

$\frac{dc}{dx}$  - концентрационный градиент (перепад концентраций на единицу длины).

Коэффициент диффузии красителя ( $D$ ) численно равен количеству растворенного вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу поверхности при концентрационном градиенте, равном 1.

Коэффициент диффузии является количественной мерой скорости диффузии красителя в растворе.

Если в одних и тех же условиях сравнивать различные вещества, то скорость диффузии будет зависеть главным образом от размера движущейся частицы в растворе. Для сферических частиц эта зависимость выражается уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$N_A$  – число Авогадро;

$T$  – абсолютная температура;

$\eta$  – вязкость растворителя;

$r$  – радиус диффундирующих частиц.

Таким образом, определив экспериментально  $D$ , можно по приведенному уравнению рассчитать радиус частиц. Опытное определение коэффициента диффузии красителя в растворе может проводиться различными методами, но наиболее часто используется метод пористых стеклянных пластинок.



## Метод Норттопа и Ансона (метод пористых стеклянных пластинок)

### определения коэффициентов диффузии красителей в растворе

Свое название метод получил в силу того, что в нем в качестве перегородки при диффузии красителя используются пористые стеклянные фильтры. Сущность метода заключается в определении количества красителя, продиффундировавшего за определенный промежуток времени через пористую стеклянную пластину из зоны с высокой концентрацией в зону с низкой концентрацией.

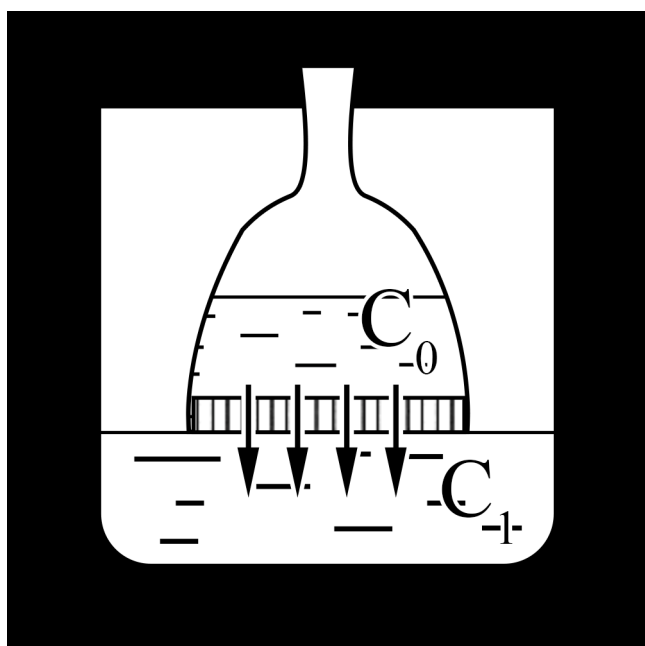


Рис. 1

Во внутренний сосуд, внизу которого имеется пористая стеклянная пластинка, заливается раствор красителя концентрации  $c_0$  и электролита (рис. 1).

Во внешний сосуд заливается вода и такое же количество электролита, как во внутреннем сосуде.

Эксперимент состоит в определении концентрации красителя во внешнем сосуде через определенный промежуток времени. Если концентрация красителя во

внутреннем сосуде в начале эксперимента

будет  $c_0$ , а концентрация внешнего раствора в начале и в конце эксперимента соответственно  $0$  и  $c_1$ , то диффузионный коэффициент может быть вычислен из уравнения Холмса-Стэндинга:

$$D\alpha = \frac{2\lambda}{(\lambda+1)\tau} \lg \frac{c_0}{c_0 - (\lambda+1)c_1},$$

где  $\lambda$  – отношение объемов раствора во внешнем и внутреннем сосудах;

$\tau$  – время диффузии;

$\alpha$  – калибровочная постоянная прибора, которая зависит от характеристик пористой стеклянной пластинки. Она определяется в ходе предварительного

эксперимента, который заключается в измерении диффузии веществ, для которых точно известны коэффициенты диффузии (например  $KCl$ ,  $D_{25^{\circ}C} = 17,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

*Достоинства* метода состоят в малой чувствительности к изменениям температуры, механическим вибрациям и встряске, возможности определения коэффициента диффузии в широком интервале температур, вплоть до  $90^{\circ}C$ . Однако метод имеет и *недостатки*:

- требует больших затрат времени;
- имеет место адсорбция красителя на поверхности пористой пластинки, что серьезно отражается на скорости диффузии вследствие блокирования капилляров;
- процесс диффузии осложняется действием электрического заряда, который появляется на стенках диффузионных капилляров;
- возможно изменение размеров ассоциатов в процессе самой диффузии.

### **Контрольные вопросы**

1. Каким показателем характеризуется состояние красителя в растворе?
2. Влияние на степень ассоциации красителей таких факторов, как концентрация электролита, красителя, температура, концентрация гидрофильных органических растворителей и других ТВВ.
3. Особенности состояния красителя в неводных, твердых и газообразных средах.
4. Определение диффузии красителя в растворе. Что является движущей силой этого процесса?
5. Экспериментальный метод определения коэффициентов диффузии красителей в растворе (метод Нортопа и Ансона). Преимущества и недостатки метода.

## Расчетные задания

### Вариант №1

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор моноэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 16$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 16 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,24
5	0,27
10	0,22
20	0,17
50	0,14
100	0,12

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,024$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №2

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор триэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 16$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 16 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,24
5	0,27
10	0,33
20	0,28
50	0,21
100	0,16

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,024$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №3

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор пиридина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 16$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 16 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,24
5	0,30
10	0,32
20	0,35
50	0,36
100	0,30
200	0,25

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,024$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №4

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 16$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 16 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,240
1	0,185
2	0,180
3	0,175
4	0,170

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,024$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №5

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 16$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 16 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,240
5	0,165
10	0,155
15	0,150
20	0,140

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,024$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №6

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор триэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,0598
5	0,0635
10	0,0640
20	0,0590
50	0,0550
100	0,0420

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №7

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор пиридина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,0598
5	0,0660
10	0,0680
20	0,0660
50	0,0650
100	0,0570
200	0,0500

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №8

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чисто-голубого и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,0598
0,1	0,0450
0,5	0,0440
1,0	0,0420
2,0	0,0410
5,0	0,0410
10,0	0,0400

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №9

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого чистого голубого и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,0598
1	0,0530
2	0,0520
3	0,0510
4	0,0500
5	0,0490

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №10

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор моноэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,052
5	0,063
10	0,071
20	0,033
50	0,030
100	0,023

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,0207$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №11

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор триэтанолamina.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,052
5	0,066
10	0,071
20	0,055
50	0,050

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,0207$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №12

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор пиридина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,052
5	0,076
10	0,080
20	0,069
50	0,065
100	0,061

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,0207$  г/л;  $\tau = 24$  ч.



### Вариант №13

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 25 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,056
1	0,054
2	0,051
3	0,049
4	0,048
5	0,047

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,0207$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №14

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор моноэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,110
5	0,130
10	0,135
20	0,095
50	0,071
100	0,066

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №15

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор триэтаноламина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,110
5	0,135
10	0,140
20	0,130
50	0,100
100	0,075

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №16

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор пиридина.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,110
5	0,137
10	0,138
20	0,140
50	0,144
100	0,120
200	0,108

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №17

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,119
1	0,117
2	0,116
3	0,115
4	0,113
5	0,112

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №18

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,140
1	0,136
2	0,135
3	0,125
4	0,123
5	0,122

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №19

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,110
1	0,108
2	0,103
3	0,095
4	0,090

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

### Вариант №20

Рассчитать скорость диффузии в растворе красителя прямого зеленого ЖХ и размер его частиц при температуре 80 °С. Проследить зависимость этих величин от концентрации вводимого в красильный раствор электролита.

Исходные данные:  $C_0 = 1$  г/л;  $\tau = 24$  ч;  $\lambda = 1$ . Концентрация красителя в результате диффузии в течение 24 ч во внешнем растворе менялась следующим образом:

Концентрация добавки, г/л	$C_1$ , г/л
0	0,110
5	0,087
10	0,069
15	0,058
20	0,047

Калибровка прибора осуществлялась с использованием хризофенина ( $D = 6,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). При калибровке значения концентраций красителя составляли:  $C_0 = 0,2$  г/л;  $C_1 = 0,021$  г/л;  $\tau = 24$  ч.

#### **Справочные данные для решения приведенных задач:**

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

$$\eta_{80^\circ\text{C}} = 3,565 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} = 8,940 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

## 2. Термодинамика процесса крашения

### 2.1. Сродство красителя к волокну

В химической термодинамике большое значение имеют такие понятия, как «равновесный» или «неравновесный», «обратимый» или «необратимый» процессы.

Процесс крашения заключается в самопроизвольном переходе красителя из одной фазы в другую (из раствора в волокно), причем в большинстве случаев (крашение прямыми, кислотными, катионными, дисперсными и др.) процесс идет до тех пор, пока не установится равновесие между этими фазами. Другими словами, в большинстве случаев процессы крашения являются равновесными, и, как любому равновесному процессу, им свойственна двусторонность или обратимость. В связи с этим постараемся применить для анализа процесса крашения основные положения равновесной термодинамики.

В основе учения о равновесиях лежит второй закон термодинамики: теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему.

Гиббсом было показано, что любые фазовые переходы (растворение, плавление и др.) возможны только в направлении выравнивания химических потенциалов данного вещества в этих фазах. Причем самопроизвольно вещество всегда переходит из фазы с большим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом. Равновесие достигается при одинаковом значении химического потенциала данного вещества во всех фазах системы. В крашении мы имеем дело с двумя фазами (раствор и волокно). Если краситель обладает потенциалом в растворе ( $\mu_p$ ) и в волокне ( $\mu_v$ ), то краситель будет самопроизвольно переходить из раствора в волокно только в том случае, когда  $\mu_p > \mu_v$ .

Химические потенциалы красителя в растворе и в волокне можно выразить уравнениями:

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln a_p$$

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln a_{\text{в}},$$

где  $\mu_p^0, \mu_{\text{в}}^0$  – стандартные химические потенциалы красителя соответственно в растворе и в волокне;

$T$  – абсолютная температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$a_p, a_{\text{в}}$  – активности красителя соответственно в растворе и в волокне.

Как мы уже говорили, процесс крашения идет до выравнивания химических потенциалов красителя в растворе и в волокне, то есть при равновесии  $\mu_p = \mu_{\text{в}}$  или

$$\begin{aligned} \mu_p^0 + RT \ln a_p &= \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln a_{\text{в}}, \\ -\Delta\mu^0 &= -(\mu_{\text{в}}^0 - \mu_p^0) = RT \ln a_{\text{в}} - RT \ln a_p, \\ -\Delta\mu^0 &= RT \ln \frac{a_{\text{в}}}{a_p} \text{ или} \\ -\Delta\mu^0 &= RT \ln K, \text{ где } K = \frac{a_{\text{в}}}{a_p}, \end{aligned}$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

Разность химических потенциалов в стандартных условиях ( $\mu_{\text{в}}^0 - \mu_p^0$ ) обозначают  $-\Delta\mu^0$  и определяют как сродство красителя к волокну.

Физический смысл величины сродства красителя к волокну ( $-\Delta\mu^0$ ) сводится к следующему: это изменение свободной энергии в системе при переходе 1 моля красителя из раствора в волокно в стандартных условиях. Величина сродства является важнейшей характеристикой сорбционной активности красителя по отношению к волокну, показывающей склонность красителя к переходу из красильной ванны на волокно.

Как видно из полученных уравнений, для расчета величины сродства необходимо знать значения активности красителя в растворе и в волокне.

### Выражение активности красителя в растворе

Если растворимые в воде красители рассматривать как электролиты, то активность их в растворе можно выразить через произведение активностей ионов, на которые они распадаются. Так, например, натриевую соль красителя можно представить в виде  $Na_zD$ . В водных растворах она будет диссоциировать на ионы:  $Na_zD \Leftrightarrow zNa^+ + D^{z-}$ ,

где  $D^{z-}$  - анион красителя;

$z$  – валентность красителя (определяется по числу сульфогрупп в молекуле красителя).

В этом случае активность красителя в растворе может быть представлена уравнением:

$$a_{Na_zD} = a_{Na^+}^z a_{D^{z-}} .$$

Подставляя полученное выражение в уравнение для химического потенциала ионизированного красителя в растворе, можно получить следующее выражение:

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln a_{Na^+}^z a_{D^{z-}} .$$

Активность ионов связана с их концентрацией выражением:

$$a = fc ,$$

где  $f$  – коэффициент активности.

В том случае, когда молярная концентрация красителя в растворе не велика и температура красильного раствора выше 60-70 °С, коэффициенты активностей ряда прямых и кислотных красителей (по данным Мегги) близки к единице. В этом случае активность можно заменить концентрацией. Тогда получим:

$$a_{Na_z D} = [Na^+]_p^z [D^{z-}]_p,$$

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln [Na^+]_p^z [D^{z-}]_p.$$

Если краситель не диссоциирует на ионы, тогда

$$a_D = [D]_p,$$

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln [D]_p.$$

### Выражение активности красителя в волокне

Выражение активности красителя в волокне зависит от постулированного механизма крашения. Рассмотрим четыре наиболее часто встречающихся случая.

#### 1. Краситель растворяется в волокне (полимере) с образованием твердого раствора

В практике такой процесс адсорбции наиболее близко отвечает крашению гидрофобных волокон из синтетических полимеров дисперсными красителями. Учитывая, что обычно степень насыщения волокна дисперсным красителем невелика, активность красителя в волокне может быть заменена концентрацией, и тогда химический потенциал красителя в волокне будет выражен:

$$a_{\mathcal{E}} = [D]_{\mathcal{E}},$$

$$\mu_{\mathcal{E}} = \mu_{\mathcal{E}}^0 + RT \ln a_{\mathcal{E}} = \mu_{\mathcal{E}}^0 + RT \ln [D]_{\mathcal{E}},$$

где  $[D]_{\mathcal{E}}$  - концентрация красителя в волокне, г·моль/кг.

За стандартное состояние в этом случае принимается такое, когда концентрация красителя в волокне будет составлять 1 г·моль/кг.



## 2. Краситель диффузно распределяется в эффективном объеме волокна, образуя полимолекулярный слой

Данный механизм вполне подходит для описания адсорбции большинства анионных красителей целлюлозными волокнами.

Распределение красителя определяется в данном случае тем, что адсорбирующая поверхность проявляет способность притягивать молекулы красителя, причем сила притяжения изменяется как функции расстояния, увеличиваясь с уменьшением последнего. Следует отметить, что адсорбирующая поверхность, которая здесь рассматривается, не ограничивается наружной поверхностью волокна, а включает также обширную внутреннюю поверхность в его аморфных областях. Сила притяжения стремится к образованию слоя красителя на поверхности волокна, а термическое движение молекул в растворе действует в противоположном направлении. В результате у поверхности волокна концентрация красителя максимальна, а по мере удаления от границы раздела фаз — она падает.

Активность красителя в волокне ( $a_{\text{в}}$ ) в этом случае удобно выражать через концентрацию красителя вблизи поверхности волокна, отнесенную к единице эффективного объема волокна.

$$a_{\text{в}} = \frac{[D_{\text{в}}]}{V},$$

$$a_{\text{в}} = \left( \frac{[Na^+]_{\text{в}}}{V} \right)^z \frac{[D^{z-}]_{\text{в}}}{V} = \frac{[Na^+]_{\text{в}}^z [D^{z-}]_{\text{в}}}{V^{z+1}},$$

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln \left( \frac{[Na^+]_{\text{в}}}{V} \right)^z \left( \frac{[D^{z-}]_{\text{в}}}{V} \right) \text{ или}$$

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln \frac{[Na^+]_{\text{в}}^z [D^{z-}]_{\text{в}}}{V^{z+1}}.$$

За стандартное состояние в этом случае следует применять такое, когда произведение концентраций ионов натрия и красителя, отнесенное к одному литру эффективного объема, равно единице.

### 3. Краситель адсорбируется на активных центрах поверхности раздела волокно – раствор в виде мономолекулярного слоя

Такая сорбция имеет место, когда волокно содержит определенное количество функциональных групп, способных взаимодействовать с красителем. При этом активный центр волокна может быть занят только одной молекулой красителя. Таким образом происходит образование на поверхности раздела фаз мономолекулярного слоя красителя. В этих условиях активность красителя в

волокне принято выражать:

$$a_{\text{в}} = \frac{\Theta_D}{1 - \Theta_D},$$

где  $\Theta_D$  – доля активных центров волокна, занятых красителем (от общего числа центров).

Химический потенциал красителя в волокне может быть выражен уравнением:

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln \frac{\Theta_D}{1 - \Theta_D}.$$

За стандартное состояние принимают такое, когда  $\Theta=0,5$ , то есть волокно насыщено наполовину.

Предыдущее уравнение записано для неионизированного в волокне красителя. Если же краситель распадается в волокне на ионы, которые сорбируются на независимых друг от друга активных центрах, то уравнение примет вид:

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln \left( \frac{\Theta Na^+}{1 - \Theta Na^+} \right)_{\text{в}}^z \left( \frac{\Theta Dz^-}{1 - \Theta Dz^-} \right)_{\text{в}}.$$

Данное уравнение описывает процесс адсорбции кислотных красителей протеиновыми и полиамидными волокнами.

**4. Анион красителя адсорбируется активными центрами волокна с образованием монослоя, а катионы диффузно распределяются вблизи поверхности волокна**

В реальной практике такой механизм можно наблюдать при фиксации прямых красителей, образующих водородную связь на целлюлозном волокне. В соответствии с формулировкой активность красителя в волокне будет выражаться:

$$a_{\text{в}} = \left( \frac{\Theta D^{z-}}{1 - \Theta D^{z-}} \right)_{\text{в}} \left( \frac{[Na^+]_{\text{в}}}{V} \right)^z,$$

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln \cdot \left( \frac{\Theta D^{z-}}{1 - \Theta D^{z-}} \right)_{\text{в}} \left( \frac{[Na^+]_{\text{в}}}{V} \right)^z.$$

В настоящее время большинство исследователей считают, что крашение целлюлозных волокон прямыми красителями или другими анионными красителями лучше описывается уравнением IV, чем II. Однако трудность использования этого уравнения для расчетов величины сродства состоит в сложности определения значения  $\Theta$  для целлюлозных волокон.

В соответствии с рассмотренными механизмами сорбции окончательные выражения для расчета сродства красителя к волокну могут быть представлены в виде:

1.  $-\Delta\mu^0 = RT \ln[D]_{\text{в}} - RT \ln[D]_p,$
2.  $-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[Na^+]_{\text{в}}^z [D^{z-}]_{\text{в}}}{V^{z+1}} - RT \ln [Na^+]_p^z [D^{z-}]_p,$

$$3. -\Delta\mu^0 = RT \ln \left( \frac{[Na^+]_e}{1 - [Na^+]_e} \right)^z \left( \frac{[D^{z-}]_e}{1 - [D^{z-}]_e} \right) - RT \ln [Na^+]_p^z [D^{z-}]_p,$$

$$4. -\Delta\mu^0 = RT \ln \left( \frac{[Na^+]_e}{V} \right)^z \left( \frac{[D^{z-}]_e}{1 - [D^{z-}]_e} \right) - RT \ln [Na^+]_p^z [D^{z-}]_p.$$

Чтобы решить эти уравнения, необходимо знать концентрации красителя в волокне и растворе в состоянии равновесия:

$[D]_p$  - определяют колориметрическим путем;

$[D]_в$  – определяют колориметрическим путем с предварительным экстрагированием красителя с волокна каким-нибудь растворителем;

$[Na^+]_p$  – определяют по концентрации электролита в красильной ванне, когда нужна высокая точность учитывают ионы  $Na^+$ , которые появляются в системе при диссоциации натриевых солей красителя;

$z$  – заряд красителя, определяют по числу сульфогрупп в молекуле.

Для расчета  $[Na^+]_e$  существует следующее выражение:

$$[Na^+]_e = [D^{z-}]_e \left\{ \frac{z}{2} + \left( \frac{z^2}{4} + \frac{[Na^+]_p [Cl^-]_p V^2}{[D^{z-}]_e^2} \right)^{1/2} \right\}.$$

В таком виде уравнение справедливо для крашения целлюлозы прямыми красителями, то есть когда в красильной системе содержится краситель и электролит. Для крашения кубовыми красителями в это уравнение нужно ввести поправку, то есть учесть присутствие NaOH и дитионита натрия ( $Na_2S_2O_4$ ).

$$[Na^+]_e = [D^{z-}]_e \left\{ \frac{z}{2} + \left( \frac{z^2}{4} + \frac{[Na^+]_p \left( [Cl^-]_p + K[OH^-]_p + 2[S_2O_4^{2-}]_p \right) V^2}{[D^{z-}]_e^2} \right)^{1/2} \right\},$$

где  $K$  – константа равновесия процесса сорбции NaOH волокном.

Для случая азотолирования:

$$[Na^+]_{\text{в}} = [D^{z-}]_{\text{в}} \left\{ \frac{z}{2} + \left( \frac{z^2}{4} + \frac{[Na^+]_p ([Cl^-]_p + K[OH^-]_p) V^2}{[D^{z-}]_{\text{в}}^2} \right)^{1/2} \right\},$$

где  $V$  – эффективный объем волокна, т.е. объем, доступный для красителя.

Величина эффективного объема  $V$  является вполне определенной величиной для каждого вида целлюлозных волокон:

Вид целлюлозного волокна	$V$ , л/кг волокна
Хлопок	0,30
Мерсеризованный хлопок	0,50
Вискозное	0,45
Целлофан	0,45
Медно-аммиачное	0,65

Приведенные данные определены по сорбции хризофенина.

Поскольку крашение кислотными красителями протеиновых и полиамидных волокон проводят в кислой среде, краситель в растворе находится не в виде соли, а в виде кислоты. Поэтому **уравнение 3** может быть записано следующим образом:

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \left( \frac{\Theta Na^+}{1 - \Theta Na^+} \right)_{\text{в}}^z \left( \frac{\Theta D^{z-}}{1 - \Theta D^{z-}} \right)_{\text{в}} - RT \ln [H^+]_p^z [D^{z-}]_p.$$

$[H^+]_p$  – определяют, измеряя pH раствора в состоянии равновесия;

$\Theta$  – характеризуется как часть от максимального поглощения красителя, то есть

$$\Theta = \frac{[D^{z-}]_{\text{в}}}{[D^{z-}]_{\text{max}}}.$$

Исследованиями Порай-Кошица и др. было доказано, что каждое протеиновое волокно характеризуется вполне определенным максимумом поглощения красителя или вполне определенной кислотной емкостью:

Вид волокна	$[D^{\bar{z}}]_{в\ max}$ , г·экв красителя/кг волокна
Шерсть	0,84-0,90
Шелк	0,20-0,30
Полиамид	0,03-0,04

Приведенное уравнение справедливо для расчета сродства красителей любой основности. Но в ряде частных случаев это уравнение можно упростить:

Во-первых, если краситель имеет форму одноосновной кислоты  $HD$ , диссоциирующей в растворе по схеме:  $HD \Leftrightarrow H^+ + D^-$ . В этом случае  $[H^+]_p = [D^-]_p$ ,  $z=1$ .

Во-вторых, если допустить, что количество активных центров в волокне, предназначенных для поглощения анионов и катионов, одинаково, т.е. количество групп  $-COO^- = -NH_3^+$ , тогда  $(\Theta_{H^+})_в = (\Theta_{D^-})_в$ .

В-третьих, если ограничиться рассмотрением только такого варианта сорбции, когда  $\Theta=0,5$ , то есть волокно поглощает 50% красителя от максимально возможной величины поглощения.

При этих условиях уравнение для расчета сродства примет вид:

$$-\Delta\mu^0 = 2RT \ln \left( \frac{\Theta_{H^+}}{1 - \Theta_{H^+}} \right)_в - 2RT \ln [H^+]_p;$$

$$\text{при } \Theta=0,5 \quad \ln \left( \frac{\Theta_{H^+}}{1 - \Theta_{H^+}} \right)_в = 0;$$

$$-\Delta\mu^0 = -2RT \ln [H^+]_p \text{ или}$$

$$-\Delta\mu^0 = -2 \cdot 2,3RT \lg[H^+]_p.$$

Учитывая, что  $pH = -\lg[H^+]$ ,

$$-\Delta\mu^0 = 4,6RTpH.$$

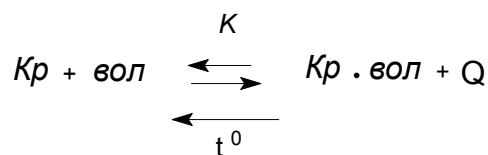
Это значит, что для определения сродства одноосновного кислотного красителя к белковому волокну достаточно установить значение  $pH$  красильного раствора, соответствующее половинному уровню насыщения волокна красителем.

**Уравнение 4** не нашло применения для расчетов термодинамического сродства в связи с тем, что нет банка данных по максимуму поглощения анионных красителей целлюлозными волокнами, а в связи с этим сложно рассчитать величину  $(\Theta_D^{z-})_e$ .

### **Влияние температуры на величину термодинамического сродства**

Как мы уже поняли, величина термодинамического сродства определяется химическим строением красителей и волокнообразующих полимеров. При этом величина сродства не зависит от концентраций красителя и электролита в красильной ванне. Кроме того, величина сродства красителя к целлюлозным волокнам не зависит от типа целлюлозного волокна (хлопок, лен, вискоза и т.д.). Эти обстоятельства делают величину сродства  $-\Delta\mu^0$  наиболее объективной характеристикой сорбционной активности красителя по отношению к волокну.

Вместе с тем, температура процесса крашения оказывает влияние на величину  $-\Delta\mu^0$ . Вопрос о влиянии температуры на величину  $-\Delta\mu^0$  нужно рассматривать с позиций возможного смещения равновесия реакции красителя с волокном. В подавляющем большинстве случаев адсорбционное взаимодействие красителя с волокном происходит с выделением тепла:



В этом случае подвод тепла извне будет смещать равновесие влево, в сторону понижения окрашиваемости волокна, при этом константа равновесия  $K$  будет уменьшаться. Если проанализировать приведенное уравнение:

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln K ,$$

можно заметить, что повышение температуры, как правило, не компенсирует резкого уменьшения величины  $K$ , в результате чего сродство с повышением температуры чаще всего падает.

### **Технологические характеристики сорбционной активности красителя**

В некоторых случаях для оценки сорбционной активности красителя по отношению к волокну используют более простые (хотя и менее точные) технологические характеристики:

1) **субстантивность** - степень истощения красильной ванны в определенных условиях (температура, модуль ванны, концентрация красителя, электролита, время крашения, вид волокна, ткани и т.д.). Субстантивность определяют, как правило, по окрашиваемости волокна;

2) **равновесная сорбция красителя  $C_{\infty \text{ в}}$**  - количество красителя, сорбированного волокном в условиях равновесия (в отличие от субстантивности эта характеристика не зависит от времени крашения);

3) **коэффициент распределения красителя  $K = \frac{C_{\infty \text{ в}}}{C_{\infty \text{ р}}}$**  - отношение концентрации красителя в волокне к концентрации красителя в растворе при равновесии. Эта характеристика отражает равновесное состояние в обеих фазах



системы и зависит от меньшего числа факторов по сравнению с субстантивнойностью и равновесной сорбцией.

## 2.2. Теплота крашения

Под стандартной теплотой крашения ( $\Delta H^0$ ) понимают изменение тепло-содержания системы при переходе 1 моля красителя из раствора в волокно в стандартных условиях.

Величина  $\Delta H^0$  связана с температурой процесса  $T$  и сродством красителя к волокну  $-\Delta\mu^0$  следующим соотношением:

$$\Delta H^0 = \frac{T_2 \Delta\mu_1^0 - T_1 \Delta\mu_2^0}{T_2 - T_1}.$$

Величина  $\Delta H^0$  призвана характеризовать прочность связи красителя с волокном, предсказывать устойчивость получаемых окрасок к различным видам физико-химическим воздействий.

При этом необходимо помнить следующее: величина  $\Delta H^0$ , рассчитанная на основе экспериментальных данных, носит интегральный характер, то есть включает в себя не только тепловой эффект взаимодействия красителя с волокном, но и множество других тепловых эффектов, которыми характеризуются такие явления, как ассоциация и дезагрегация красителя, гидратация и дегидратация красителя, гидратация и дегидратация волокна, рекомбинация структуры воды и т.д. При этом перечисленные тепловые эффекты имеют не только различную величину, но и различный знак. Таким образом, теплота крашения складывается из множества слагаемых.

$$\Delta H_{\text{краш}}^0 = \Delta H_{\text{взаим.кр.с в-ном}}^0 + \Delta H_{\text{гидр. кр-ля}}^0 + \Delta H_{\text{дегидр.}}^0 + \Delta H_{\text{дезагр. кр-ля}}^0 + \Delta H_{\text{разрыхл. в-на}}^0 + \Delta H_{\text{дегидрат. в-на}}^0 + \dots$$

Составляющую, которая характеризует тепловой эффект взаимодействия красителя с волокном, называют абсолютной теплотой сорбции и обозначают  $\Delta H_{\text{взаим. кр. с вол}}^0 = \Delta H_{\text{абс.}}^0$ .

Определить экспериментально величину  $\Delta H^0_{абс}$  очень сложно. Наиболее удачный способ предложил Маджури. Давайте его рассмотрим подробнее.

Для проведения эксперимента Маджури использовал гидрофобные сублимирующиеся красители (паранитроанилин) и гидрофобные волокна – ацетилцеллюлозу. В основе определения  $\Delta H^0_{абс}$  лежит анализ соотношений энергетических уровней этого красителя в различных (фазовых) состояниях.

Пусть имеем краситель в порошке, способный сублимироваться. Обозначим энергетические уровни этого красителя в разных фазовых состояниях (рис.2).



Рис.2

Чтобы перевести краситель в пар необходимо затратить определенную энергию, которая определяется величиной  $\Delta H^0_{субл}$

Предположим, что в пары красителя вносим дегидратированное и несольватируемое гидрофобное волокно.

Произойдет взаимодействие красителя с волокном, которое определяется абсолютной теплотой крашения  $\Delta H^0_{абс}$  или чистым тепловым эффектом.

Эту же  $\Delta H^0_{абс}$  можно рассчитать, воспользовавшись обходным путем. Маджури предложил определить экспериментально тепловой эффект сольватации или растворения красителя в растворе и при осуществлении процесса крашения из красильного раствора определить  $\Delta H^0_{краш}$ .

$$\Delta H^0_{абс} = \Delta H^0_{субл} - (\Delta H^0_{сольв} - \Delta H^0_{краш}).$$

Все величины в этом уравнении определяются экспериментально.

### 2.3. Энтропия крашения

1. Значение сродства и теплоты крашения позволяют вычислить третью термодинамическую характеристику процесса крашения – изменение энтропии крашения. Для расчета этой величины используется известная зависимость:

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Под энтропией крашения следует понимать изменение упорядоченности в красильной системе при переносе одного моля красителя из водного раствора в волокно в стандартных условиях.

Энтропия крашения  $\Delta S^0$  складывается из изменения энтропии растворителя, частиц красителя и волокна. Величина энтропийных изменений при крашении позволяет судить о том, насколько упорядоченно или неупорядоченно распределяется краситель в волокне. Энтропия крашения является мерой степени ориентации молекул красителя в волокне.

Если два красителя окрашивают одно и то же волокно и найдено, что один из них имеет большие энтропийные изменения, чем другой, то из этого можно заключить, что он более жестко прикреплен к волокну или имеет, вероятно, более высокую степень ориентации.

#### Контрольные вопросы

1. Что такое сродство? Вывод уравнения сродства красителей к волокнистым материалам, физический смысл величины сродства.
2. Способы выражения активности красителя в растворе и волокне.
3. По каким механизмам закрепляются анионные красители на целлюлозных волокнах?
4. По какому механизму закрепляются дисперсные красители в синтетических волокнах?
5. Упрощенный метод расчета сродства одноосновных кислотных красителей к протеиновым и полиамидным волокнам.

6. Как влияет температура на величину термодинамического сродства?
7. Технологические характеристики для оценки сорбционной активности красителей по отношению к волокнам.
8. Теплота крашения (понятие, слагаемые, расчет  $\Delta H_{\text{абс}}$ ).
9. Стандартная энтропия крашения (определение, связь с другими термодинамическими характеристиками).

### Расчетные задания

#### Вариант № 1-1

Рассчитать сродство прямого красителя бензопурпурина 10В ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	80
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$8,35 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0004 \cdot 10^{-3}$	$0,0055 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,48 \cdot 10^{-3}$

#### Вариант № 1-2

Рассчитать сродство прямого красителя бензопурпурина 10В ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	70
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$10,51 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0005 \cdot 10^{-3}$	$0,0098 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,48 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-3

Рассчитать сродство прямого красителя бензопурпурина 10В ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0016 \cdot 10^{-3}$	$0,0096 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,48 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-4

Рассчитать сродство прямого красителя бензопурпурина 10В ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$9,36 \cdot 10^{-3}$	$11,26 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0036 \cdot 10^{-3}$	$0,0252 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,52 \cdot 10^{-3}$

### Вариант №1-5

Рассчитать сродство прямого красителя хлорамина пурпурного 10ВС ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0003 \cdot 10^{-3}$	$0,0032 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,47 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-6

Рассчитать сродство прямого красителя хлорамина пурпурного 10BC ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °C	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , МОЛЬ/КГ	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , МОЛЬ/Л	$0,0004 \cdot 10^{-3}$	$0,0040 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , Г-ЭКВ/Л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,47 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-7

Рассчитать сродство прямого красителя хлорамина пурпурного 10BC ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °C	
	80	90
$[D^{Z-}]_в$ , МОЛЬ/КГ	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , МОЛЬ/Л	$0,0011 \cdot 10^{-3}$	$0,0032 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , Г-ЭКВ/Л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,47 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-8

Рассчитать сродство прямого красителя хлорамина пурпурного 10BC ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °C	
	80	90
$[D^{Z-}]_в$ , МОЛЬ/КГ	$6,55 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , МОЛЬ/Л	$0,0013 \cdot 10^{-3}$	$0,0040 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , Г-ЭКВ/Л	$85,47 \cdot 10^{-3}$	$85,47 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-9

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °C	
	60	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0392 \cdot 10^{-3}$	$0,144 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,1 \cdot 10^{-3}$	$20,2 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-10

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °C	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0482 \cdot 10^{-3}$	$0,144 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,1 \cdot 10^{-3}$	$20,2 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-11

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну и мерсеризованному хлопку при температуре 60°C. Сопоставить полученные результаты.

Исходные данные	Волокно	
	медно-аммиачное	мерсеризованный хлопок
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$9,40 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$0,0346 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,3 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$
$V$ , л/кг	0,65	0,5

### Вариант № 1-12

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну и мерсеризованному хлопку при температуре  $90^{\circ}\text{C}$ . Сопоставить полученные результаты.

Исходные данные	Волокно	
	медно-аммиачное	мерсеризованный хлопок
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,177 \cdot 10^{-3}$	$0,062 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,4 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$
$V$ , л/кг	0,65	0,5

### Вариант № 1-13

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к вискозному волокну ( $V=0,45$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, $^{\circ}\text{C}$	
	60	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0141 \cdot 10^{-3}$	$0,043 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-14

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну ( $V=0,65$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, $^{\circ}\text{C}$	
	60	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$9,40 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$0,177 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,3 \cdot 10^{-3}$	$20,4 \cdot 10^{-3}$



### Вариант № 1-15

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну ( $V=0,65$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,136 \cdot 10^{-3}$	$0,177 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,3 \cdot 10^{-3}$	$20,4 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-16

Рассчитать сродство прямого красителя хризофенина ( $Z=2$ ) к мерсеризованному хлопку ( $V=0,5$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	70	90
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,0363 \cdot 10^{-3}$	$0,062 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,1 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-17

Рассчитать сродство прямого красителя хлоразола прочно-алого 8В ( $Z=2$ ) к хлопковому волокну ( $V=0,3$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины сродства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	70
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,020 \cdot 10^{-3}$	$0,026 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,1 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-18

Рассчитать средство прямого красителя хлоразола прочно-алого 8В ( $Z=2$ ) к вискозному волокну ( $V=0,45$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины средства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	70
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,127 \cdot 10^{-3}$	$0,123 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$10,4 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-19

Рассчитать средство прямого красителя хлоразола прочно-алого 8В ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну ( $V=0,65$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины средства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	70
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,021 \cdot 10^{-3}$	$0,0339 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$

### Вариант № 1-20

Рассчитать средство прямого красителя хлоразола прочно-алого 8В ( $Z=2$ ) к медно-аммиачному волокну ( $V=0,65$  л/кг) при разных температурах. Выявить зависимость величины средства от температуры процесса крашения.

Исходные данные	Температура крашения, °С	
	60	70
$[D^{Z-}]_в$ , моль/кг	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$
$[D^{Z-}]_р$ , моль/л	$0,021 \cdot 10^{-3}$	$0,0339 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]_р$ , г-экв/л	$20,0 \cdot 10^{-3}$	$20,1 \cdot 10^{-3}$

### Вариант 2-1

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 4,02 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_B = 0,225 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 4,8$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{B \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-2

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_B = 0,224 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 4,8$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{B \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-3

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_B = 0,191 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 4,95$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{B \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-4

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_B = 0,123 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,2$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{B \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-5

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,093 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,36$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-6

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,051 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,9$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-7

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,153 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,2$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-8

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,657 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,131 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,4$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-9

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,543 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,110 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,8$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-10

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,331 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,090 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,1$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-11

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,231 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,069 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,4$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-12

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 1,161 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,046 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,65$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-13

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шелковому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,609 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,034 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,8$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,24 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-14

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,651 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,056 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 5,75$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-15

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,609 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,045 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,45$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-16

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,425 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,038 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,40$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-17

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,255 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,030 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,80$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-18

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,566 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,021 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,65$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-19

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к капроновому волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 0,283 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,011 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 6,70$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,06 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант 2-20

Рассчитать сродство кислотного красителя метанилового желтого к шерстяному волокну.

Исходные данные:  $T=60^{\circ}\text{C}$

$$[D^{z-}]_p = 4,02 \cdot 10^{-4} \text{ Г-МОЛЬ /Л}$$

$$[D^{z-}]_в = 0,225 \text{ Г-МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{pH} = 4,8$$

$$Z=1$$

$$[D^{z-}]_{в \text{ max}} = 0,9 \text{ Г-ЭКВ/КГ}$$

### Вариант №3-1

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым диазочерным. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	27,4	25,3

### Вариант №3-2

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым диазочерным. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	26,1	24,0

### Вариант №3-3

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым голубым К. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	21,5	18,6

### Вариант №3-4

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым голубым К. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	20,06	17,1

### Вариант №3-5

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна хризифенином. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	17,9	15,8



### Вариант №3-6

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна хризифенином. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	16,9	14,7

### Вариант №3-7

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым фиолетовым. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	23,0	21,7

### Вариант №3-8

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна бензопурпурином 10В. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	30,5	26,5

### Вариант №3-9

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна бензопурпурином 10В. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	28,2	25,1

### Вариант №3-10

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна хлорамином пурпурным 10ВС. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	31,7	28,5

### Вариант №3-11

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна хлоразолом прочно-алым 8В. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	22,9	20,5

### Вариант №3-12

Рассчитать тепловой эффект крашения медно-аммиачного волокна хлоразолом прочно-алым 8В. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	22,3	17,0

### Вариант №3-13

Рассчитать тепловой эффект крашения медно-аммиачного волокна  $\alpha$ - хлорантрахиноном. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	40	60
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	2,76	1,92

### Вариант №3-14

Рассчитать тепловой эффект крашения медно-аммиачного волокна кубовым золотисто-желтым. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	40	60
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	17,5	16,4

### Вариант №3-15

Рассчитать тепловой эффект крашения медно-аммиачного волокна тиоиндиго красным С. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	40	60
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	21,0	19,9

### Вариант №3-16

Рассчитать тепловой эффект крашения медно-аммиачного волокна хризофенином. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	16,0	12,3

### Вариант №3-17

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна хлоразолом прочно-алым 8В. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	22,9	20,5

### Вариант №3-18

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового мерсеризованного волокна хризофенином. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	70	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	15,5	13,8

### Вариант №3-19

Рассчитать тепловой эффект крашения вискозного волокна хризофенином. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	90
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	15,0	12,6

### Вариант №3-20

Рассчитать тепловой эффект крашения хлопкового волокна прямым диазочерным. Волокно окрашено до состояния равновесия в ваннах одинакового состава.

Исходные данные	Температура, °С	
	60	80
$-\Delta\mu^\circ$ , кДж/моль	27,4	25,3

### 3. Кинетика процесса крашения

#### 3.1. Лимитирующая стадия процесса крашения

Процесс крашения является многостадийным и включает следующие процессы:

- 1) диффузия красителя из внешней среды к поверхности волокна;
- 2) сорбция красителя на внешней поверхности волокна;
- 3) диффузия красителя внутри волокна;
- 4) сорбция красителя и окончательная фиксация на внутренней поверхности волокна.

Кинетический расчет многостадийного процесса всегда проводят по наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Сорбционные процессы протекают, как правило, очень быстро. Скорость диффузии веществ в газе составляет порядка  $10^{-2}$ – $10^0$  см<sup>2</sup>/с, в жидкости  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а в твердом пористом веществе  $10^{-12}$ – $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Исходя из соотношения скоростей диффузии веществ в различных средах, можно утверждать, что в большинстве случаев лимитирующей стадией межфазного переноса красителя является диффузия его внутри отдельного элементарного волокна. Значительно меньшая скорость диффузии красителей в волокне по сравнению с жидкими средами обусловлена действием двух факторов:

- 1) плотностью структуры волокон (стерический фактор);
- 2) сорбционным взаимодействием красителя с активными центрами волокна (сорбционный или энергетический фактор).

Из сказанного следуют важные практические выводы о возможности повышения скорости диффузии красителей в волокне за счет влияния на стерические и сорбционные факторы. Используя красители с более компактной структурой молекулы, выбирая условия фиксации, в которых бы происходило возрастание пористости волокон или их свободного объема, можно увеличить скорость диффузии за счет уменьшения стерического торможения.

Снижая сродство красителей к волокну, тем самым уменьшая долю обратимо сорбированного на активных центрах волокна красителя, можно увеличить  $V_{диф}$  за счет снижения сорбционного торможения.

Эти два основных принципа интенсификации процессов фиксации красителей лежат в основе создания всех современных ускоренных методов крашения и печатания текстильных материалов.

Таким образом, кинетика процесса крашения для большинства случаев может быть описана уравнениями диффузии красителя внутри волокна. Однако, как правило, имеет место ряд исключений, когда в определенных условиях лимитирующей является диффузия красителя во внешней среде. С такой ситуацией мы сталкиваемся в случае периодических методов обработки волокнистых материалов в ваннах с низкой скоростью циркуляции красильной жидкости или в некоторых случаях фиксации окраски на напечатанных тканях, когда краситель диффундирует из твердой пленки печатной краски в твердое волокно.

Движущей силой процесса диффузии красителя в волокне является наличие перепада концентраций между поверхностью и внутренними слоями волокна. Скорость диффузии красителя в волокне, моделируемом в виде неорганического цилиндра, описывается уравнением II закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right),$$

где  $C$  – концентрация красителя в точке  $r$  внутри волокна в момент времени  $t$ , равная  $C(r, t)$ ;

$D$  – кажущийся (наблюдаемый экспериментально) коэффициент диффузии красителя в заполненных красильным раствором субмикроскопических порах волокна, учитывающий торможение диффузии за счет адсорбции красителя активными центрами волокна.

$D$  является количественной мерой скорости диффузии;

$\frac{\partial C}{\partial r}$  - градиент концентраций красителя.

Решение данного уравнения (интегрирование) будет зависеть от ряда условий:

1) геометрической формы субстрата:

- а) диффузия в бесконечный плоский слой (модель пленки);
- б) радиальная диффузия в цилиндр бесконечной длины (модель волокна);

2) соотношения объемов внешней среды и субстрата:

- а) диффузия из ванны постоянного состава,  $C_0 = const$  (непрерывные способы крашения, периодические способы крашения с очень большим модулем крашения);
- б) диффузия из ванны переменного состава,  $C_0 \neq const$  (периодические способы крашения, использование ванн с малым модулем);

3) характера градиента концентраций:

- а) диффузия в стационарном состоянии,  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ;
- б) диффузия в нестационарном состоянии,  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$  (то есть концентрационный градиент все время изменяется);

4) вида зависимости (или независимости) коэффициента диффузии  $D$  от концентрации  $C$ .

В зависимости от перечисленных условий можно получить частные решения основного диффузионного уравнения, которые будут иметь вид обычных уравнений, связывающих концентрацию красителя в волокне ( $C$ ) с временем диффузии ( $t$ ), радиусом волокна ( $r$ ) и коэффициентом диффузии  $D$ .

## Частные решения основного дифференциального уравнения диффузии для экспериментальных данных по сорбции красителя

### 1. Диффузия красителя в волокне и пленке из ванн переменного состава в нестационарном состоянии при условии, что $D$ не зависит от $C$

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\beta(1+\beta)}{4 + 4\beta + \beta^2 q_n^2} e^{-q_n^2 Dt/r^2} \quad \text{— для волокна;}$$

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\beta(1+\beta)}{1 + \beta + \beta^2 q_n^2} e^{-q_n^2 Dt/l^2} \quad \text{— для пленки,}$$

где  $C_t$  – количество красителя, поглощенного волокном за время  $t$ ;

$C_\infty$  – количество красителя, поглощенного при равновесии;

$r$  – радиус волокна;

$D$  – наблюдаемый экспериментально коэффициент диффузии;

$l$  – толщина пленки;

$\beta$  – параметр, характеризующий выбираемость красителя из ванны и связанный с равновесной выбираемостью  $E$  уравнением:

$$\beta = \frac{100 - E}{E};$$

$$E = \frac{C_H - C_K}{C_H} 100,$$

где  $C_H$ ,  $C_K$  – концентрация красителя в ванне соответственно при  $t=0$  и  $t=\infty$ ;

$q_n$  – величина, также зависящая от равновесной выбираемости  $E$ . Существуют специальные функциональные зависимости для  $\beta$ ,  $q_1$ ,  $q_2$ , ...  $q_n$ .

## 2. Диффузия красителя в волокне и пленке из ванн постоянного состава в нестационарном состоянии при условии, что $D$ не зависит от $C$

Для крашения волокна:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - 0,692 \left( e^{-\frac{5,785Dt}{r^2}} + 0,190e^{-\frac{30,5Dt}{r^2}} + 0,0775e^{-\frac{74,9Dt}{r^2}} + 0,415e^{-\frac{139Dt}{r^2}} + \dots \right)$$

Для крашения пленки:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left( e^{-\frac{\pi^2Dt}{l^2}} + \frac{1}{9}e^{-\frac{9\pi^2Dt}{l^2}} + \frac{1}{25}e^{-\frac{25\pi^2Dt}{l^2}} + \frac{1}{49}e^{-\frac{49\pi^2Dt}{l^2}} + \dots \right).$$

Применение этих уравнений для определения коэффициентов диффузии ( $D$ ) из экспериментальных данных по количеству красителя, сорбированного субстратом в данный промежуток времени ( $t$ ), может показаться на первый взгляд слишком затруднительным, но все упрощается, если применять графический метод.

Рассматривая эти четыре уравнения, можно видеть, что все они имеют одну и ту же общую форму:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - Ae^{-BK} - Ce^{-FK} - Ge^{-HK} - \dots$$

где  $A, B, C, F, G, H$  – постоянные величины известного значения;

$K = \frac{Dt}{r^2}$  или  $K = \frac{Dt}{l^2}$  соответственно для цилиндра и плоской пластины.

Если  $K$  дать любое произвольное значение (от 0 до 1), то можно вычислить соответствующее значение  $\frac{C_t}{C_\infty}$ .

Для большинства случаев, представляющих интерес, эти вычисления уже выполнены и результаты их сведены в специальные таблицы [Виккерстафф, Т.



Физическая химия крашения / Т. Виккерстафф; пер. с англ. Б.Н. Мельникова и П.В. Морыганова. - М.: Гизлегпром, 1956.- 559 с.]

На основании табличных данных построены графики, показывающие изменение  $\frac{C_t}{C_\infty}$  в зависимости от  $K$ . Эти графики имеют следующий вид:

для ванн постоянного состава  $\frac{C_t}{C_\infty} = f(K)$ ;

для ванн переменного состава  $\frac{C_t}{C_\infty} = f(\lg K)$ .

### Пример расчета коэффициента диффузии ( $D$ ) красителя при крашении волокна из ванн постоянного состава

Для расчета  $D$  необходимо выполнить следующий эксперимент: взять несколько красильных ванн и провести крашение волокнистого материала при большом модуле (для выполнения условия постоянства состава ванны). Образцы окрасить в течение разных промежутков времени (5 мин, 10 мин и т.д.) и определить содержание красителя на волокне. Затем нужно построить график зависимости концентрации красителя на волокне от времени крашения.

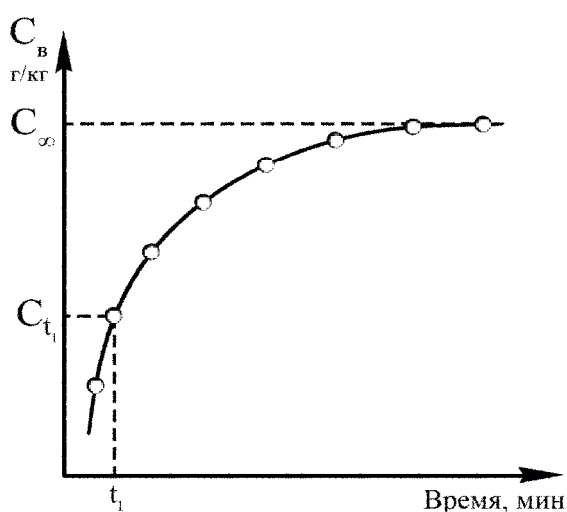


Рис.3

По графику (Рис.3) определяют  $C_\infty$  (равновесную сорбцию), находят  $\frac{C_t}{C_\infty}$ . Далее используют литературные данные: по графику, отражающему зависимость  $\frac{C_t}{C_\infty}$  от  $K$ , находят соответствующие значения  $K$ . Учитывая, что  $K = \frac{Dt}{r^2}$

или  $K = \frac{Dt}{l^2}$ , вычисляют  $D$ .

Если эксперимент был поставлен правильно, то полученные значения  $D$  будут близкими (в пределах ошибки опыта).

### Пример расчета коэффициента диффузии ( $D$ ) красителя при крашении волокна из ванн переменного состава

Для расчета  $D$  проводят крашение образцов при малом модуле в течение различных промежутков времени. Затем строят кинетическую кривую сорбции красителя (Рис.3), находят  $\frac{C_t}{C_\infty}$  для различных  $t$ : 1 мин, 5 мин, 10 мин и т.д. Оп-

ределяют процент равновесной выбираемости:  $E = \frac{C_H - C_K}{C_H} 100$ ,

где  $C_H$ ,  $C_K$  – концентрация красителя в ванне при  $t=0$  и  $t=\infty$ .

Далее для расчета  $D$  используют литературные данные, представляющие собой серию кривых, соответствующих разным значениям  $E$  и отражающих зависимость  $\frac{C_t}{C_\infty}$  от  $\lg K$  (Рис.4).

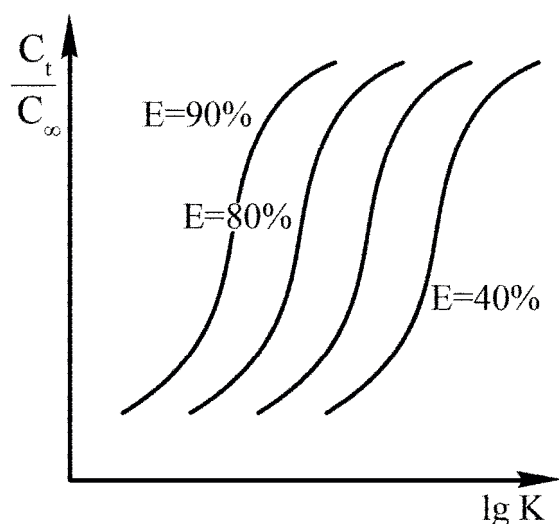


Рис.4

По одной из кривых (для своего значения  $E$ ) для рассчитанных  $\frac{C_t}{C_\infty}$  находят соответствующие значения  $\lg K$ , затем  $K$  и  $D$ . Описанные приемы расчета коэффициента диффузии достаточно трудоемки, поэтому чаще используют упрощенный метод расчета по времени половинного крашения.

### 3.2. Расчет коэффициента диффузии ( $D$ ) по времени половинного крашения

При использовании ванн постоянного состава пользуются соотношением:

$$\frac{D}{r^2} = \frac{0,063}{t_{1/2}} \Rightarrow D = \frac{0,063r^2}{t_{1/2}}$$

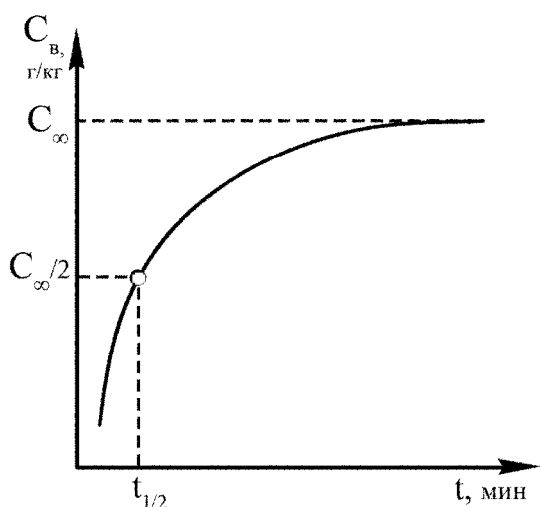


Рис.5

Для расчета выполняют эксперимент по крашению волокнистого материала при большом модуле. Образцы окрашивают в течение различных промежутков времени, строят график зависимости сорбции красителя от времени крашения (рис.5). По графику определяют  $t_{1/2}$  и подставляют значение в уравнение для расчета  $D$ .

При использовании ванн переменного состава кроме определения времени половинного крашения  $t_{1/2}$  по кинетической кривой сорбции красителя необходимо рассчитать процент равновесной выбираемости ( $E = \frac{C_H - C_K}{C_H} 100$ ).

Расчет коэффициента диффузии ведут следующим образом: если  $E \leq 90\%$ , то

$$t_{1/2} = \frac{0,063r^2}{D} \left(1 - \frac{E}{100}\right)^{1,68} \Rightarrow D = \frac{0,063r^2}{t_{1/2}} \left(1 - \frac{E}{100}\right)^{1,68},$$

если  $E > 90\%$ , то  $t_{1/2} = \frac{0,14r^2}{D} \left(\frac{100 - E}{E}\right)^2 \Rightarrow D = \frac{0,14r^2}{t_{1/2}} \left(\frac{100 - E}{E}\right)^2.$

Коэффициент диффузии  $D$  во всех приведенных уравнениях является кажущимся, то есть наблюдаемым экспериментально, характеризующим скорость заторможенной диффузии в волокне. То, что кажущийся коэффициент диффузии отражает влияние на скорость диффузии обоих тормозящих факторов (стерического и сорбционного), является его достоинством и недостатком одновременно. Достоинство состоит в том, что им удобно пользоваться как характеристикой реальной кинетики фиксации красителей, он позволяет оценивать диффузионное поведение различных красителей на одном и том же волокне; диффузионную проницаемость различных волокон по отношению к одному и тому же красителю, влияние условий фиксации на диффузионные свойства системы краситель-волокно. Недостатком кажущегося коэффициента диффузии является то, что он не позволяет изучать молекулярный механизм диффузии красителей в волокне.

Для изучения механизма диффузии красителей в волокне необходимо определить значения истинного коэффициента диффузии, свободной от влияния на нее стерического и сорбционного факторов.

### **3.3. Механизмы диффузии красителя**

В зависимости от отношения волокон к температуре, их пористости и способности к набуханию различают 2 механизма диффузии красителей в волокне:

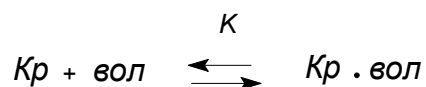
- 1) диффузия в порах, заполненных раствором или расплавом;
- 2) диффузия в свободном объеме волокна.

Первый механизм характерен для гидрофильных нетермопластичных волокон, второй – для гидрофобных термопластичных волокон.

#### **Диффузия в порах волокна**

Диффузия в порах волокна, как уже отмечалось, затормаживается притяжением движущихся молекул активными центрами волокна. Непосредствен-

но измерить эффективность такого притяжения невозможно, поэтому его обычно характеризуют величиной константы равновесия адсорбционного процесса:



С учетом пористости волокна ( $P$ ), извилистости пор ( $\delta$ ) описать диффузию красителя в порах волокна можно следующим уравнением:

$$D = D_0 \frac{P}{\delta} \frac{1}{K+1},$$

где  $D_0$  – истинный коэффициент диффузии красителя в волокне;

$K$  – константа адсорбционного равновесия.

Поскольку все величины, входящие в уравнение, экспериментально определяемые, то из него можно найти величину истинного коэффициента диффузии  $D_0$ .

Как следует из уравнения, наблюдаемая скорость диффузии красителей в волокне возрастает с увеличением пористости волокна, снижением извитости пор, а также снижением константы адсорбционного равновесия ( $K$ ).

Каким образом можно уменьшить величину  $K$ , а значит уменьшить эффективность адсорбционного взаимодействия красителя с волокном? Этого можно достичь путем повышения температуры крашения или путем сольватирования активных центров в волокне и самих молекул красителя различными ТВВ. При существенном уменьшении величины  $K$  значение  $D$  приближается к  $D_0$ .

### **Диффузия в свободном объеме волокна**

Поскольку синтетические гидрофобные волокна в противоположность гидрофильным имеют плотную физическую структуру и поры очень малого диаметра, то основным фактором, ускоряющим диффузию красителя в волокне, является действие температуры.

Свободный объем, необходимый для размещения молекул красителя, образуется в таких волокнах в результате смещения отдельных сегментов макромолекулярных цепей полимера при повышении температуры. Влияние температуры на возникновение свободного объема в волокне можно представить уравнением:

$$V_T = V_{cm} + \alpha(T - T_{cm}),$$

где  $V_{cm}$  – объем в волокне, находящемся в застеклованном состоянии;

$\alpha$  – коэффициент термического расширения вещества;

$T_{cm}$  – температура стеклования;

$V_T$  – свободный объем волокна при температуре  $T$ .

Используя ряд упрощений, можно получить зависимость, отражающую действие температуры на диффузионную подвижность красителя в волокне. Эта зависимость имеет вид (уравнение Вильямса – Ланделла – Ферри):

$$\lg \frac{D_T}{D_{cm}} = \frac{A(T - T_{cm})}{B + (T - T_{cm})},$$

где  $D_T$  – коэффициент диффузии красителя при температуре  $T$ ;

$D_{cm}$  – коэффициент диффузии красителя при температуре стеклования;

$A$  и  $B$  – постоянные.

Уравнение наглядно показывает, что ускорение диффузии однозначно связано с увеличением  $\Delta T$ , то есть разности температур, а увеличить  $\Delta T = T - T_{cm}$  можно, либо увеличив значение  $T$  (повысив температуру), либо уменьшив  $T_{cm}$  (используя различные пластификаторы).

### **3.4. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации красителя в волокне**

При выводе уравнений для расчета коэффициентов диффузии  $D$  из

дифференциального уравнения диффузии Фика исходили из предположения, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации красителя в волокне.

На самом деле, как показали работы многих авторов, коэффициент диффузии зависит от концентрации красителя в волокне и зависимость эта различными исследователями приводится в различных формах.

В частности, по данным Нила и Гарви зависимость коэффициента диффузии от концентрации красителя в целлюлозном материале выражается простой степенной функцией:  $D = AC^n$ ,

где  $C$  – концентрация красителя в волокне;

$A$  и  $n$  – постоянные.

Другие исследователи считают, что зависимость носит линейный характер и имеет в первом приближении следующий вид (такая зависимость была дана Крэнком в 1956 году):  $D = 4,8(1 + 0,24C)$ ,

где  $C$  – концентрация красителя в волокне.

Какой бы ни была истинная зависимость коэффициентов диффузии от концентрации красителя (она, вероятно, будет зависеть от условий крашения), несомненным является то, что коэффициенты диффузии увеличиваются с увеличением концентрации красителя на волокне. Объяснить это, по всей видимости, можно следующим.

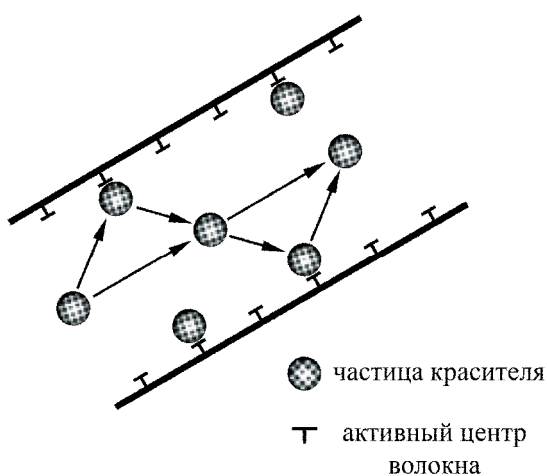


Рис.6

Представим движение красителя в поре волокна (рис.6). Частица красителя может двигаться в порах прямолинейно или с остановками у активных центров волокна. Скорость диффузии красителя в такой поре будет зависеть не только от количества активных центров в волокне и их активности, но и от степени блокирования активных центров волокна красителем.

Чем выше концентрация красителя в волокне, тем большая доля красителя будет участвовать в свободной диффузии, не осложненной явлениями сорбции на активных центрах волокна, так как эти центры будут заняты красителем.

### 3.5. Зависимость коэффициента диффузии красителя в волокне от концентрации электролита

Зависимость скорости диффузии от концентрации электролита в красильной ванне имеет экстремальный характер (рис. 7).

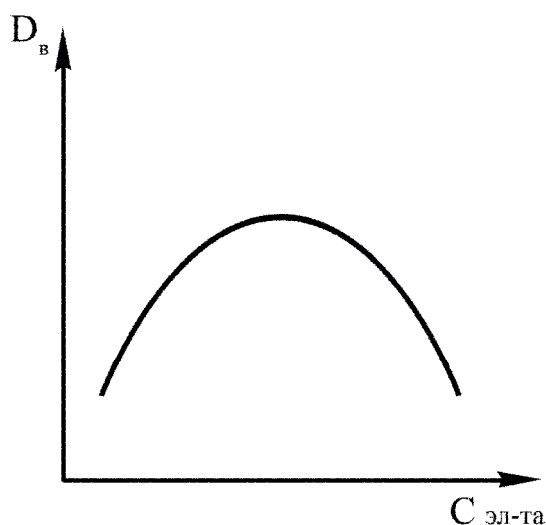


Рис.7

Объяснить такой характер зависимости можно следующим. При малых концентрациях электролита скорость диффузии увеличивается в силу того, что нейтральный электролит снижает отрицательный заряд волокна и это способствует более быстрому прониканию красителя в волокно (поскольку уменьшаются силы взаимного отталкивания отрицательно заряженных частиц красителя от отрицательной поверхности волокна).

Положительное действие электролита наблюдается до тех пор, пока полностью не снимется отрицательный заряд поверхности волокна. Одновременно с этим электролит действует и на саму частицу красителя, снижая ее отрицательный заряд. Краситель, лишенный заряда, начинает быстро ассоциироваться, подвижность таких частиц уменьшается, а следовательно, падает и коэффициент диффузии.

По поводу объяснения такой формы кривой существуют и другие точки зрения. Например, некоторые авторы считают, что падение коэффициента диффузии обусловлено не агрегацией красителя, а тем, что электролит способ-



ствует задержкам частиц красителя вблизи активных центров полимера при движении их в волокне. Другими словами, введение электролита смещает адсорбционное равновесие в сторону образования окрашенного волокна.

### **3.6. Зависимость коэффициента диффузии красителя в волокне от температуры**

Скорость диффузии красителей в волокне с повышением температуры значительно увеличивается (в большей степени по сравнению с диффузией в растворе). Более резкое влияние температуры на скорость диффузии красителей в волокне по сравнению с раствором объясняется тем, что при повышении температуры кроме уменьшения вязкости воды и увеличения степени дисперсности красителя имеет место также уменьшение сродства красителей к волокну и ослабление механических помех, встречающихся на пути движения красителя в волокно. Поэтому вполне понятно стремление технологов к повышению температуры крашения. В практических условиях для этой цели используются запарные и термические камеры, аппараты, работающие под давлением и др.

Математическая зависимость скорости диффузии красителей в волокне от температуры характеризуется уравнением Аррениуса:

$$K = B e^{-E/RT},$$

где  $K$  – константа скорости любого химического процесса;

$B$  – предэкспоненциальный член, учитывающий число активных соударений частиц красителя с активными центрами волокна;

$E$  – энергия активации процесса диффузии красителя в волокне;

$T$  – абсолютная температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Для процессов крашения константу  $K$  (скорости процесса) заменяют на коэффициент диффузии:

$$D = B e^{-E/RT}.$$

Логарифмирование этого уравнения дает:

$$\ln D = \ln B - \frac{E}{RT}.$$

Запишем это уравнение для двух температур  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln D_1 = \ln B - \frac{E}{RT_1}, \quad (1)$$

$$\ln D_2 = \ln B - \frac{E}{RT_2}. \quad (2)$$

Вычтем из уравнения (1) уравнение (2), в результате получим:

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Или, переходя к десятичному логарифму,

$$\lg \frac{D_1}{D_2} = \frac{E}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Полученное уравнение используют следующим образом. Если имеем два коэффициента диффузии при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то легко можно рассчитать энергию активации диффузии  $E$  (ккал/моль). Если известна величина  $E$  и коэффициент диффузии при какой-то температуре, то легко вычислить коэффициент диффузии при любой другой температуре. Это важно для таких случаев, когда необходимо знать коэффициент диффузии при низкой температуре или когда окрашивают синтетический материал, то есть когда экспериментально определять коэффициент диффузии очень долго.

### Контрольные вопросы

1. Какая стадия лимитирует процесс крашения? Основное дифференциальное уравнение диффузии (уравнение Фика).
2. Частные решения основного дифференциального уравнения диффузии.

3. Расчет коэффициентов диффузии красителей в волокне и пленке при крашении из ванн постоянного состава.
4. Расчет коэффициентов диффузии красителей в волокне и пленке при крашении из ванн переменного состава.
5. Расчет коэффициентов диффузии красителей в волокне по времени половинного крашения.
6. Факторы, влияющие на скорость диффузии красителя в порах волокон.
7. Факторы, влияющие на скорость диффузии красителя в свободном объеме волокна.
8. Влияние на величину коэффициента диффузии красителя в волокне концентрации красителя в волокне, электролита в ванне и температуры.

### Расчетные задания

#### Вариант №1

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,42	0,54	0,69	0,98	1,19	1,38	1,69	2,40	3,44	4,15	4,30

#### Вариант №2

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,28	0,47	0,62	0,87	1,08	1,24	1,52	2,1	2,64	2,95	2,95

### Вариант №3

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,51	0,86	1,12	1,57	1,94	2,24	2,74	3,82	5,00	5,70	5,90

### Вариант №4

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,41	0,72	0,91	1,30	1,58	1,82	2,24	3,05	3,72	4,00	4,00

### Вариант №5

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,52	0,90	1,15	1,64	2,01	2,33	2,85	4,04	5,51	7,00	7,40

### Вариант №6

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,47	0,80	1,03	1,46	1,79	2,06	2,54	3,35	4,21	4,70	4,70

### Вариант №7

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,53	0,93	1,19	1,71	2,07	2,39	2,94	4,15	5,79	-	8,8

### Вариант №8

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного О целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным О при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	240
$C_t$ , г/кг	0,50	0,83	1,09	1,54	1,89	2,18	2,68	3,70	4,7	5,15	5,30

### Вариант №9

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	4320
$C_t$ , г/кг	0,75	1,37	1,72	2,44	3,01	3,44	4,24	5,99	8,45	10,20	14,6

### Вариант №10

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	1440
$C_t$ , г/кг	0,53	0,91	1,17	1,64	2,01	2,32	2,84	4,00	5,20	5,85	6,70

### Вариант №11

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180
$C_t$ , г/кг	0,44	0,78	1,00	1,42	1,75	2,02	2,46	3,22	3,85	3,85

### Вариант №12

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180
$C_t$ , г/кг	0,34	0,60	0,77	1,10	1,35	1,55	1,86	2,36	2,62	2,65

### Вариант №13

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	4320
$C_t$ , г/кг	0,90	1,62	2,05	2,90	3,58	4,10	5,05	7,16	10,1	12,2	18,0

### Вариант №14

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180	1440
$C_t$ , г/кг	0,58	0,96	1,29	1,81	2,21	2,56	3,14	4,13	5,96	6,60	7,50

### Вариант №15

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180
$C_t$ , г/кг	0,48	0,83	1,06	1,52	1,76	2,14	2,71	3,47	4,12	4,25

### Вариант №16

Построить кинетическую кривую сорбции красителя диазочерного С целлофановой пленкой и рассчитать коэффициент диффузии красителя в пленке.

Исходные данные: целлофановая пленка толщиной  $3 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалась красителем прямым диазочерным С при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,05\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	1	3	5	10	15	20	30	60	120	180
$C_t$ , г/кг	0,37	0,65	0,83	0,98	1,45	1,62	2,00	2,56	2,87	2,90

### Вариант №17

Построить кинетическую кривую сорбции красителя прямого чисто-голубого вискозным волокном и рассчитать коэффициент диффузии красителя в волокне.

Исходные данные: вискозное волокно радиуса  $1 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалось красителем прямым чисто-голубым при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,1\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	5	15	30	60	120	240	480	720	1440	2880
$C_t$ , г/кг	1,34	2,10	2,76	3,56	5,00	7,34	10,46	11,74	13,34	14,32

### Вариант №18

Построить кинетическую кривую сорбции красителя прямого чисто-голубого вискозным волокном и рассчитать коэффициент диффузии красителя в волокне.

Исходные данные: вискозное волокно радиуса  $1 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалось красителем прямым чисто-голубым при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,1\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	5	15	30	60	120	240	480	720	1440
$C_t$ , г/кг	1,15	1,57	2,02	2,50	4,50	5,32	7,60	8,26	8,26

### Вариант №19

Построить кинетическую кривую сорбции красителя прямого чисто-голубого вискозным волокном и рассчитать коэффициент диффузии красителя в волокне.

Исходные данные: вискозное волокно радиуса  $1 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалось красителем прямым чисто-голубым при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,1\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	5	15	30	60	120	240	480	720	1440	2880
$C_t$ , г/кг	2,90	5,56	8,36	11,08	15,08	23,6	31,6	35,18	37,51	39,80



## Вариант №20

Построить кинетическую кривую сорбции красителя прямого чисто-голубого вискозным волокном и рассчитать коэффициент диффузии красителя в волокне.

Исходные данные: вискозное волокно радиуса  $1 \cdot 10^{-3}$  см окрашивалось красителем прямым чисто-голубым при температуре  $50^\circ\text{C}$  и концентрации красителя в растворе  $0,1\text{г/л}$ . Крашение пленки проводилось в ваннах постоянного состава.

$t$ , мин	5	15	30	60	120	240	480	720	1440	2880
$C_t$ , г/кг	2,58	5,92	-	9,74	14,9	20,2	29,03	32,48	32,48	32,48

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учеб. для вузов. В 3 т. Т.2 / Г.Е. Кричевский. – М., 2001.-540 с.
2. Мельников, Б.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства / Б.Н. Мельников, Т.Д. Захарова, М.Н. Кириллова. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 280 с.
3. Технологические расчеты в химической технологии волокнистых материалов / Под ред. Л.И. Беленького – М.: Высшая школа, 1985. – С.82-123.
4. Мельников, Б.Н. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов / Б.Н.Мельников, М.Н.Кириллова, А.П.Морыганов.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. - 280 с.
5. Кричевский, Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания / Г.Е.Кричевский. – М.: Легкая индустрия, 1981.- 270 с.
6. Петерс, Р.Х. Текстильная химия (Физическая химия крашения). В 2 ч. / Р.Х.Петерс; пер. с англ.; под ред. Г.Е. Кричевского. – М.: Легпромбытиздат, 1989.
7. Мовшович, И.М. Кинетика процесса крашения волокнистых материалов / И.М. Мовшович. - М.: Легкая индустрия, 1979.
8. Виккерстафф, Т. Физическая химия крашения / Т. Виккерстафф; пер. с англ. Б.Н. Мельникова и П.В. Морыганова. - М.: Гизлегпром, 1956.- 559 с.
9. Мельников, Б.Н. Прогресс текстильной химии / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, Г.И. Виноградова, В.И. Лебедева. - М.: Легпромбытиздат. - 1988.- 240 с.
10. Мельников, Б.Н. Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах / Б.Н. Мельников, А.П. Морыганов, Ю.А. Калинин . - М.: Легпромбытиздат, 1987.- с.
11. Мельников, Б.Н. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева. - М.: Легкая индустрия, 1978.
12. Мельников, Б.Н. Физико-химические основы управления процессами крашения текстильных материалов: Из цикла лекций заоч. фак. “Технический прогресс в отделочном производстве текстильной промышленности” / Б.Н. Мельников, Ф.Ю. Телегин - М.: Легпромбытиздат, 1988. - 48 с.
13. Заславский, И.И. Основы теории крашения ионогенными красителями / И.И. Заславский. – М.:Легпромбытиздат, 1989. – 144 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1.Состояние красителей во внешней фазе	4
1.1.Состояние красителей в растворах	4
1.2.Водные дисперсии красителей	6
1.3.Состояние красителей в твердой и газообразной средах	7
Контрольные вопросы	10
Расчетные задания	11
2.Термодинамика процесса крашения	21
2.1.Сродство красителя к волокну	21
2.2.Теплота крашения	33
2.3.Энтропия крашения	35
Контрольные вопросы	35
Расчетные задания	36
3.Кинетика процесса крашения	52
3.1.Лимитирующая стадия процесса крашения	52
3.2.Расчет коэффициента диффузии по времени половинного крашения	59
3.3.Механизмы диффузии красителя	60
3.4.Зависимость коэффициента диффузии от концентрации красителя в волокне	62
3.5.Зависимость коэффициента диффузии красителя в волокне от концен- трации электролита	64
3.6.Зависимость коэффициента диффузии в волокне от температуры	65
Контрольные вопросы	66
Расчетные задания	67
Список литературы	74

Учебное издание

**Белокурова Ольга Александровна**

**Термодинамические расчеты  
в процессах крашения  
текстильных материалов**

Учебное пособие

Редактор О.А.Соловьева

Подрисано в печать 10.12.2014. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ. л.  
Тираж 75 экз. Заказ ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-  
технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов  
ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7.