

УДК 677.027.4:537.811

## РАЗВИТИЕ МЕТОДА МАГНИТНО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ КРАСИЛЬНО-ОТДЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*С.А.Кокшаров*

Экспериментально подтверждена зависимость изменений свойств растворов от химического состава объекта омагничивания. Показана возможность стимулирования магнитным полем процессов ассоциации и агрегации в водно-электролитных растворах, сольватации в растворах гидротропных органических соединений, изменения условий межфазного массопереноса реагентов и кинетики некоторых химических реакций. Указанные факты позволили прогнозировать и воспроизводить желаемые технологические эффекты путем введения специальных добавок, перекрывающих влияние случайных примесей и целевым образом меняющих состояние красителей и отделочных препаратов в растворе и в волокне при воздействии магнитных полей. Приведены результаты воплощения магнитно-химического регулирования в процессах крашения и отделки тканей.

Важной народнохозяйственной проблемой современного производства, и в частности текстильной промышленности, является всемерное повышение *полезного использования ресурсов* в совокупности с соблюдением возрастающих экологических требований к деятельности предприятий. Учитывая экологические, технологические и экономические ограничения в применении многообразных вспомогательных веществ, актуально развитие исследований, направленных на сочетание химических методов активации с расширением применения нетрадиционных физических и физико-химических воздействий. Для решения названной народнохозяйственной проблемы в рамках красильно-отделочного производства нами предложено новое научно обоснованное направление интенсификации технологических процессов обработки тканей посредством управления межчастичными взаимодействиями и химическими реакциями в растворах за счет воздействия магнитных полей. Среди других физических способов интенсификации использование магнитной обработки выделяется рядом достоинств. В их числе:

- малая материалоемкость и энергоемкость;
- простота реализации;
- селективность действия поля на разные вещества и процессы;
- разнообразие получаемых эффектов;
- экологическая чистота и безопасность применения.

Для красильно-отделочного производства этот метод до сих пор остается новым в связи со слабой изученностью влияния магнитных полей на жидкофазные материалы и процессы текстильной химии. Своевременность и возможность изучения этих вопросов обусловлена развитием методов фундаментальных исследований химии растворов [1],

а также опытом изучения и использования целенаправленного изменения состояния красителей в растворах для интенсификации процессов колорирования [2].

Отправной точкой наших исследований являются результаты анализа литературных данных, свидетельствующие, что изменение свойств при магнитной обработке реальных водных систем связано с метастабильностью их состояния, которая обусловлена рядом факторов:

- зависимостью растворимости газов от изменения внешних условий;
- насыщенностью многими труднорастворимыми соединениями;
- наличием взвешенных твердых микропримесей;
- неоднородностью структуры раствора, задаваемой ионами как естественных примесей, так и специально растворенных веществ;
- протеканием в системах химических взаимодействий.

Изучение эффектов магнитной обработки в различных областях промышленности, их осмысление с учетом современных достижений в развитии общей теории растворов, и в частности теории растворов красителей, способствовали формированию наших представлений и предвидению возможностей использования магнитных воздействий для управления межчастичными взаимодействиями и химическими реакциями в красильно-отделочных композициях, инициированию превращений в заданный момент времени, а также получению обратимых изменений состояния растворов.

Прежде всего отметим, что магнитная обработка предусматривает движение потока (локализованного объема) жидкости с пересечением силовых линий постоянного магнитного поля. Эмпирически

определена необходимость градиента напряженности поля в направлении движения, реализуемая практически путем изменения полярности с частотой реверсов 0,3...3 Гц.

Технологические разработки базируются на четырех основных закономерностях изменения свойств и состояния диамагнитных жидкофазных систем при воздействии неоднородных магнитных полей, выявленных в наших экспериментах [3] и учитывающих результаты ряда других исследований [4-18].

**Закономерность 1.** При отсутствии в растворе химических превращений магнитная обработка вызывает перевод системы в новое метастабильное состояние с обратимыми изменениями гидратационных и сольватационных взаимодействий. Отклонения свойств водных систем устойчивы в течение определенного периода, достигающего  $6 \cdot 10^3$  с, после чего они релаксируют. Релаксация проходит быстрее при нагревании раствора или механических воздействиях на него. При протекании в растворе химических реакций, например, гидролиза, окисления-восстановления или полимеризации, наблюдается их ускорение при воздействии магнитных полей в интервале напряженности до 240 кА/м.

**Закономерность 2.** При смене сольватационных взаимодействий в системе в зависимости от природы растворяемого вещества или за счет перехода к бинарным растворителям меняется результат магнитной обработки. В частности, для сложногидратируемых молекул красителей, отделочных препаратов и макромолекул волокнообразующих полимеров характерно ослабление гидратации в водно-электролитных растворах и усиление сольватации при омагничивании систем, содержащих гидротропные органические соединения.

**Закономерность 3.** В связи с тем, что при повышении температуры механизм магнитного воздействия на систему не меняется, а лишь повышается скорость релаксации обратимых изменений, возможно использование магнитной активации процессов при тепловых обработках как в водных средах, например, при сушке волокнистого материала, так и в расплавах вспомогательных веществ (интенсификаторов, отделочных препаратов и т.п.) при термообработке тканей.

**Закономерность 4.** В случае насыщенных растворов магнитная обработка

инициирует агрегацию вещества, и свойства продукта кристаллизации композиции зависят от изменения межчастичных взаимодействий под влиянием магнитного поля. Как следствие, омагничивание при сушке ткани влияет на характеристики последующего плавления компонентов красящего состава и термоустойчивость расплава.

**Первое положение** основано на полученных прецизионными методами данных изменения вязкости ( $\nu$ ) и удельной электропроводности ( $\{$ ) растворов электролитов, снижения избыточного содержания атмосферных газов (без изменения равновесной растворимости) и замедления их последующего поглощения, а также на результатах систематических исследований термодинамики растворения веществ в омагничиваемых водных системах [3].

Иллюстрируемое данными табл.1 повышение величины  $\{$  раствора может быть обусловлено увеличением числа зарядоносителей или их подвижности. Первое проявляется, например, в соответствии изменения нормальности растворов и их электропроводности в ряду:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{MgCl}_2$ . Второе иллюстрируется температурной зависимостью значений. Магнитная обработка подобно повышению температуры увеличивает значение  $\{$ , однако наблюдаемые изменения почти на порядок ниже, чем при нагреве на 7 °С. Для более высокой температуры эффект омагничивания снижается, уменьшается и время полной релаксации изменений с 2,75...3,0 час при 18 °С до 2,0...2,25 час при 25 °С.

По данным термодинамики растворения ассоциированных и неассоциированных полярных неэлектролитов в дистиллированной воде, насыщенной атмосферными газами, выявлены [19] корреляции эффектов магнитной обработки с результатами изотопного замещения. В табл.2 представлены энтальпии переноса неэлектролитов из дистиллята в омагниченный аналог (температура растворителя

Таблица 1

Влияние магнитной обработки на удельную электропроводность и кинематическую вязкость  $\nu$  растворов электролитов

Соль (концентрация, г-экв/л)	Температура раствора, °С	$\{$ , мСм/м		$\nu \cdot 10^4$ , см <sup>2</sup> /с	
		H=0	$H_{\text{max}}=160$ кА/м	H=0	$H_{\text{max}}=160$ кА/м
дистиллят	18	0,17±0,10	0,18±0,10	105,7±0,1	105,7±0,2
	25	0,25±0,10	0,22±0,10	89,6±0,1	89,6±0,2
NaCl (0,171)	18	1503,2±0,5	1529,7±2,8	107,8±0,1	106,3±0,2
	25	1753,4±0,5	1777,8±5,3	91,4±0,1	90,5±0,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,141)	18	1050,5±0,5	1086,6±3,6	110,5±0,1	109,1±0,2
	25	1207,7±0,5	1239,8±4,7	92,0±0,1	91,1±0,2
MgCl <sub>2</sub> (0,210)	18	1675,9±0,5	1737,3±4,1	109,3±0,1	108,0±0,3
	25	1886,4±0,5	1942,1±8,4	93,2±0,1	92,5±0,2

Примечание:  $H_{\text{max}}$  - максимальное значение амплитуды вектора напряженности градиентного магнитного поля реверсируемой полярности.

Таблица 2

## Энтальпийные характеристики растворения полярных неэлектролитов

Наименование	Свойства растворяемого вещества				Энтальпия переноса	
	Донорное число по Гутману, $DN_{SbCl_5}$	Акцепторное число, AN	Мольный объем, $V_m$	Дипольный момент	$\Delta_{пер} H^\circ (AB)$ $D_2O \rightarrow H_2O$ , кДж/моль [20]	$\Delta_{пер} H^m(AB)$ $H_2O \rightarrow H_2O^*$ , Дж/моль [3]
$CH_3OH$	19,0	41,3	40,9	1,70	0,58	58±53
$C_2H_5OH$	18,5	37,1	58,7	1,69	0,88	132±60
$C_3H_7OH$	18,0	36,4	75,2	1,66	1,10	210±30
$C_4H_9OH$			92,0	1,61	-	280±86
гексаметил-фосфортриамид	38,8	10,6	175,7	5,40	1,18	983±71
диметил-формамид	26,6	16,6	77,4	3,80	0,44	380±40
диметил-сульфоксид	29,8	19,3	71,3	4,00	0,10	380±120
диэтилформамид	19,2	-	112,2	3,90	-	10±70
формамид	24,0	39,8	39,9	-	(-0,27)	0±40
ацетонитрил	14,1	18,9	52,9	3,73	0,15	(-170±5)
нитрометан	2,7	29,5	54,0	3,20	3,20	(-130±40)

25 °С, напряженность поля  $H_{max} = 160$  кА/м) вместе с литературными данными для изотопного замещения. Наряду с обычным обозначением тяжелой воды  $D_2O$  введены обозначения  $H_2O$  и  $H_2O^*$  - для исходной и омагниченной дистиллированной воды. При этом нужно учитывать, что растворитель содержит определенное количество примесей, обуславливающих неоднородность структуры жидкости - обязательное, как нам кажется, условие для проявления эффекта магнитной обработки.

Представленные данные согласуются с современными представлениями о термодинамике сольватации полярных молекул и позволяют дифференцировать вклады универсальных и специфических взаимодействий. Увеличение эндоэффектов растворения алканолов с ростом  $V_m$  вполне объяснимо с учетом особенностей воды как сильно ассоциированного водородными связями растворителя. Чем более разупорядочена ее структура, тем труднее молекуле вещества образовать полость в растворителе и разместиться в ней.

При решении задачи с учетом донорно-акцепторных свойств неассоциированных полярных неэлектролитов получено многопараметровое уравнение:

$$\Delta_{пер} H_{H_2O \rightarrow H_2O^*}^m (AB) = 0,240 + 0,805DN_{SbCl_5} - 0,669AN + 0,237V_m$$

$$n = 6; r^2 = 0,989; S_f = 0,190$$

Оно свидетельствует об относительно небольшом вкладе физической сольватации в энтальпию

переноса  $H_2O \rightarrow H_2O^*$  и о преимущественном значении электронодонорных и электроноакцепторных свойств молекул неэлектролитов. Обнаруженные зависимости свидетельствуют об уменьшении структурированности омагниченной дистиллированной воды, ослаблении электронодонорных и электроноакцепторных свойств в межчастичных взаимодействиях с растворенным веществом, что подтверждает правомерность выбранной ориентации на регулирование состояния реагентов в растворе при магнитных воздействиях.

Вторая закономерность прослеживается на примере различия термохимических эффектов растворения в омагниченном дистилляте и растворах гидроксида и хлорида натрия электролитов с выраженными гидрофильными (KCl) или гидрофобными ( $Alk_4NI$ ) свойствами, а также сложного гидратируемых молекул красителя Конго красного (иницируемые омагничиванием отклонения существенны и достигают от уровня  $-1,499 \pm 0,310$  до  $+2,131 \pm 0,375$  кДж/моль) [21]. Проведено поэтапное изучение влияния магнитного поля на индивидуальное состояние в растворах ингредиентов красящих композиций и их смеси [22]. Согласующиеся изменения кинематической вязкости  $\{\Delta v_{max} = (+0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}\}$ , удельной электропроводности  $\{\Delta \sigma_{max} = -28,4 \pm 0,1 \text{ мСм/м}\}$  и гипохромные отклонения спектров поглощения красителей (до 12 %) свидетельствуют о стимулировании магнитным полем ассоциации и агрегации ионогенных и неионогенных красителей в водно-электролитных растворах.

Усиление гидрофобных взаимодействий подтверждено также представленными в табл.3 дан-

Таблица 3

**Влияние магнитной обработки растворителей на сорбционные свойства целлюлозных волокон**

Раствор (концентрация, г/л)	Интегральная теплота смачивания отбеленной ткани (Дж/г вол) при		Относительное изменение, %		
	Н=0	Н=160 кА/м	$\Delta\tau_{II}$	$\Delta d_B$ за 5 мин.	$\Delta G_{кр}$
дистиллирован- ная вода	46,09±0,69	44,30±0,61	100	100,0	103
водопроводная вода	42,39±1,05	41,34±0,88	109	98,1	96
NaCl (15)	38,74±0,84	37,33±0,46	118	98,4	95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15)	42,39±1,05	41,34±0,88	113	97,5	91
триэтанол- амин (15)	44,75±0,60	46,23±0,85	94	104,2	110
диметил- формамид (15)	42,46±0,93	45,21±0,76	93	107,9	113
мочевина (75)	40,88±1,07	42,95±0,64	80	105,3	115

**Примечание:**  $\tau_{II}$  - время погружения образца ткани в жидкость;  
 $d_B$  - среднестатистические значения диаметра волоконца;  
 $G_{кр}$  - сорбция красителя прямого оранжевого светостойкого 2Ж.  
 За 100% приняты значения показателей без магнитной обработки.

ными замедления смачивания и набухания целлюлозных текстильных материалов в водных растворах. Для смешанных водно-органических растворителей, таких, как вода - триэтаноламин или вода - мочевины, после магнитной обработки наблюдается усиление сольватации активных центров полимерных материалов и молекул красителей. Это проявляется, в частности, в ускорении смачивания и набухания целлюлозного волокна, повышении энтальпии смачивания хлопка в омагниченных растворах на  $(1,48...2,13) \pm 0,85$  Дж/г вол, а также в увеличении продолжительности существования лабильного сольватоконплекса «краситель - мочевины». Принципиальное значение последнего под-

тверждено сопоставлением результатов магнитной обработки растворов при крашении тканей с использованием запарной и термической фиксации красителей. Усиление взаимодействия молекул мочевины и частиц красителей при омагничивании изменяет условия кристаллизации композиции и повышает равномерность распределения ее компонентов на поверхности материала. Как следствие, при последующем высокотемпературном прогреве и плавлении мочевины обеспечиваются более благоприятные условия для сольватации красителя, повышается степень переноса последнего в глубь волокна. Как видно из данных табл.4, при термофиксационном способе колорирования увеличение

Таблица 4

**Влияние условий магнитной активации и способа фиксации на результаты крашения хлопчатобумажной и полиэфирной тканей**

Красители	Объект магнитной обработки (напря- женность поля, кА/м)	Выход красителя на волокне, г/кг (степень фиксации, %) при фиксации			
		запариванием		горячим воздухом	
активный фиолетовый 4К	без активации	10,6	(73)	10,1	(70)
	вода (160)	10,5	(73)	10,9	(75)
	раствор (160)	11,6	(70)	13,6	(82)
активный ярко-красный 5СХ	без активации	7,2	(45)	8,0	(50)
	вода (120)	6,9	(43)	7,9	(54)
	раствор (120)	6,6	(40)	9,9	(56)
дисперсный фиолетовый К	без активации	7,0	(51)	10,9	(79)
	вода (160)	7,0	(50)	11,4	(80)
	раствор (160)	7,5	(50)	13,1	(87)
дисперсный ярко-розовый	без активации	8,5	(59)	10,6	(74)
	вода (240)	8,3	(59)	11,9	(79)
	раствор (240)	9,0	(56)	13,2	(82)

Таблица 5

Влияние условий термообработки на величины коэффициента массопереноса красителей в расплаве мочевины ( $K_m$ ), равновесной усадки полиэфирной ткани и кажущегося коэффициента диффузии дисперсных красителей в волокне ( $D_B$ )

Температура, °С	$K_m \times 10^7$ (см <sup>2</sup> /с)		Усадка, %		$D_B \times 10^9$ , см <sup>2</sup> /с	
	активный красный 5СХ	дисперсный ярко-розовый	без интенсификатора	с мочевиной	дисперсный ярко-розовый	дисперсный фиолетовый К
160	0,5/0,8	15,8/31,6	-	4,0/5,5	-	4,7/9,0
170	0,9/1,3	30,9/57,5	-	8,7/9,0	5,0/8,9	8,2/13,8
180	1,5/2,0	58,8/102,0	-	10,1/11,2	7,9/11,8	12,3/18,2
190	2,7/3,2	112,0/177,8	5,7/5,7	11,0/15,7	12,3/15,3	19,0/24,1
200	4,7/5,0	204,0/301,9	8,5/8,5	13,2/22,0	19,6/20,1	29,3/32,1
220	15,6/15,9	-	16,6/16,6	18,3/-	41,5/31,3	58,7/50,8

Примечание: в числителе и знаменателе условной дроби приведены значения показателей, соответственно, при  $H = 0$  и  $H_{max} = 400$  кА/м.

накрашиваемости материалов активными и дисперсными красителями обусловлено как повышением сорбции, так и дополнительным приростом степени полезного использования красителей, отсутствующим при фиксации окрасок запариванием. В последнем случае, как известно, массоперенос красителя осуществляется через конденсационный слой влаги и не зависит от характера распределения ингредиентов красящего состава на материале.

Третье положение об активации расплавов экспериментально подтверждено данными оценки скорости массопереноса красителей в расплаве амидных соединений и в полиэфирном волокнистом материале путем сопоставления эффективности пластификации полиэтилентерефталата расплавами интенсификаторов при одновременном воздействии тепловых и магнитных полей [23]. Как видно из табл.5, при омагничивании расплава мочевины диффузия красителя дополнительно ускоряется при относительно невысоких температурах (до 180 °С), когда расплав интенсификатора достаточно устойчив [24] для обеспечения эффективного извлечения красящего вещества из пленки загустителя и создания диффузионной среды между волокнами смешанной ткани.

Активация расплава мочевины обеспечивает повышение в 1,5 раза пластифицирующего действия интенсификатора на полиэфирное волокно, что в совокупности с возрастанием подвижности красителей в расплаве увеличивает диффузионную проницаемость полиэфирного материала при 170 °С в 1,6...1,8 раза и является основой для создания терромагнитной фиксации в альтернативу существующему направлению на ужесточение режима обработки с использованием термостойких соединений.

Заключительная из вышеприведенных закономерностей базируется на изучении влияния магнитных полей на насыщенные растворы электролитов, количественной оценке скорости кристал-

лизации веществ и термических свойств продуктов кристаллизации. В работе [25] показан частный случай реализации магнитно-химического подхода при создании композиционных интенсификаторов для терромагнитного способа колорирования с использованием мочевины и кристаллогидратов неорганических солей. Как видно из рис.1, термо-

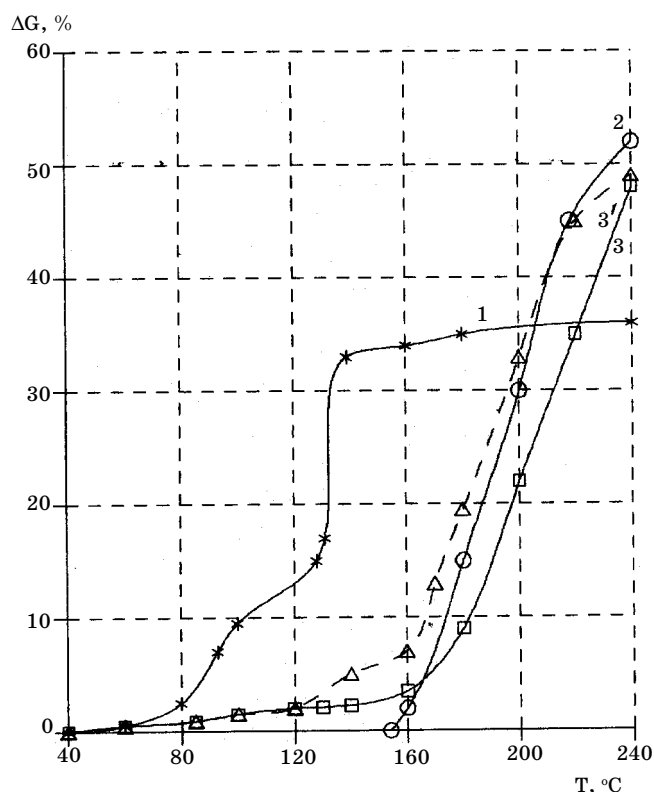


Рис. 1. Термодеструкция кристаллогидрата (интерфикс ТСН), мочевины и аддукта совместной кристаллизации:

$\Delta G$  - потеря массы, %;  $T$  - температура, °С;

1 - интерфикс ТСН; 2 - мочевина; 3 и 3' - соответственно, экспериментальная и расчетная зависимости разложения аддукта (содержание интерфикса 17%)

деструкция аддукта совместной кристаллизации солей с мочевиной проходит медленнее в сравнении с отдельными компонентами. При этом энергетические затраты и температура плавления аддукта ниже, чем для чистой мочевины. Выявлен ряд солей, пригодных для использования в составе композиционных интенсификаторов, обеспечивающих на стадии прогрева образование принципиально новой среды: раствора красителя и электролита в эвтектической смеси (плаве) мочевины с водой. Найдены оптимальные соотношения компонентов для достижения значимого ускорения диффузии и фиксации дисперсных красителей в полиэфирном волокне. Определены условия воздействия магнитного поля на кристаллизующуюся в процессе сушки текстильного материала красящую композицию.

Таким образом, отмечаемая авторами [18] невоспроизводимость результатов магнитной обработки вполне преодолима. В результате наших исследований экспериментально подтверждена зависимость изменений свойств растворов от химического состава объекта омагничивания. Без учета этого обстоятельства экспериментатор является заложником непостоянства содержания случайных примесей и вводимых реагентов. Однако при правильном использовании целенаправленное регулирование межчастичных взаимодействий в растворах может быть ключом к прогнозированию и воспроизведению технологических результатов. Развиваемое нами направление магнитно-химической активации основано на введении в растворы специальных веществ, перекрывающих влияние случайных примесей и целевым образом меняющих состояние красителей и отделочных препаратов в растворе и в волокне при воздействии магнитных полей.

С учетом вскрытых закономерностей магнитной обработки красильных растворов и специфики технологии колорирования текстильных материалов различными классами красителей можно прогнозировать ожидаемый результат и выявить наиболее рациональный вариант воздействия магнитных полей из числа представленных на рис.2. В отличие от вар. I, когда эффект определяется случайным набором примесей в технической воде, омагничивание красильного раствора (вар. II) обеспечивает получение более стабильных и, что принципиально важно, требуемых отклонений при введении необходимых вспомогательных веществ.

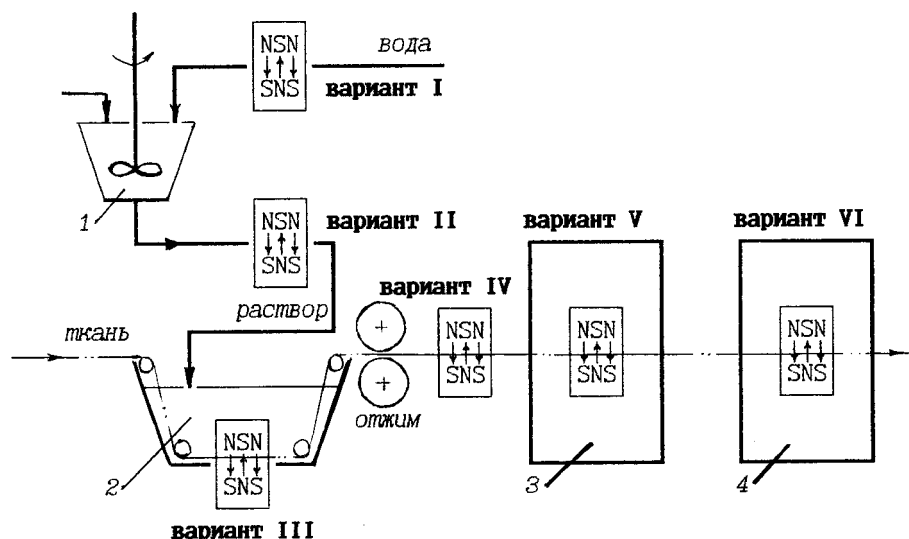


Рис. 2. Варианты магнитной активации в процессах крашения и отделки тканей:

1 - смеситель; 2 - плюсовка; 3 - сушительная камера; 4 - термокамера

Преимущества магнитно-химического регулирования состояния микрованн красителя в поровой структуре волокнистого материала (вар. III-VI) также становятся очевидными. Во-первых, предупреждается преждевременная релаксация обратимых изменений при перемешивании и перекачивании растворов. Во-вторых, возможно непосредственное управление сольватацией функциональных групп волокнообразующего полимера. В-третьих, появляется реальная возможность промотирования в нужный момент времени адсорбционных процессов, которые обусловлены теми же межчастичными взаимодействиями, что и ассоциация красителей в растворе. В связи с этим эффективность вар. III при крашении тканей активными и дисперсными красителями в 1,5...3 раза превышает наилучшие результаты предварительной магнитной обработки воды или красильного раствора [26].

Определены оптимальные параметры проведения процесса на лабораторном и опытно-промышленном оборудовании для пропитки тканей. Показана возможность придания мочевете новых функций - ингибитора миграции красителей - за счет повышения субстантивности сольватоконплекса «краситель - мочеветина» при омагничивании на стадии сушки.

Основное преимущество термомагнитной фиксации заключается в сближении оптимальных параметров фиксации активных красителей на хлопковом и дисперсных - на полиэфирном волокне хлопколавсановой ткани [27]. Как показано на рис.3, дезактивация активных красителей продуктами разложения мочеветины приводит к снижению степени их фиксации в области температур, благоприятной для закрепления дисперсных красителей. Магнитно-химическая активация расплава мочеветины и ускорение диффузии дисперсных кра-

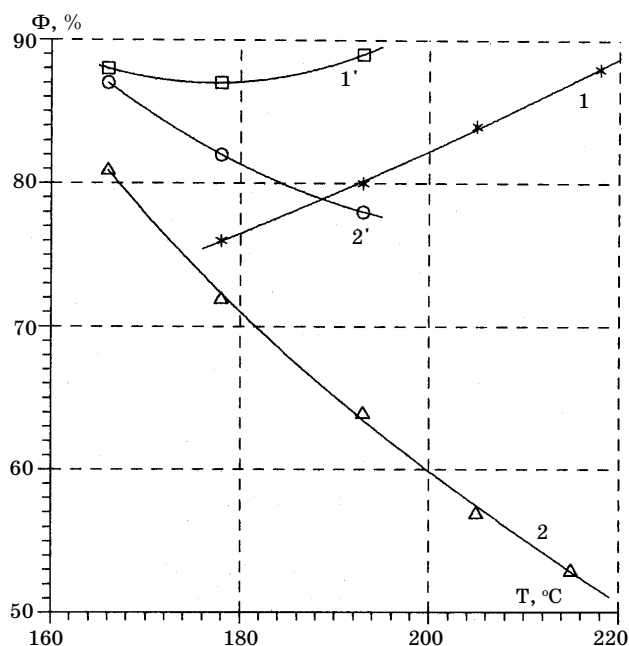


Рис. 3. Температурная зависимость фиксации ( $\Phi$ ) красителей по существующей (1, 2) и термоманнитной (1', 2') технологии:

1 и 1' - дисперсный фиолетовый К на полиэфирном волокне;

2 и 2' - активный фиолетовый 4К на хлопке

сителей способствуют получению одинаково высокой крашиваемости обеих составляющих хлопколавсановой ткани при температурах 170...180 °С. Экономическая и технологическая эффективность разработанной термоманнитной технологии колорирования определяется снижением энергопотребления стадии высокотемпературной обработки при повышении на 30...50% степени полезного использования активных красителей. Уменьшается загазованность производственного помещения продуктами разложения и возгонки мочевины. Технология апробирована в условиях Кохомского ПХВО.

В случае протекания **химического взаимодействия** между реагентами омагничиваемой системы необходимо учитывать возможное его инициирование под действием градиентного магнитного поля. Типичным тому примером являются окислительно-восстановительные процессы колорирования тканей кубовыми красителями и реакции поликонденсации терморезактивных смол.

Выявлено, что можно не опасаться ускорения реакции ДТН (дитионита натрия, тривиальное название технического препарата - гидросульфит) с растворенным в воде кислородом, поскольку процесс лимитируется абсорбцией газа из атмосферы [28]. Межфазный массоперенос кислорода протекает в  $10^3$  раз медленнее, чем химическая реакция  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с  $\text{O}_2$ . Магнитную обработку можно использовать, во-первых, для уменьшения кислородосодержания воды за счет предварительной ее дегазации, а во-вторых, для изменения свойств поверхности раствора ДТН. При сопоставлении выявле-

на малая эффективность первого варианта для технологических концентраций гидросульфита, поскольку снижение потерь восстановителя пропорционально изменению концентрации  $\text{O}_2$  в воде при магнитной обработке ( $\sim 10^{-4}$  моль/л) [29]. Воздействие магнитного поля на раствор ДТН замедляет поглощение окислителя. Причем эффект ингибирования скорости хемосорбции кислорода  $W_a$  [моль/(с·м<sup>2</sup>)] линейно возрастает пропорционально продолжительности обработки ( $\tau$ ) и экстремально меняется от напряженности поля ( $H_{\text{max}} = 116...120$  кА/м) согласно корреляционной зависимости:

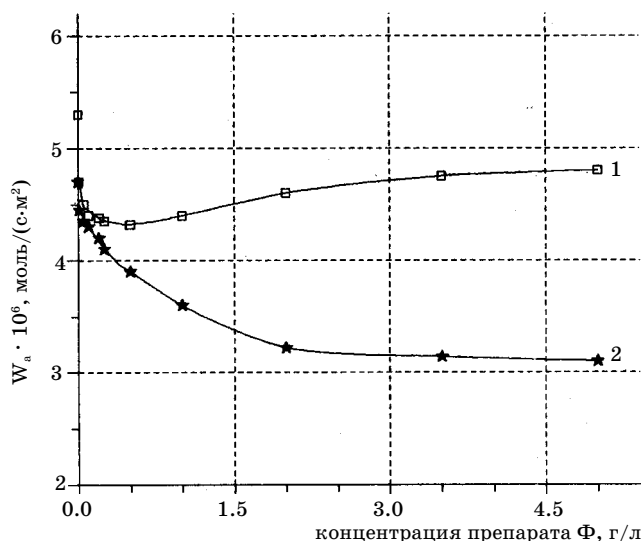
$$W_a = 4,7 \cdot 10^{-6} - 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot H - 2,1 \cdot 10^{-9} \cdot \tau + 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot H^2$$

$$(pH = 12,5; c_{\text{ДТН}} = 0,4 \text{ ммоль/л}).$$

Магнитная обработка производственных восстановительных растворов для кубового крашения сокращает количество ДТН, окислившегося за 6 час, с 40% до 25%, что превосходит известный способ химической стабилизации сульфоксилатных восстановителей сульфидом натрия [29, 30]. Окисление ДТН резко возрастает при гидромеханических воздействиях на раствор, особенно в случае возникновения турбулентности.

Экспериментально подтверждено, что при ламинарных режимах перемешивания раствора эффект магнитного ингибирования окисления лишь незначительно уступает эффекту стабилизации в стационарном состоянии [31]. Расчет кинетических параметров хемосорбции  $\text{O}_2$  перемешиваемыми растворами ДТН по модели обновления поверхности [32] показывает, что магнитная обработка увеличивает среднее время контакта элемента поверхности с атмосферой от 0,93 до 1,2 с, тем самым замедляется конвективный массоперенос кислорода в глубь раствора. Это является демонстрацией своеобразного «замораживающего» влияния магнитного поля на жидкофазные системы.

Поскольку непосредственное использование веществ, изолирующих раствор восстановителя от атмосферы, невозможно в практике крашения тканей (в связи с возникновением препятствий для последующего гетерогенного взаимодействия ДТН с красителем), проведен поиск состава для обратной модификации приграничного слоя восстановителя после магнитной обработки. Подобран специальный антиоксидант (продукт оксиэтилирования и оксипропилирования фенола, далее «препарат Ф»), который в исходном состоянии обладает слабой и неустойчивой стабилизирующей способностью (рис.4, кр.1), но в ходе магнитной обработки восстановительного раствора приобретает ингибирующие свойства (кр.2). На основе этого метода разработана стабилизируемая магнитным полем композиция для суспензионного кубового крашения, обеспечивающая двукратное снижение окислительных потерь ДТН в период выдержки щелоч-



**Рис. 4.** Влияние препарата Ф на скорость окисления ДТН ( $W_a$ ):  
 ( $c_{ДТН} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л)  
 1 - без магнитной обработки;  
 2 - при напряженности поля  $H_{max} = 120$  кА/м

тканью, и подавление окислительных процессов при обработке тканей в среде насыщенного водяного пара. По результатам испытания разработанной интенсифицированной технологии кубового суспензионного крашения хлопчатобумажных тканей на Кохомском ПХВО можно отметить повышение степени фиксации красителя, что позволяет понизить концентрацию его в суспензии. А благодаря предупреждению нежелательного взаимодействия лейко соединений с солями жесткости обеспечивается повышение показателей чистоты, а также прочности окрасок. По результатам использования разработки с 1988 г. снижены удельные расходы кубовых красителей различных марок на 15...17% и гидросульфита - на 15...25%, что обеспечило получение значительного экономического эффекта.

Заключение о повышении реакционной способности отделочных препаратов при магнитной обработке сделано на основании данных снижения устойчивости растворов карбамола 2 с хлористым аммонием, иллюстрируемых в табл.7 закономер-

но-восстановительного раствора в расходной емкости. Применение названной композиции существенно увеличивает срок использования единовременно приготовленных партий восстановителя, улучшает стабильность характеристик окрасок и обеспечивает возможность уменьшения исходной концентрации восстановителя на 25%. При этом в течение 6 часов хранения обеспечивается стехиометрически необходимое количество ДТН и полное восстановление кубового красителя на ткани (см.табл.6). Нестабилизованный раствор в этом случае применим только в свежеприготовленном виде, так как теряет избыток восстановителя за 20-30 мин.

Магнитная обработка активизирует и прямую и обратную реакции хинон-гидрохиноновых переходов кубовых красителей [33]. Эффективный метод ускорения целевой реакции для повышения качества окрасок предусматривает воздействие магнитного поля на восстановительный раствор, сорбированный

**Таблица 6**  
**Влияние концентрации восстановителя на результаты крашения репса арт. 3161 красителем кубовым темно-синим ОД**

Проявительный состав	$c_{ДТН}^{\circ}$ , г/л	Интенсивность окраски, ед. К/С		Степень фиксации красителя, %	
		свежий раствор	через 6 час выстаивания	свежий раствор	через 6 час выстаивания
фабричный	35	8,7	7,7	81,1	72,1
->-	26	8,2	5,1	77,0	53,4
омагниченный, содержащий 2 г/л препарата Ф	26	8,2	7,8	78,5	75,8

**Таблица 7**

**Влияние магнитного поля на свойства растворов отделочных составов**

Состав раствора (концентрация, г/л)	Удельная электропроводность, ( $\pm 1$ , мСм/м)		Кинематическая вязкость ( $v \pm 0,1$ ) · 10 <sup>-4</sup> , см <sup>2</sup> /с	
	H = 0	H <sub>max</sub> = 160кА/м	H = 0	H <sub>max</sub> = 160кА/м
шестиводный хлорид магния (15)	1369	1432	93,9	92,9
карбамол 2 (200)	14	14	100,8	102,3
хромолан (50)	659	715	104,1	105,4
карбамол 2 (200), мочевины (7), хлорид магния (15)	1118	1175	104,3	107,4
хромолан (50), уксусная кислота 80% (8), уротропин (8)	729	736	105,1	109,9
карбамол ЦЭМ (100)	24	25	107,4	107,4
карбамол ЦЭМ (100), хлорид магния (150), краситель активный красный 5СХ (5)	1153	1262	113,3	114,1



ностей изменения удельной электропроводности и кинематической вязкости растворов отдельных компонентов и композиций для аппретирования, гидрофобной отделки и совмещения малосминаемой отделки с крашением [34].

Результаты исследований подтверждают факт инициирования поликонденсации препаратов в растворах. В связи с этим предварительная магнитная обработка отделочных композиций целесообразна лишь при поверхностном нанесении препаратов на материал (антистатическая, водоотталкивающая, огнестойкая отделки) и недопустима при отделке предконденсатами терморезактивных смол.

Определены технологические преимущества применения магнитной обработки при пропитке тканей в процессах отделки [35]. Более глубокое проникновение аппрета и последующая прочная его фиксация для омагниченных образцов ткани обусловлены, во-первых, повышением смачивания ткани составами на основе предконденсатов терморезактивных смол, содержащими мочевины; во-вторых, изменением кристаллизации используемого в качестве кислотного катализатора кристаллогидрата  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Ускорение гидролиза хромстеарила при воздействии магнитного поля при пропитке хлопчатобумажных тканей в 1,4...2,2 раза повышает устойчивость водоотталкивающей отделки к стиркам и позволяет в 1,5...2 раза снизить концентрацию хромолана в растворе.

Учитывая повышенную коррозионную активность большинства композиций для заключительной отделки, магнитную активацию рекомендовано осуществлять на стадиях, следующих за отжимом ткани (см. рис.2). Наиболее эффективна активация расплавов отделочных препаратов при высокотемпературной поликонденсации и «сшивке» макромолекул целлюлозы. Оптимальная температура термофиксации снижается со 180...200 °C (для режима непрерывного радиационного нагрева) до 160...170 °C в псевдоизотермических условиях чередующегося конвективно-радиационного нагрева без магнитной активации (см. рис.5) и до 130...150 °C для термомагнитной фиксации. Более мягкие условия обработки обеспечивают комплексное улучшение потребительских характеристик готовых тканей.

Эффективность термомагнитной фиксации растет по мере снижения реакционной способности отделочного препарата. Объективной характеристикой

изменения состояния предконденсата является соотношение форм формальдегида. Приведенные на рис.6 результаты сравнения противоусадочной отделки ткани на существующем и экспериментальном модернизированном оборудовании для ИК-нагрева показывают, что комбинированный метод обработки ИК-излучением и магнитным полем не только обеспечивает наибольшую полноту использования предконденсата, но и предупреждает его термодеструкцию и выделение формальдегида в воздух производственного помещения и в выбросы вытяжной вентиляции.

Развитие термомагнитной технологии фиксации актуально в свете необходимого перехода на

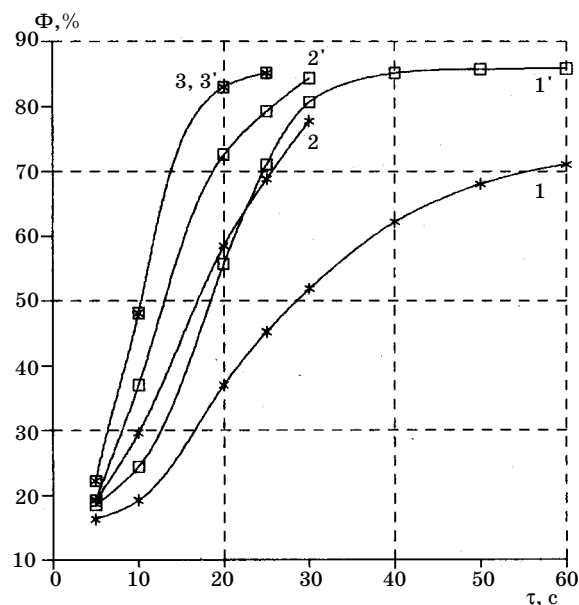


Рис. 5. Кинетика фиксации смолы на ткани при чередующемся радиационно-конвективном нагреве без магнитной активации (1, 2, 3) и в магнитном поле с напряженностью 240 кА/м (1', 2', 3'):

1, 1' - 140 ± 5 °C; 2, 2' - 160 ± 5 °C; 3, 3' - 180 ± 5 °C

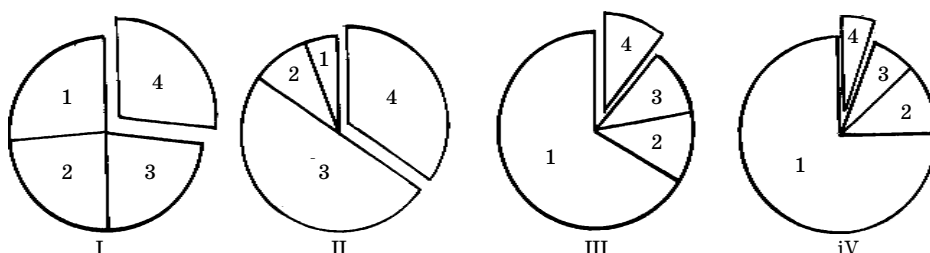


Рис. 6. Содержание формальдегида в связанной (1), метилольной (2), свободной (3) и испарившейся (4) формах при противоусадочной отделке ткани креп препаратом «хое Т 3544»:

I - термокамера УРТК-120 (175 °C, 10 с);

II - термокамера УТО-2 (170 °C, 3 с);

III - модернизированная термокамера УРТК без магнитной обработки (165 °C,  $H = 0$  кА/м, 30 с);

IV - модернизированная термокамера УРТК с магнитной обработкой (145 °C,  $H = 240$  кА/м, 30 с)

использование отечественных малоформальдегидных отделочных препаратов с низкой реакционной способностью. Совместно со специалистами АО «Ивхимпром» разработаны и апробированы новые низкоформальдегидные предконденсаты карбамол МТ и карбамол МТ-2 [36]. На предприятиях Ивановской, Владимирской, Костромской и Московской областей проведены широкие испытания и подтверждены экологические и технико-экономические преимущества разработанных режимов отделки и возможностей магнитной активации для сокращения длительности обработки.

Различные варианты разработок, направленных на совершенствование процессов заключительной отделки, внедрены на предприятиях концерна ИвТЕКС, на фабрике «Авангард» (г. Юрьев-Польский, Владимирская обл.), на АО «Трехгорная мануфактура» (г. Москва). Экономическая эффективность их использования обусловлена, в зависимости от ассортимента тканей, повышением производительности оборудования в 1,2 раза, снижением в 1,15-1,5 раза удельных затрат электроэнергии и в 1,25-1,5 раза - удельного расхода химических материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы химии растворов // Г.А.Крестов, В.И.Виноградов, Ю.М.Кеслер и др. - М.: Наука, 1986. - 264 с.
2. Мельников Б.Н., Морыганов А.П., Калинин Ю.А. Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах. - М.: Легпромбытиздат, 1989. - 208 с.
3. Кокшаров С.А. Разработка и реализация технологий колорирования и заключительной отделки тканей с использованием термомагнитной обработки. Дисс. ... докт. техн. наук. - Иваново, 1996. - С. 72-76.
4. Вопросы теории и практики магнитной обработки водных систем // Сб. докладов II Всесоюзн. совещ. - М.: Цветметинформация, 1971. - 316 с.
5. Lielmezs J., Aleman H. Weak transverse magnetic field effect on the viscosity of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solution // *Thermochimica Acta*, 1977, v. 21, p. 233-236; 1978, v.5, p. 285-295.
6. Духанин В.С. Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых химических реакций. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - М.: МГПИ им. В.И.Ленина, 1973. - 24 с.
7. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Могин Ю.Н. Влияние магнитного поля на процессы с учетом радикалов и триплетных молекул в растворах. // *Успехи химии*, 1977, т.46. - с. 569.
8. Классен В.И. Омагничивание водных систем. / Изд. 2-е. - М.: Химия, 1982. - 296 с.
9. Сокольский Ю.М. Омагниченная вода: правда и вымысел. - Л.: Химия, 1990. - 144 с.
10. Давидзон М.И. Электромагнитная обработка водных систем в текстильной промышленности. - М.: Легпромбытиздат, 1988. - 178 с.
11. Грушина Г.Н., Захарова Т.Д., Константинов О.И., Мельников Б.Н. Влияние омагничивания при отделке тканей смолами // Сб. «Новое в технике и технологии отделки хлопчатобумажных тканей». - М.: ЦНИИ-ТЭИлегпром, 1982. - С. 78-82.
12. Донских Г.Н. Интенсификация процесса крашения шерстяных материалов путем активации водных сред.: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - М.: МТИ, 1985. - 24 с.
13. Баданов К.И. Использование электромагнитной активации водных систем при подготовке и крашении шерсти хромовыми и активными красителями...: Дисс. ... канд. техн. наук. - М.: МТИ, 1989. - 195 с.
14. Мальцева Т.Н. Интенсификация процессов крашения текстильных материалов путем магнитной обработки водных растворов.: Дисс. ... канд. техн. наук. - Иваново, ИвГУ, 1993. - 212 с.
15. He Yongxin. *J. Text. Res.* -1987, 8, № 2, p. 102-104.
16. Doncean G. *Cinetica neisoterma a vorsirii linii cu coloranti acidi in cimp magnetic // Ind. usoara, text., tricotage, cijnfeet. text.*, - Romania, Jasi, 1990, 41, № 5, p. 213-219.
17. Geyer S. *Untersuchung zum Einsatz des Magnetfeldes bei Farbeprozessen.*: Diss. an der TU. - Dresden, 1993.
18. Geyer S., Flath H. J. Beeinflusst das Magnetfeld Farbeprozesse? // *Mell. Textilber.* 1996, № 5, p. 338-342.

19. *Вандышев В.Н., Кокшаров С.А., Батов Д.В., Королев В.П.* Влияние предварительного омагничивания воды на энтальпийные характеристики растворения полярных неэлектролитов // Тез. докл. 13 Всес. конф. по химической термодинамике и калориметрии. - Красноярск, СТИ, 1991. - С. 254.
20. *Батов Д.В.* Энтальпия растворения неэлектролитов и межмолекулярные взаимодействия в их водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах. Дисс. ... канд. техн. наук. - Иваново, 1987. - 163 с.
21. *Кокшаров С.А., Иванов В.В.* Оценка эффекта магнитной обработки по данным термодинамики растворения электролитов // Журн. общ. химии. - 1997, т. 67(129), № 1. - С. 17-21.
22. *Кокшаров С.А., Константинов С.И., Морыганов А.П., Мельников Б.Н.* Влияние магнитного поля на состояние растворов активных красителей // ЖПХ. - 1990. № 3. - С. 565-571.
23. *Кокшаров С.А., Константинов О.И., Никольский А.В., Морыганов А.П.* Влияние магнитного поля на диффузионную подвижность красителей в условиях термических способов фиксации // Изв. ВУЗов. Технология текст. пром-сти. - 1987, № 5. - С. 72-76.
24. *Кокшаров С.А., Морыганов А.П., Мельников Б.Н.* Термостойкость расплавов амидных соединений как критерий подбора интенсификаторов для высокоскоростной фиксации красителей // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1985, т. 28, № 6. - С. 80-84.
25. *Кокшаров С.А., Чистякова Г.В., Гусева Н.Н.* Влияние кристаллизационной влаги неорганических солей на диффузию и фиксацию красителей. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1995, т. 38, № 4-5, С. 100-104.
26. *Константинов О.И., Мельников Б.Н., Кошаров С.А., Морыганов А.П.* Использование магнитных полей при крашении тканей из целлюлозных и полиэфирных волокон // Изв. ВУЗов. Технология текст. пром-сти. - 1986, № 3. - С. 64-67.
27. *Melnicov B., Konstantinov O., Kokscharov S., Zaharova T., Egorov N.* Использование магнитных полей для интенсификации процессов крашения и отделки текстильных материалов. / *Industria usoara, textile, tricotage, confectii textile*, 38 (1987), № 12, с. 565-569.
28. *Иванов В.В., Кокшаров С.А., Мельников Б.Н.* Кислородное окисление дитионита натрия в водно-щелочных средах // Кинетика и катализ. - 1991, № 3. - С. 756-759.
29. *Иванов В.В., Кокшаров С.А., Мельников Б.Н.* Эффективный способ стабилизации восстановительных растворов на основе дитионита натрия // ЖПХ. - 1991, № 4. С. 743-747.
30. *Kokscharov S., Ivanov V., Melnikov B.* Basics and practical application of magnetic treatment for vat dyeing of cotton textiles // *Bul. institutului din Iasi*. - 1992, t. XXXVIII, p. 103-110.
31. *Иванов В.В., Кокшаров С.А.* Роль межфазного массопереноса в процессе окисления дитионита натрия в водно-щелочных растворах // Теоретические основы хим. технологии. - 1996, т.30, № 5. - С. 500-502.
32. *Шервуд Т., Пизфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М.: Химия, 1982. - 696 с.
33. *Иванов В.В., Кокшаров С.А., Мельников Б.Н.* Влияние магнитного поля на протекание хинон-гидрохиноновых переходов кубовых красителей // Текстильная химия, 1992, № 2. - С. 42-48.
34. *Кокшаров С.А. и др.* Применение магнитной обработки для улучшения качества крашения и отделки текстильных материалов // *С.А.Кокшаров, А.П.Морыганов, О.И.Константинов, Т.Д.Захарова, Г.Н.Грушина, Б.Н.Мельников* / Обзор. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1989, № 6. - 60 с.
35. *Кокшаров С.А., Иванов В.В.* Проверка целесообразности магнитной активации пропитки хлопчатобумажных тканей отделочными композициями // Сб. «Совершенствование технологии и оборудования хлопчатобумажн. произв-ва...» - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1990. - С. 131-136.
36. *Месник О.М., Полушина А.А., Кокшаров С.А., Морыганов А.П.* Малотоксичные препараты для заключительной отделки целлюлозосодержащих тканей // Текстильная химия, 1992, № 2. - С. 26-30.