

ПРОТИВОГНИЛОСТНАЯ СТОЙКОСТЬ КОНСЕРВИРОВАННЫХ СЕТЕМАТЕРИАЛОВ

Ст. научн. сотр. В. Д. ИВАНОВ

При современном поточном методе ведения технологического процесса консервирования сетематериалов меднохромотанидными соединениями возникла необходимость пересмотреть физико-химические условия реакций, являющихся основой этого процесса, в целях его ускорения и упрощения.

При консервировании сетематериалов меднохромотанидными соединениями применяется закрепитель, разработанный в лаборатории сете-консервирования ВНИРО, — раствор солей сернокислой меди и двуххромовокислого натрия или калия, взятых в соотношении:



Этот закрепитель наряду с положительными качествами имеет существенный недостаток — он содержит сульфат-ион (SO_4^{--}), наличие которого заставляет значительно удлинять промывание, так как серная кислота и сернокислые соли хорошо сорбируются хлопком в процессе консервирования и медленно вымываются при промывании водой. Оставшийся не отмытым кислый сернокислый натрий медленно разрушает консервированные сетематериалы во время хранения их на складах.

Хромат-ион (CrO_4^{--}) также способен разрушать целлюлозу, превращая ее в оксигеолулозу. Однако хромат-ион, оставшийся не отмытым на сетематериалах, в присутствии танидов сначала окисляет эти последние, а затем, в случае большого его избытка, может окислять целлюлозу. Поэтому присутствие небольшого количества хромат-ионов менее опасно, чем сульфат-ионов.

Закрепитель, требующий промывок после закрепления, нежелателен еще и потому, что спускные промывные воды отравляют водоемы солями меди. Ввиду этого Центральным управлением рыболовства МРП СССР было дано указание проверить эффективность несulfатных закрепителей и, в частности, эффективность закисы меди, как одного из наиболее токсических соединений меди для уничтожения плесеней и бактерий. Нейтральность закисы меди (отсутствие аниона сильной кислоты в этом соединении) делает возможным ее широкое применение в качестве антисептика как для сетематериалов, так и для многих других целлюлозных изделий.

Опыты, проводившиеся с закисью меди в Тимирязевской сельскохозяйственной академии, дали удовлетворительные результаты при дезинфекции и хранении семенного фонда различных зерновых культур.

Хорсфолл [6] изучал антисептическую активность закисы меди, полученной из сернокислой меди разными способами: а) прокаливанием, б) осаждением из раствора и в) электролизом. Было показано, что закись меди, полученная прокаливанием, обладает меньшими антисеп-

тическими свойствами, чем взятая в том же количестве и с частицами такого же размера, но приготовленная осаждением из раствора. Частицы закиси меди, полученные прокаливанием, обладают оплавленной, гладкой и более плотной поверхностью, чем приготовленные электролитически или осаждением.

Благодаря своим свойствам закись меди получает широкое распространение. Патентованный препарат ее в Европе называется «тесталин» и рекомендуется специально для консервирования рыболовных сетематериалов. Он содержит, по нашим анализам, 75% закиси меди и обладает способностью взвешиваться в растворах катеху, для использования с которыми он и предназначен.

Закись меди является также составной частью краски, применяемой для окраски подводной части судов в целях защиты их от обрастания гидроидами, гниения и порчи моллюсками (Togedo). Она является также антисептической добавкой к каменноугольным смолам при осмолке орудий лова и может найти широкое применение в этой области вместе с нафтенатом меди.

Нами были приготовлены различные содержащие медь закрепители, изучена их пригодность для закрепления меди в дубленых сетематериалах и противогнилостная стойкость консервированных ими сетематериалов.

Так как медь является одним из наиболее сильных антисептиков для бактерий, разрушающих целлюлозу, она должна была войти необходимой составной частью в любой испытываемый закрепитель.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА МЕДИ, ПРИСОЕДИНЯЮЩЕЙСЯ К ОДНОЙ МОЛЕКУЛЕ ТАНИНА

Работами лабораторий Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии и Научно-исследовательского текстильного института установлено, что присутствие хромпика в закрепительном растворе увеличивает количество меди, закрепляющейся на целлюлозных волокнах, по сравнению с тем, которое закрепляется из растворов, содержащих одну серноокислую медь.

Наши опыты показали, что медь в достаточно больших количествах (0,6% к весу сетематериалов и более при нормальной влажности) закрепляется на целлюлозном волокне и в отсутствии хромат-ионов в закрепительном растворе, например, в растворе уксуснокислой меди. С этой целью проведены различные реакции образования таната меди в кислой и нейтральной среде.

Для опытов было взято 6 навесок чистого медицинского танина (80%-ного) по 0,6 г. Каждую навеску растворяли в 50 мл кипящей воды. Затем из различных исходных материалов готовили (также в 50 мл воды) в большей или меньшей степени кислые или нейтральные растворы медных солей:

№ 1 . . . 0,72 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ 2 . . . 0,72 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,53 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

№ 3 . . . 0,72 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,3 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

№ 4 . . . 1,00 г $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

№ 5 . . . 1,00 г $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 0,62 \text{ г } \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

№ 6 . . . 1,00 г $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 1,1 \text{ г } \text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

Соли меди брали по 0,004 грамм-молекулы, уксуснокислые аммоний и натрий по $2 \times 0,004$ грамм-молекулы, как это и соответствует уравнениям реакций обменного разложения.

В кипящий раствор танина приливали один из перечисленных растворов медной соли, хорошо перемешивали и оставляли стоять до охлаждения.

Во всех колбах, кроме № 4, были получены большие осадки, которые отфильтровывали и промывали теплой (50°) водой. Промывную воду присоединяли к фильтрату и в полученной жидкости определяли содержание меди электролитическим методом. Полученные результаты

приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество меди, осажденной танином, в зависимости от состава раствора медной соли (в г)

Номер раствора	Содержание металлической меди в фильтрате	Содержание меди в растворе в пересчете на металлическую	Осаждено танином металлической меди (по разности)
1	0,0286	0,240	0,211
2	0,0460	0,240	0,191
3	0,0340	0,240	0,206
4	0,2000	0,240	0,040
5	0,0450	0,240	0,193
6	0,0320	0,240	0,208

Из данных табл. 1 видно, что, когда были взяты нейтральные растворы (№ 1, 3 и 6), количество осажденной меди оказалось достаточно большим и колебалось от 0,206 до 0,211 г, в тех же случаях, когда растворы были заведомо слабнокислыми (опыты № 2, 4 и 5), меди осаждалось значительно меньше.

Таким образом, можно принять, что в случае нейтральной реакции расходует-

ся в среднем 0,2 г металлической меди на 0,5 г танина (0,600 г — 80% -ного танина¹⁾).

Рассмотрим теперь, сколько же атомов меди приходится на одну молекулу танина.

Примем молекулярный вес танина (α-пентадигаллоил глюкозы) равным 1580.

Составим пропорцию:

0,5 г танина соответствуют 0,2 г металлической меди

x г " " 63 г " " (то есть один грамм-атом).

Отсюда находим, что

$$x = \frac{63 \cdot 0,5}{0,2} = 157,5 \text{ г танина.}$$

Следовательно, на одну молекулу танина приходится (максимум) около

$$\frac{1580}{157,5} \sim 10 \text{ г-атомов меди.}$$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЗАКИСИ МЕДИ

Предварительные опыты показали, что получение коллоидной закиси меди из сернокислой меди нецелесообразно, так как во всех тех случаях, когда полученные осадки закиси меди аморфны, они трудно промываются. Не промытая от серной кислоты закись меди будет так же разрушать целлюлозу, как и сернокислая медь.

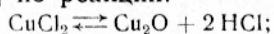
Приготавливать коллоидную закись меди из уксуснокислой меди невыгодно ввиду ее дороговизны. Поэтому мы приготавливали мелкокристаллическую закись меди.

¹ К сожалению, танин, который приходится применять, представляет не химически чистое вещество, а сложный конгломерат близких по строению веществ.

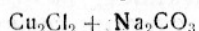
Мы имеем в танине различные изомерные формы. Неизвестно также, содержал ли танин точно 10 молекул галловой кислоты или может быть на одну-две молекулы меньше и, следовательно, входит ли эта галловая кислота в состав молекулы во всех случаях, как дигалловая.

Проверены следующие известные способы приготовления закиси меди:

а) гидролитический [2] по реакции:



б) термический, основанный на прокаливании смеси:



в муфельной печи;

в) химическое восстановление: глюкозой, гидросиламином, гидросульфитом, танидами [1];

г) электрохимический [4].

Гидролитический способ получения закиси меди оказался невыгодным ввиду большого расхода однохлористой меди, а также воды и пара. Термический способ тоже непригоден, так как получающаяся в этом случае закись меди крупнокристаллическая и неэффективна как антисептик.

Методы химического восстановления оказались также непригодны главным образом из-за дороговизны перечисленных восстановителей. Более дешевые органические восстановители, например декстрин, пеньковый и льняной отвар, малотанидные дубильные экстракты, сульфит-целлюлозный экстракт), не дали хорошего выхода закиси меди по отношению к количеству затраченной серноокислой меди.

Ввиду этого нами был разработан метод получения закиси меди на основе реакции восстановления медного купороса сернистокислым натрием.

Для приготовления 1 кг закиси меди (Cu_2O) берется:

3,6 кг серноокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и

3,6 кг сернистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Отвешенное количество серноокислой меди растворяют в 12—14 л горячей воды в эмалированном или деревянном сосуде с медным паровым змеевиком.

После того, как растворение закончено, в раствор, имеющий температуру 75—80°, при частом помешивании засыпают небольшими порциями отвешенное количество сульфита, который быстро растворяется. Сразу же образуется рыхлый осадок серноокислой закиси меди (Cu_2SO_4), который в результате гидролиза начинает быстро принимать желтую окраску, что указывает на образование гидрата закиси меди ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2$). При повышении температуры до 80° желтый осадок теряет воду и постепенно превращается в безводную красную закись меди (Cu_2O).

Раствор нагревают до кипения, не прекращая перемешивания, и дают отстояться несколько минут.

Ввиду того, что сернистокислый натрий часто бывает загрязнен различными примесями (до 5%) и что при хранении на воздухе он окисляется и переходит постепенно в сульфат натрия, теоретически взятого его количества может не хватить до полного превращения всего имеющегося медного купороса в закись меди. Поэтому в отдельной колбе проверяют полноту выделения Cu_2O посредством добавления кристаллов сульфита к прозрачному отстою.

После окончания осаждения маточный раствор полностью сливают из чана при помощи сифона. Полученный осадок закиси меди трижды промывают горячей водой, тщательно перемешивая мешалкой. После этого осадок вынимают совком из сосуда в сковородки или фарфоровые чашки и высушивают при температуре не выше 100°, так как при более высокой температуре происходит частичное окисление закиси меди в окись.

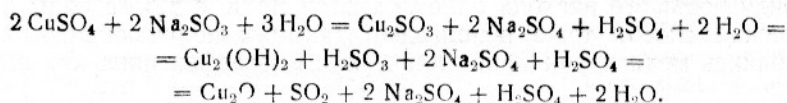
Правильно высушенный осадок содержит не более 3—4% гигроскопической влаги и представляет собой сухой порошок карминово-красного цвета (удельный вес 6,11), состоящий из мелких кристаллов кубической формы с величиной частиц 10^{-3} мм.

Если препарат закиси меди имеет желтую или оранжевую окраску, это указывает на присутствие гидратов закиси меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ и $4\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Мокрая промытая закись меди легко гидратируется и окисляется при хранении на воздухе тонким слоем, поэтому хранили ее высушенной. Непромытая закись меди (со следами серной кислоты) на воздухе не окисляется.

При выходе Cu_2O 90—95% от теоретического мы расходуем на две грамм-молекулы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2,0—2,5 грамм-молекулы $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Следовательно, в окончательном виде реакцию образования закиси меди можно написать так:

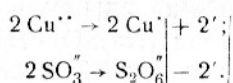


Ввиду того, что имеется некоторый перерасход сульфита натрия (0,5 грамм-молекулы) возникает сомнение в том, что реакция идет только по этому направлению:

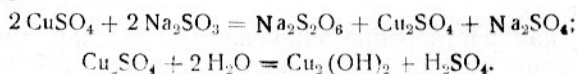
Способен ли ион меди — Cu^{II} — полностью окислить S^{IV} до S^{VI} ?

В тех случаях, когда это бывает невозможно, окисление может продолжаться до образования, например, солей дитионовой кислоты — $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

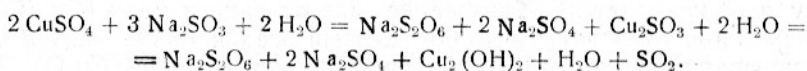
Напишем уравнение реакции для этого случая:



Тогда имеем



Для нейтрализации выделившейся H_2SO_4 надо добавить еще одну молекулу Na_2SO_3 , тогда суммарно реакция может быть написана так:



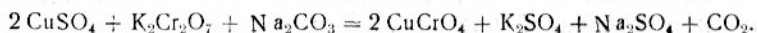
Весьма возможно, что реакция образования закиси меди идет частично также и по этому направлению.

Кроме обычного сульфита натрия, для приготовления закиси меди пригодны также отбросы сульфита различных химических производств, например, натр-сульфит — отброс фенольных заводов, а также и кислые сульфиты натрия или калия (NaHSO_3).

В этом последнем случае при применении их необходимо добавлять едкий натр или соду до полной нейтрализации избыточной кислоты. Избыток кислоты мешает выделению закиси меди, так как она растворяется в серной кислоте с образованием Cu_2SO_4 . Избыток щелочи опасен, так как способствует обратному окислению гидрата закиси меди в гидрат окиси, а также затрудняет дегидратацию.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ХРОМАТА МЕДИ (CuCrO_4)

Хромат меди (CuCrO_4) готовили, сливая растворы сернокислой меди, двуххромовокислого калия и углекислого натрия, по следующей реакции:



Для приготовления 1 кг хромата меди было взято:

1,7 кг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

1,0 кг $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

0,35 кг Na_2CO_3 (безводного).

Отвешенное количество сернокислой меди и двуххромовокислого калия растворяли в 10 л воды в эмалированном или деревянном сосуде с медным паровым змеевиком и мешалкой.

После того, как растворение закончено, в раствор, имеющий температуру 75—90°, добавлено при частом помешивании небольшими порциями отвешенное количество соды. Выпавший рыхлый осадок желто-коричневого цвета быстро свертывается и плотным слоем оседает на дно сосуда.

Раствору дают отстояться 5—10 мин. и затем проверяют полноту осаждения хромата меди в отдельной пробе, добавляя раствор соды к горячему (не ниже 75°) прозрачному отстою.

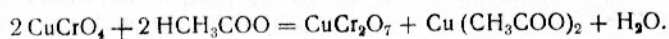
По окончании осаждения маточный раствор сливают из чана при помощи сифона. После этого осадок трижды промывают в том же сосуде холодной водой, перемешивая его каждый раз в течение 10—15 мин. Затем осадок хромата меди высушивают (на сковородке или в фарфоровой чашке) при температуре не выше 100°.

При приготовлении закрепительных растворов мы брали по 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 кг сетематериалов.

В соответствии с вышеприведенной формулой из 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теоретически можно получить 36 г хромата меди.

Отвешенное по расчету количество хромата меди растворяли в одном из нижеследующих растворителей: а) разбавленной уксусной кислоте, б) 20%-ном аммиаке или в) хромовой кислоте и затем разбавляли водой до требуемого объема.

а) Хромат меди растворяли в разбавленной уксусной кислоте при температуре 50—60°. Расход уксусной кислоты рассчитывали по реакции:



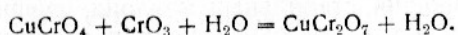
В действительности расход превышает теоретический на 10—20%.

Этот закрепительный раствор можно применять как для дубового, так и для елового экстрактов.

б) Хромат меди растворяли в 20%-ном аммиаке при комнатной температуре. Полученный раствор разбавляли водой до требуемого объема.

Этот закрепительный раствор более пригоден для дубового экстракта; для елового он неудобен, так как при избытке аммиака закрепление происходит плохо.

в) Хромат меди растворяли в хромовой кислоте при температуре 50—60°. Расход хромовой кислоты рассчитывали по реакции:



Хромовый ангидрид предварительно проверяли на содержание в нем серной кислоты. При обнаружении ее осаждают уксуснокислым барием общепринятым способом.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕДНОТАНИДНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Консервирование сетематериалов меднохромотанидными соединениями всегда производят в двух ваннах. Сначала сетематериалы пропитывают в дубильном растворе в одной ванне и затем закрепляют солями

меди и хромпика в другой. Одновременная пропитка двумя антисептиками — медью и танидами в одной ванне никогда не удавалась, так как соли меди в нейтральной среде дают осадки с танидами всех известных дубильных экстрактов, в том числе с танидами дубового и елового экстрактов. Аналогичным образом ведут себя и соли хрома.

Рецепты по консервированию меднохромотанидными соединениями в одной ванне предлагались авторами неоднократно. Так, Линдеман предложил обрабатывать сетематериалы одновременно танидами и сернокислой медью. Этот способ, проверенный в 1939 г. в различных вариантах во ВНИРО Л. А. Киселевым, не дал положительных результатов, ввиду образования в самой ванне больших осадков таната меди.

Фирма Дюбоск выпустила брошюру, в которой излагается способ консервирования в одной ванне. При проверке этого способа профессор М. М. Чиликин и Р. В. Штраусберг [5] пришли к выводу, что указанная в брошюре рецептура не воспроизводится. Обильное выделение осадков таната меди мешало проникновению консервантов в глубь волокон.

Пропитка в одной ванне ускоряет процесс консервирования, но она будет эффективной только в том случае, если в самом процессе химической сработки сетематериалов с начала и до конца не будет каких-либо осложняющих моментов.

Таким осложняющим моментом является промывка после консервирования, занимающая очень много времени.

Избавиться от промывок можно только в том случае, если рецепт консервирующей жидкости не будет содержать ионов серной кислоты.

Изучение растворимости солей меди в различных дубильных экстрактах показало, что почти все простые соли меди при нейтральной реакции сразу или с течением времени и при нагревании дают осадки с растворами дубильных экстрактов. Растворы комплексных солей меди, прилитые к растворам различных дубильных экстрактов, ведут себя различно в зависимости от принадлежности танидов данного экстракта к тому или другому классу. Так, с раствором дубового экстракта или других экстрактов пирогалловой группы они дают нерастворимые осадки, а с раствором елового экстракта и других пирокатехиновой группы они осадков не образуют.

Аммиачные растворы окиси и закиси меди не дают никакого осадка с раствором елового экстракта. Осадков не дают также аммиачные растворы и таких солей меди, как, например, борат меди, фосфат меди, силикат и даже хромат меди, что представляет значительный интерес, так как эти соли не содержат анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} и др.), разрушительно действующих на хлопок. Такие же результаты получены и с другими экстрактами пирокатехинового класса, например, с ивовым и с импортным катеху.

Мы смогли приготовить коллоидные аммиачные растворы хромата меди в еловом экстракте без опасения вызвать образование осадка. Чтобы получить хороший стабильный коллоид, лучше приливать аммиачный раствор соли меди или окиси меди к еловому экстракту, но не наоборот.

Полученные таким образом коллоидные растворы комплексных аммиачных солей меди или окиси меди в еловом экстракте могут сохраняться в течение нескольких месяцев. Их можно разбавлять водой в любой пропорции и концентрировать кипячением при обычном давлении. Эти коллоидные растворы можно также сушить и затем вновь растворять в теплой воде по мере надобности в них. Так, например, высушенная паста купроборатаммонийтаната хранилась год и затем была растворена в воде. Растворение получилось полное, без каких-либо затруднений.

Консервирование (пропитку) в аммиачных растворах купротаната следует проводить при температуре $90^{\circ} \pm 3^{\circ}$ в течение часа, что вполне достаточно (см. табл. 2) для закрепления требуемого количества меди на сетематериалах¹.

КОНСЕРВИРОВАНИЕ СЕТЕМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ ИХ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ ГНИЕНИЯ

Консервирование сетематериалов дублением с закрепителями, не содержащими в своем составе сульфат-ионов, проводилось с целью выявления среди них таких, закрепление которыми придает консервированным образцам наибольшую стойкость против гниения.

Сравнивались следующие закрепители:

1. Хромат меди: а) уксуснокислый и б) аммиачный растворы.
2. Бихромат меди.
3. Уксуснокислая медь.
4. Закрепитель ВНИРО.
5. Закись меди (консервирование в одной ванне).
6. Тесталин (препарат фирмы I. E. Devrient) (консервирование в одной ванне).

7. Медноаммонийный танат (консервирование в одной ванне).

Закрепители органического происхождения — концентраты ДЦУ (дициандиамид уксуснокислый) и МФ (мочевино-формальдегидный) не испытывались, так как они были проверены в 1947 г. в промысловых условиях в устье р. Дона и на Северном Каспии. Тогда было установлено, что: 1) дубленые образцы сетематериалов, закрепленные растворами концентратов ДЦУ и МФ, сгнивают значительно быстрее, чем образцы, закрепленные меднохромовым закрепителем ВНИРО и 2) ДЦУ и МФ хорошо предохраняют сетематериалы от гниения только при комбинированной пропитке, будучи нанесены по меднохромотанидным соединениям. Однако жесткость сетематериалов, консервированных этим способом, увеличивается.

Для приготовления консервированных образцов брали хлопчатобумажную неотваренную сеть из нитки № 34/6 с ячейей 12 мм. По каждому из описанных ниже рецептов готовили 100 г консервированной сети, из которых 75 г предназначали для испытания в водоеме и 25 г оставляли для контрольного определения прочности консервированных сетей.

Примененный для консервирования еловый экстракт имел танидность — 33%, а дубовый — 54%; определение проводилось по методу кожного порошка.

При консервировании в двух ваннах дубление всех образцов проводили одинаково: навеску сети опускали в нагретый до кипения дубильный раствор и выдерживали в нем в течение 1 часа при температуре $95^{\circ} \pm 3^{\circ}$ и модуле ванны 1 : 8. Затем отжатые до 100% остаточной влажности и остывшие сети опускали в закрепительную ванну с температурой $70^{\circ} \pm 5^{\circ}$ и выдерживали в ней при модуле ванны 1 : 6 и температуре $63^{\circ} \pm 3^{\circ}$ 1 час. После этого сети отжимали до 100%-ной остаточной влажности и без промывки высушивали.

В том случае, когда закрепление проводилось сульфатным ($2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) закрепителем, сетематериалы перед сушкой тщательно промывали.

Каждый образец сети содержит столько меди, сколько могло закрепиться по любому из описанных способов консервирования.

Ввиду опасений, что закрепитель уксуснокислая медь (см. образцы № 1—7, табл. 2) не дает купротаната, хорошо противостоящего вымы-

¹ Консервирующую ванну можно использовать многократно, подливая в нее консервирующую жидкость первоначальной концентрации.

Перечень консервированных образцов

Номер образца	Название дубильного экстракта	Количество экстракта на 100 г сети	Состав закрепительного раствора	Количество соли в г на 100 г сети
Закрепитель — уксуснокислая медь				
1	Контрольный (неконсервированный) образец			
2 } 3 } 4 }	Еловый	36	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$	3,6 7,2 14,4
5 } 6 } 7 }	Дубовый	20	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$	3,6 7,2 14,4
Закрепитель — хромат меди				
8	Еловый	36	$\text{CuCrO}_4(\text{CH}_3\text{COOH})$	5,45
9 } 10 }	Дубовый	20	$\text{CuCrO}_4(\text{CH}_3\text{COOH})$ $\text{CuCrO}_4(\text{NH}_4\text{OH})$	5,45
11	Еловый	36	CuCrO_4	5,45
12	Дубовый	20	CrO_3 CuCrO_4	2,7 5,45
13	Контрольный (неконсервированный) образец		CrO_3	2,7
Закрепитель ВНИРО				
14 } 15 } 16 }	Еловый	36	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5,0 3,0 7,5 4,5 10,0 6,0
17 } 18 }	Дубовый	20	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5,0 3,0 10,0 6,0
19	Контрольный (неконсервированный) образец			
20 } 21 } 22 }	Еловый	36	Cu_2O Cu_2O Cu_2O	1,5 3,0 4,5
23 } 24 } 25 }	Еловый	36	Тесталин	2,0 4,0 6,0
26	Контрольный (неконсервированный) образец			

Номер образца	Название дубильного экстракта	Количество экстракта на 100 г сети	Состав закрепительного раствора	Количество соли в г на 100 г сети
27	Еловый	36	CuCrO_4 $\text{NH}_4\text{OH} - 20\%$	9,0 До растворения
28	Еловый	36	Борат меди $\text{NH}_4\text{OH} - 20\%$	10,0 До растворения
29			Cu_2O $\text{NH}_4\text{OH} - 20\%$	3,5 До растворения
30		36	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{NH}_4\text{OH} - 20\%$	4,5 До растворения
31	Контрольный (неконсервированный) образец			

ванию, в опытах № 4 и 7 была увеличена концентрация закрепительной ванны до 144 г на 1 кг сетематериалов. Таким образом, количество закрепленной меди было доведено до 1,75% к весу сети и в этом отношении данный способ консервирования приравнивается по количеству расходуемой меди к способу консервирования тесталином.

Закрепители — хромат меди (раствор уксуснокислый и аммиачный), бихромат меди и закрепитель ВНИРО испытывались при одинаковом содержании меди на сетях, что объясняется применением закрепительных ванн с одинаковыми молярными концентрациями.

Одновременная обработка образцов сетей в растворе дубильного экстракта совместно с солью меди, то есть в одной ванне, проводилась при модуле ванны 1 : 8 в течение 1 часа при температуре $92^\circ \pm 2^\circ$. Двукратная обработка с промежуточной сушкой консервированных сетей в фабричных условиях все равно не могла бы быть применена из-за большого расхода пара на сушку.

Вынутые из пропиточной ванны сети отжимали до 100%-ной остаточной влажности и высушивали без предварительной промывки (табл. 2).

ИСПЫТАНИЕ КОНСЕРВИРОВАННЫХ СЕТЕМАТЕРИАЛОВ

Испытания на устойчивость сетематериалов против гниения велись в Акуловском озере канала имени Москвы. Для испытания были смонтированы три выемки. Для каждой выемки было взято по одному отрезку сети весом 25 г от всех консервированных образцов. Образцы сетей прикрепляли к веревке из сизальской пеньки дублено-смоленной ниткой с интервалами один от другого 10—12 см.

Выемки были выставлены в воду на глубине 5—10 м и укреплены на длинной медной проволоке диаметром 3—4 мм, протянутой через залив от одного берега до противоположного. Выемки были оснащены поплавками с таким расчетом, чтобы расстояние от верхней подборы до поверхности воды было 1 м. Расстояние от нижних концов образцов до дна было также не менее 1,5—2 м. Расстояние выемок от берега 10 м.

Выемки были выставлены в воду все одновременно, 2 мая. Первая выемка была вынута 1 июня, вторая — 1 июля, третья — 1 августа.

Все выемки после изъятия их из воды тщательно промывали, маркировали и высушивали. Прочность сетематериалов испытывали в воздушно-сухом состоянии на динамометре в лаборатории ВНИРО. На каждом образце было сделано 20 разрывов. В табл. 3 и 4 приведена средняя прочности ячеи в кг.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЗАКРЕПИТЕЛЕЙ

Для того, чтобы дать оценку тому или другому составу закрепителя, необходимо учесть всю сумму свойств каждого из них.

Рассмотрим отдельные закрепители с точки зрения соответствия их предъявляемым требованиям, а именно: а) количества закрепленной на сетях меди; б) стойкости против гниения консервированных сетей; в) длительности промывки консервированных сетей.

Количество закрепленной меди имеет большое значение для характеристики закрепителя. Необходимая по инструкции ВНИРО 1948 г. норма 0,6% меди к весу сетематериалов обеспечивается всеми примененными в данной работе закрепителями.

Наибольшее количество меди, которое легко можно получить при работе с сульфатным закрепителем состава $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при однократном дублировании и закреплении равно 1,2% (табл. 3). Достаточно большие количества меди содержат также сетематериалы, обработанные закисью меди, тесталином и коллоидными растворами медноаммонийного таната.

Однако наибольший процент меди — 1,75% при однократном дублировании — закреплении получается при консервировании с закрепителем уксуснокислой медью, что можно объяснить нейтральностью закрепительного раствора (табл. 3).

Необходимо отметить, что консервирование в производственных условиях с применением порошков закиси меди или тесталина затруднительно ввиду большого удельного веса закиси меди, так как в кипящем растворе дубильного экстракта они быстро оседают на дно. Загрузка сетематериалов должна производиться в хорошо размешанный раствор и продолжаться не более 1—3 минут.

При большом количестве сетей нельзя заливать в дубильный раствор сразу весь тесталин, надо приливать его отдельными порциями во время загрузки сетей (между ними) и размешиванием добиваться равномерного распределения тесталина.

Сушить сети необходимо медленно (окисление танидов), так как фиксирование меди происходит во влажном состоянии и идет медленно, причем с другими дубильными экстрактами (например, еловым или дубовым) хуже, чем с катеху.

В общем следует отметить, что непроизводительный расход закиси меди при работе с ее препаратами очень велик вследствие большого количества (до 50%) закиси меди, остающейся в осадке на дне сосуда.

В пределах СССР известны растения (например, *Acacia dealbata*, растущая в Грузии), экстракты которых отличаются значительной способностью к окислению кислородом воздуха, однако распространенность этого вида растений незначительна.

Стойкость сетематериалов против гниения. Испытания в водоеме показали, что с увеличением количества меди стойкость сетей против бактерий, разрушающих целлюлозу повышается. Так, образцы сетей № 15, 16 и 18 с содержанием меди соответственно 0,83; 1,02 и 1,10 (закрепитель состава $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) показали большую противогнилостную стойкость, чем образцы № 14 и 17 с содержанием меди — 0,5 и 0,6% (табл. 3).

Стойкость против гниения сильно зависит от количества меди, закрепленной на сетематериалах, но, как показывают испытания, эта за-

Таблица 3

Изменение прочности сетематериалов (при испытании их в водоеме)

Номер образца	Способ консервирования		Содержание меди после консервирования в % к весу сети	Прочность сетей после консервирования в кг	Прочность сетей после пребывания в воде						
	название дубильного экстракта, использованного для обработки сети	количество закрепителя			выемка № 1 (1 месяц)		выемка № 2 (2 месяца)		выемка № 3 (3 месяца)		
		в 2-мол			в 2-экв	в кг	в %	в кг	в %	в кг	в %

Консервирование в двух ваннах

Закрепитель — уксуснокислая медь $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1	Контроль (сеть неконсервированная)	—	—	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	Еловый	0,2	—	0,55	4,8	4,36	87,2	2,83	56,6	0,50	10,0
3		0,4	—	1,00	4,8	4,66	93,3	4,20	84,0	0,75	15,0
4		0,8	—	1,35	4,8	4,46	89,2	4,34	86,1	0,75	15,0
5	Дубовый	0,2	—	0,60	4,8	3,60	72,0	2,52	50,4	0,50	10,0
6		0,4	—	1,28	4,8	4,60	92,0	2,78	55,6	0,75	15,0
7		0,8	—	1,75	4,8	4,56	91,2	3,10	62,0	0,75	15,0

Закрепитель — хромат меди (CuCrO_4), растворенный в CH_3COOH

8	Еловый	0,3	—	0,84	5,0	4,94	98,8	4,75	95,0	4,35	87,0
9	Дубовый	0,3	—	0,85	4,8	4,62	92,4	4,52	90,4	4,37	87,4

Закрепитель — хромат меди (CuCrO_4) растворенный в аммиаке

10	Дубовый	0,3	—	0,76	4,8	4,30	86,0	3,70	74,0	2,20	44,0
----	---------	-----	---	------	-----	------	------	------	------	------	------

Закрепитель — бихромат меди (CuCr_2O_7)

11	Еловый	0,3	—	0,78	4,8	4,50	90,0	4,40	88,0	3,26	65,2
12	Дубовый	0,3	—	0,80	4,8	4,40	88,0	4,20	84,0	3,34	66,8
13	Контроль (сеть неконсервированная)	—	—	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Закрепитель ($\text{ВНИРО } 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

14	Еловый	0,2	—	0,50	4,8	3,96	79,2	3,18	63,6	2,35	47,0
15		0,3	—	0,83	4,8	4,28	85,6	4,42	83,4	3,26	65,2
16		0,4	—	1,02	5,0	5,00	100,0	4,70	94,0	4,16	83,2
17	Дубовый	0,2	—	0,62	4,8	4,00	80,0	3,34	66,8	2,60	52,0
18		0,4	—	1,10	5,0	5,00	100,0	8,80	96,0	4,24	84,8

висимость не является прямой. Стойкость сетематериалов зависит и от качества закрепления меди. Так, например, образцы № 3 и 6, полученные при расходе меди 0,4 грамм-молекулы на 1 кг сетематериалов, консервированные с закрепителем уксуснокислой медью, после трех месяцев непрерывного пребывания в водоеме показали 15% остаточной прочности на разрыв при испытании на динамометре, а образцы № 16 и 18, консервированные с применением сульфатного закрепителя ($2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и также при расходе 0,4 грамм-молекулы меди на 1 кг сетей, показали соответственно 83,2 и 84,8% остаточной прочности (табл. 3).

Даже при содержании меди 1,35 и 1,75% образцы, консервированные с уксуснокислой медью, после трех месяцев непрерывного пребывания в водоеме имеют остаточную прочность всего 15% (образцы № 4 и 7).

Очень близкие данные по прочности к данным, полученным при применении сульфатного закрепителя при сравнительно небольших и равных расходах сернокислой меди на 1 кг сетей, показали образцы, консервированные закреплением растворами хромата меди. Так, например, образцы № 8 и 9 (хроматный закрепитель в уксусной кислоте) через три месяца непрерывного стояния в водоеме имели остаточную прочность 87,0 и 87,4%, образцы № 11 и 12 (хроматный закрепитель в хромовой кислоте) также после трех месяцев непрерывного пребывания в водоеме имеют 65,2 и 66,8% остаточной прочности, а образец № 15 (сульфатный закрепитель $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) также после трехмесячного нахождения в воде имел 65,2% остаточной прочности.

Консервирование в одной ванне с применением закиси меди и теста-лина дало более низкие показатели остаточной прочности, причем почти одинаковые (см. табл. 4, образцы № 20—22 и № 23—25).

Таблица 4

Таблица 4

Номер образца	Способ закрепления			Содержание меди после консервирования в % к весу сети	Прочность сетей после консервирования в кг	Прочность сетей после пребывания в воде						
	название дубильного экстракта, использованного для обработки сети	количество закрепителя				выемка № 1 (1 месяц)		выемка № 2 (2 месяца)		выемка № 3 (3 месяца)		
		в 2-мол	в 2-9кг			в кг	в %	в кг	в %	в кг	в %	
Консервирование в одной ванне												
19	Контроль (сеть неконсервированная)	—	—	0,0	5,2	0,50	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Суспензия закиси меди в еловом экстракте												
20	Еловый	—	0,2	0,40	4,8	4,12	82,4	2,43	48,6	2,14	42,8	
21		—	0,42	0,70	4,8	4,12	82,4	2,84	56,8	2,30	46,0	
22		—	0,6	1,00	4,8	4,40	88,0	3,62	72,4	2,27	45,4	
Суспензия тесталина в еловом экстракте												
23	Еловый	—	0,2	0,50	4,8	4,08	81,6	3,22	64,4	2,10	42,0	
24		—	0,4	0,80	4,8	4,42	88,4	3,60	72,0	2,20	44,0	
25		—	0,6	1,00	4,8	4,87	97,4	4,26	85,2	2,43	48,6	
26	Контроль (сеть неконсервированная)	—	—	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Коллоидные растворы таната меди												
27	Еловый	0,5 CuCrO_4	—	0,55	4,8	3,52	70,4	1,36	27,2	0,0	0,0	
28		0,6 бората меди	—	0,62	4,8	3,30	66,0	0,99	19,8	0,0	0,0	
29		—	0,5 Cu_2O	—	0,55	4,8	3,20	64,0	0,50	10,0	0,0	0,0
30		0,5 $\text{Cu}(\text{OH})_2$	—	0,55	4,8	2,52	50,4	0,50	10,0	0,0	0,0	
31	Контроль (сеть неконсервированная)	—	—	0,0	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

Примечание. В табл. 3 и 4 остаточная прочность дана в процентах к неотваренной хлопчатобумажной сети (контроль) с прочностью, равной 5 кг.

Расход медных соединений везде указан из расчета на 1 кг сети.

Как видно из табл. 4, консервирование суспензиями закиси меди в еловом экстракте по результатам противогнилостной стойкости образцов сетей значительно уступает консервированию в еловом экстракте, но с применением хромат-иона в закрепителе. Это объясняется легким смыыванием грубодисперсного порошка закиси меди, а также, повидимому, и тем, что меднохромотанидный комплекс прочнее держится на целлюлозе, чем танат меди. Можно предполагать, что в промышленных условиях, если не будет произведена дополнительная осмолка, вымывание будет еще значительнее.

Консервирование коллоидными аммиачными растворами солей и окисей меди в еловом экстракте дало наихудшие результаты (см. образцы № 27—30). Остаточная прочность этих образцов уже после двух месяцев непрерывного пребывания в водоеме снизилась до 27,2% и более, хотя первоначальное содержание меди в консервированных образцах было достаточно высоким (от 0,55 до 0,62%). Объяснить это следует только быстрым вымыванием таната меди.

В этом случае необходима дополнительная обработка консервированных сетематериалов смолами.

Длительность промывок. При консервировании с применением сульфатного закрепителя состава $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ требуется тщательная промывка сетематериалов, которая необходима для удаления как серной кислоты, прочно сорбирующейся целлюлозой, так и ее солей.

Сернокислые соли в присутствии какой-либо органической кислоты способны выделять свободную H_2SO_4 . При высушивании следы H_2SO_4 способны разрушать сетематериалы, так как концентрация кислоты при этом повышается и она гидролизует целлюлозу. В особенности неприятен в этом отношении основной сернокислый хром — $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Можно полагать, что при 30-минутном режиме консервирования (продолжительность процесса дубления 30 мин. и процесса закрепления 30 мин.) при применении сульфатного закрепителя достаточно будет 1 часа на промывку, то есть вести промывку в двух ваннах по 30 мин. в каждой.

В настоящее время промывка в циркуляционных аппаратах длится около четырех часов. Однако в аппарате с движущимся жгутом сетематериалов и с периодическими его отжимами (например, в самоходной красильной барке) промывку можно будет сократить до 1 часа (30 мин. в проточной воде и столько же в содовом растворе) и, таким образом, организовать непрерывный поточный процесс консервирования.

Нейтрализация кислот в процессе промывки необходима, так как сетематериалы выходят из закрепительной ванны кислыми (CuSO_4 ; NaHSO_4 ; $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$).

Переход на еще более быстрый режим консервирования возможен только при применении несulfатных закрепителей.

ВЫВОДЫ

1. При испытании в водоеме наибольшую противогнилостную стойкость показали образцы сетей, консервированные в двух ваннах с применением закрепительных растворов, содержащих хромат-ион.

2. Стойкость консервированных сетематериалов против гниения повышается по мере увеличения в них содержания меди при использовании любого из опробованных закрепительных растворов, содержащих хромат-ион.

3. Сетематериалы, консервированные в одной ванне с применением закиси меди, а также тесталина, оказались недостаточно стойкими против гниения, несмотря на значительный расход меди при консервировании.

4. Сетематериалы, консервированные в одной ванне коллоидными медноаммонийнитридными растворами, обладали также слабой противогнилостной стойкостью.

5. Консервирование в одной ванне может оказаться пригодным при условии последующего применения естественных или синтетических смол (осмолка).

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карякин Ю. В., Химические реактивы, Госхимиздат, 1947.
2. Менделеев Д. И., Основы химии, Госхимиздат, 1947.
3. Симикин П. А., К исследованию процесса защиты хлопчатобумажных тканей, Труды ЦНИИХБИ, под ред. Копьева, Гослегпроиздат, 1950.
4. Федоров Н. П. и Кикульская Р. Н., «Журнал химической промышленности», т. XV, № 1, 1938.
5. Чиликин М. М. и Штраусберг Р. В., Фабричные опыты консервирования нитки, Бюллетень НИТИ, № 2, 1932.
6. Horsfall I. G., Fungicides and their action, 1945.