

**Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессиональ-
ного образования
«Казанский государственный технологический университет»**

В.В. Михеев, М.М. Миронов, В.Х. Абдуллина

ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И КРАШЕНИЯ

Учебное пособие

**Казань
КГТУ
2009**

УДК 675 (075)

ББК М69

Химия красителей и крашения: учебное пособие / В.В.Михеев [и др.]. – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 81 с.

ISBN 5-7882-0053-9.

Изложена теория цветности органических соединений, основы крашения. Строение, свойства, получение и применение основных классов органических красителей.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 260904 – «Технология кожи и меха».

Подготовлено на кафедре Плазмохимической и нанотехнологии высокомолекулярных материалов КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: директор ООО «Кожевник»
канд. тех. наук Фахрутдинова Г.Р.,
нач. ЦХЛ ОАО «Мелита» Парсанов А.С.

ISBN 5-7882-0053-9

© В.В. Михеев, 2009 г.

© М.М. Миронов, 2009 г.

© В.Х. Абдуллина, 2009 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Химия красителей и крашение» преподается в Казанском государственном технологическом университете по решению Ученого Совета университета по учебному плану специальности «Технология кожи и меха» –260904.

Сведения полученные учащимися при освоении дисциплины помогают углубленному изучению технологии кожевенного и мехового производства, помогают осмысленному и грамотному выбору красителей, организации процесса крашения как основной составляющей в качества конечной продукции.

В плане преподавания дисциплины уделено внимание не только номенклатуре, химии и взаимодействию красителей с белковыми структурами, а также физическим основам световосприятия, основным сведениям из теории строения молекулы красителя, их синтеза. Приводятся информационные сведения о красителях для окрашивания отличных от белковых систем.

Часть вопросов по дисциплине вынесена на междисциплинарный государственный экзамен по специальности.

Учебный план включает лекционные занятия и лабораторный практикум и заканчивается экзаменом. Преподавание осуществляется в шестом семестре

ВВЕДЕНИЕ

Красителями называются органические соединения, обладающие высокими красящими свойствами, т.е. способностью придавать другим материалам прочную и яркую окраску.

Применение веществ, способных придавать тот или иной цвет предметам, в том числе волокнам, тканям и др., известно с незапамятных времен. Вначале для этого использовались цветные глины, а также вещества, содержащиеся в различных частях растений и в организмах животных. Например, ремесленники окрашивали ткани в синий цвет, используя индиго, который добывали из листьев растения индигоферы, произрастающего в Индии и Индонезии. Красно-фиолетовый краситель пурпур добывали из улитки, обитающей в Средиземном море. Подобных красителей природного происхождения было известно довольно много, однако большая их часть давала неяркие окраски с неудовлетворительной прочностью.

Значительно более высокими свойствами обладают синтетические красители, производство которых началось с середины XIX века. Большой вклад в развитие химии и технологии красителей внесли российские ученые А.А. Воскресенский, Н.Н.Зимин, М.А.Ильинский, Н.Н. Ворожцов, А.Е. Порай-Кошиц и др. В настоящее время ассортимент производимых промышленностью органических красителей исчисляется сотнями марок.

Области применения органических красителей обширны и разнообразны. Основную часть (порядка 80%) всех производимых красителей потребляет легкая промышленность (текстильная, трикотажная, меховая, кожевенная и др.). Красители используют для окрашивания растительных, белковых, синтетических и волокнистых материалов в виде волокон, пряжи и тканей, а также меха, кожи, бумаги, пищевых продуктов, резины, пластмассы, дерева и т.д.

1. ТЕОРИЯ ЦВЕТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цвет красителей является следствием их взаимодействия со светом, в результате которого происходит поглощение части световых лучей определенной длины волны. Поэтому предметом теории цветности красителей является изучение процессов поглощения световых лучей в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

1.1 Физические основы цветности

Световой луч – это поток фотонов, т.е. отдельных порций (квантов) электромагнитной энергии E (кДж), величина которой выражается уравнением Планка:

$$E = \eta \cdot \nu,$$

где η – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с; ν – частота электромагнитных колебаний, с^{-1} .

Частота колебаний связана с длиной волны и скоростью света:

$$\nu = C/\lambda,$$

где λ – длина волны в нм ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$); C – скорость света, равная в вакууме $3 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 3 \cdot 10^{17} \text{ нм/с}$.

Глаз человека способен воспринимать лишь лучи с длиной волны от 400 до 760 нм, являющиеся видимой областью спектра. Они обладают энергией от $2,5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж. Свет с длиной волны менее 400 нм называют ультрафиолетовым, а с длиной волны более 760 нм – инфракрасным. Световые лучи с длиной волны менее 400 и более 760 нм не воспринимаются глазом человека.

При действии на зрительный аппарат смеси световых лучей с длинами волн от 400 до 760 нм возникает ощущение белого света. Раздельное действие световых лучей в узких интервалах длин волн производит ощущение окрашенного света, характер которого зависит от длин волн лучей. Ниже приведены границы

интервалов длин волн монохроматических световых лучей (так называемые спектральные цвета) и вызываемые этими лучами цветовые ощущения (дополнительные цвета), которые возникают в зрительном аппарате человека, если из белого луча вычитается (поглощается) какой-либо из спектральных цветов (таблица 1).

Таблица 1 – Интервалы длин волн монохроматических световых лучей

Длина волн, нм	Спектральный цвет (поглощенное излучение)	Дополнительный цвет (цвет тела)
400-435	Фиолетовый	Зелено-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий*	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый*	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Зеленовато - желтый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий*
605-730	Красный	Синевато-зеленый*
730-760	Пурпурный	Зеленый

*голубой.

Если, например, тело избирательно поглощает лучи с длиной волны 580-595 нм, которые при действии на глаз человека вызывали ощущение спектрального желтого цвета, то воздействие оставшихся лучей видимой части спектра с длинами волн от

400 до 580 нм и от 595 до 760 нм вызывают ощущение дополнительного синего цвета. Значит, дополнительный цвет является смешанным цветом, который образовался смешением всех непоглощенных цветовых лучей. Следовательно, причиной окраски (цвета) любого тела (в том числе и красителя) является избирательное поглощение им световых лучей с определенными длинами волны из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра.

Таким образом, при взаимодействии белого (солнечного) света с различными телами могут происходить следующие явления.

1. Все лучи видимой области полностью отражаются непрозрачной поверхностью или полностью проходят сквозь прозрачное тело. В этом случае непрозрачное тело нам кажется белым, а прозрачное – бесцветным.

2. Белый цвет полностью поглощается телом; тело кажется черным.

3. Все лучи видимой части спектра частично поглощаются телом, а частично отражаются им; тело имеет серый цвет.

4. Тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, остальные лучи отражаются или проходят сквозь тело. В таком случае тело представляется окрашенным и имеет цвет, дополнительный к поглощенному.

1.2. Основные признаки цвета

Все цвета делятся на ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белый, черный и их смеси (т.е. серые). Хроматические цвета включают все цветные (красный, желтый и т.д.)

Каждый хроматический цвет может быть охарактеризован тремя признаками: цветовым тоном, яркостью (светлотой) и насыщенностью (чистотой).

Цветовой тон определяется длиной волны монохроматического излучения. Цветовой тон обозначается словами: зеленый, желтый, красный и т.д. Однако цветовой тон одного и того же тела может восприниматься по-разному в зависимости от количества отражаемого им света (например, днем и в сумерках). Яркость (светлота) характеризует количество отраженного света. При разбавлении белым или серым цветом определенного цветового тона возникают различные его оттенки. Насыщенность (чистота) показывает содержание в цветовом тоне ахроматического цвета. Максимальную насыщенность имеют спектральные цвета.

Ахроматические цвета характеризуются лишь одним признаком яркостью (светлотой). Они не имеют ни цветового тона, ни насыщенности.

Путем смешения нескольких цветов, например красного, синего и желтого, можно получить широкую гамму новых цветов и оттенков.

1.3. Энергия возбужденных молекул

По современным представлениям, поглощение световых лучей в видимой и ультрафиолетовой областях спектра связано с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Возбуждение прочно связанных электронов внутренних электронных слоев атомов требует больших порций энергии. Чем дальше электрон расположен от ядра атома, тем меньшим квантом энергии он может возбуждаться.

Каждому виду молекул свойственны определенные значения (уровни) внутренней энергии. Переход от одного уровня к другому совершается скачкообразно путем поглощения такого кванта энергии, который переводит молекулу с одного присущего ей энергетического уровня на другой, т.е. молекула способна поглотить из светового потока только такие фотоны, энергия

которых соответствует разности характерных для данной молекулы уровней энергии.

Такое избирательное поглощение можно изобразить схематично:

$$K_p + \eta \cdot \nu = K_{p*},$$

где K_p – краситель, K_{p*} – краситель в возбужденном состоянии; η и ν указаны выше.

Разность энергий ΔE красителя в возбужденном E^* и нормальном E_0 , состояниях называется энергией возбуждения:

$$\Delta E = E^* - E_0 = \eta \cdot \nu.$$

Выше указано, что $\nu = C/\lambda$, следовательно, для одной молекулы:

$$\Delta E = \eta \cdot \nu / \lambda.$$

Чтобы перейти к молю вещества, нужно ввести число Авогадро N ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль):

$$\Delta E = \eta \cdot C \cdot N / \lambda.$$

Подставляя в формулу численные значения, получим

$$\Delta E = \frac{6,62 \cdot 10^{-37} \cdot 3 \cdot 10^{17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{\lambda} = \frac{12 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ кДж/моль.}$$

По этой формуле легко подсчитать, что для $\lambda = 400$ нм, $\Delta E = 300$ кДж/моль; для $\lambda = 760$ нм, $\Delta E = 158$ кДж/моль.

Следовательно, способностью избирательного поглощения в видимой части спектра и хроматическим цветом обладают лишь те вещества, молекулы которых переходят в возбужденное состояние от порции энергии, равных 158-300 кДж/моль. Например, у красителя зеленого цвета $\lambda_{\text{мах}} = 415$ нм, энергия молекулы этого красителя

$$\Delta E = 12 \cdot 10^4 / 415 = 288 \text{ кДж/моль.}$$

1.4. Основы теории цветности

Молекулы органических соединений могут содержать δ и π -электроны. δ -электроны образуют простую (одинарную) связь. Эта связь прочна, и для перевода δ -электронов в возбужденное

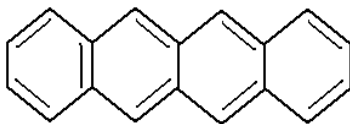
состояние необходимо затратить значительную энергию. В молекулах насыщенных углеводородов связи С-Н и С-С возбуждаются энергией более 800 кДж/моль. Таким запасом энергии обладают лучи только дальней ультрафиолетовой части спектра, поэтому молекулы насыщенных углеводородов бесцветны.

Двойная связь в ненасыщенных углеводородах образуется π -электронами. Они более подвижны, легче возбуждаются, их переход на высший энергетический уровень требует меньших затрат энергии. Однако углеводороды с одной или несколькими изолированными (разобщенными) двойными связями бесцветны, так как для их возбуждения также необходима энергия фотонов ультрафиолетовой части спектра.

Сопряжение двойных связей повышает подвижность π -электронов. В молекуле с длинной цепочкой сопряженных двойных связей π -электроны образуют единое электронное облако, принадлежащее уже не отдельным атомам, а всей молекуле в целом. Чем длиннее цепочка сопряженных двойных связей, тем подвижнее π -электроны и тем меньшие порции энергии нужны для их возбуждения и перевода на высший энергетический уровень. Например, в молекуле ликопина – красящего вещества томатов – содержится цепочка из одиннадцати сопряженных двойных связей. Молекула ликопина переходит в возбужденное состояние от порций энергии, равных 237 кДж/моль, длина волны поглощаемого света 506 нм – обуславливает красный цвет с синеватым оттенком.

Особое значение для химии красящих веществ имеют замкнутые системы сопряженных двойных связей – ароматические ядра. Увеличение замкнутых систем сопряженных двойных связей в ароматических соединениях оказывает такое же действие, как удлинение открытых цепей сопряжения в алифатических соединениях: энергия возбуждения молекул снижается и поглощение переходит в область более длинных волн, приводя к возникновению окраски. Например, бензол бесцветен, а тетрацен,

молекула которого состоит из четырех конденсированных ароматических колец, имеет оранжевый цвет.



Первое положение теории цветности. Если в молекулах органических соединений содержатся только одинарные и изолированные двойные связи, то поглощение света происходит в дальней ультрафиолетовой области спектра. При наличии в молекулах открытых или замкнутых цепочек сопряженных двойных связей поглощение смещается в длинноволновую часть спектра.

В этом случае при достаточной длине сопряженной системы органическое соединение приобретает окраску.

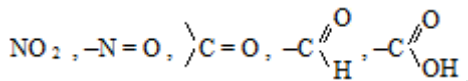
1.4.1. Поляризующие заместители

Молекулы органических соединений могут содержать различные заместители. Все заместители делятся на две группы: электродонорные (ЭД) и электроакцепторные (ЭА). Заместители, имеющие неподеленные пары электронов, оказывают на молекулу с сопряженными двойными связями поляризующее действие, вызывая постоянное, не зависящее от действия света, смещение π -электронов.

ЭД-заместители способны отталкивать электроны. К ним относятся группы $-\ddot{\text{O}}:\text{H}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{O}}\text{R}$, $-\ddot{\text{S}}$ и некоторые другие. Эти заместители, имеющие неподеленные пары электронов, оказывают на молекулу с сопряженными двойными связями поляризующее действие, вызывая постоянное, не зависящее от действия света, смещение π -электронов.

ЭА-заместителями называют такие заместители, которые способны притягивать к себе электроны. Они содержат двойную связь, и их влияние на углубление окраски особенно сильно ска-

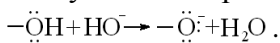
зывается в том случае, если они связаны с сопряженной системой двойных связей. К ним относятся группы



Второе положение теории цветности. Введение в молекулу органического соединения с сопряженными двойными связями поляризующих ЭД- и ЭА- заместителей облегчает смещение электронов в сопряженной системе и приводит к углублению цвета соединения (т.е. к сдвигу поглощения в сторону более длинных волн) и увеличению интенсивности окраски.

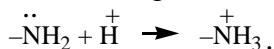
1.4.2. Ионизация молекул

На цвет органических соединений влияет ионизация ЭД- и ЭА-заместителей. Ионизация оксигруппы происходит в щелочной среде и заключается в удалении протона от кислорода:



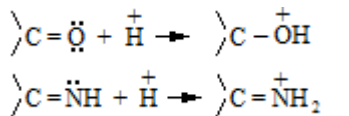
У атома кислорода появляется еще одна неподеленная пара электронов, он приобретает отрицательный заряд, что усиливает его электронодонорность.

Ионизация аминогруппы происходит в кислой среде и заключается в присоединении протона к атому азота:



Неподеленная пара электронов у атома азота исчезает, так как уходит на связь с протоном, в результате аминогруппа перестает быть ЭД-заместителем.

Ионизация ЭА-заместителей также происходит в кислой среде:



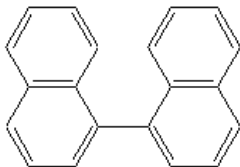
У атома кислорода или азота появляется постоянный положительный заряд, что усиливает электроноакцепторные свойства.

ва заместителей, а следовательно, приводит к углублению окраски.

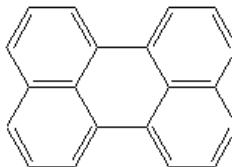
Третье положение теории цветности. Если при ионизации усиливается электронодонорность ЭД-заместителей или электроноакцепторность ЭА-заместителей, то она приводит к углублению цвета. Ионизация, приводящая к исчезновению электронодонорности ЭД-заместителей, оказывает противоположное действие.

1.4.3. Копланарность молекул красителей

Большое влияние на поглощение света органическими соединениями оказывает пространственное расположение атомов в их молекулах. Если молекула расположена в одной плоскости (копланарна), то происходит перекрывание облаков π -электронов, облегчая их смещение по цепочке сопряженных двойных связей. Нарушение плоскостности молекулы затрудняет взаимодействие π -электронов, что сказывается на поглощении света: максимум поглощения двигается в сторону более коротких волн (цвет повышается). Например, в молекуле бинафтила возможен поворот двух нафталиновых ядер вокруг σ -связи С-С, что нарушает сопряжение π -электронов ароматических ядер, поэтому бинафтил – бесцветное соединение. Перилен отличается от бинафтила наличием второй связи между ароматическими ядрами, молекула его имеет плоскую форму, вследствие чего все π -электроны взаимодействуют друг с другом. Перилен имеет желтый цвет.



бинафтил



перилен

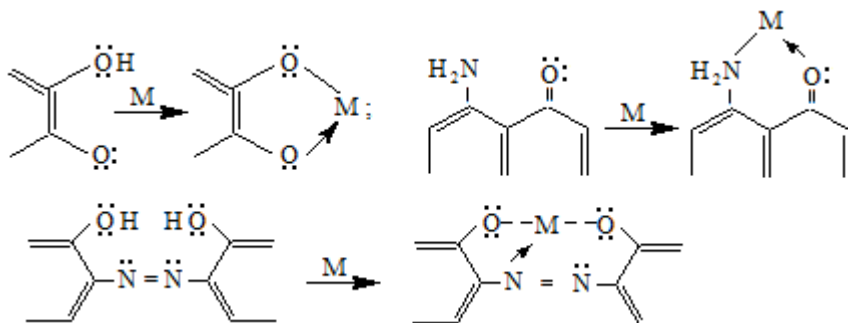
Четвертое положение теории цветности.

Нарушение копланарности (плоскостности) молекулы в результате свободного вращения вокруг простой связи приводит к разобщению цепи сопряжения и к повышению цвета органического соединения (т.е. к сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область спектра).

1.4.4. Комплексообразование с металлами

В качестве красителей широко используются комплексы органических соединений с металлами. В качестве комплексообразователей применяются металлы, атомы которых имеют вакантные d-орбитали (хром, кобальт, никель, медь, железо) и являются хорошими акцепторами электронов.

Под действием указанных металлов (М) образуются устойчивые пяти- или шестичленные циклы:



Атом металла связывается с кислородом оксигруппы или азотом аминогруппы, замещая атом водорода, а с карбонильным кислородом или азотом в азогруппе, имеющим неподеленную пару электронов, образует координационную (донорно-акцепторную) связь.

Атомы кислорода или азота, отдающие свою неподеленную пару электронов металлу, находятся в цепочке сопряженных связей поэтому изменение их электронных оболочек приводит к изменению поглощения света. Возникающая окраска зависит от природы металла комплексообразователя, так как он, входя в

сопряженную систему, оказывает на нее воздействие электронной оболочкой и зарядом ядра.

Пятое положение теории цветности. Если при комплексобразовании с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, входящего в систему сопряженных двойных связей, то происходит углубление цвета.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

Число марок синтетических красителей, выпускаемых анилино-красочной промышленностью, исчисляется сотнями. Такое многообразие красителей вызвало необходимость создания их классификации. Существуют две системы классификации красителей: химическая и техническая. Химическая классификация объединяет красители в отдельные классы по сходству строения молекул, методам получения и химическим свойствам. Сюда относятся, например, такие классы: нитрокрасители, содержащие электроакцепторный заместитель нитрозогруппу $-\text{NO}_2$, нитрозокрасители, содержащие электроноакцепторный заместитель нитрозогруппу $-\text{NO}$, азокрасители, содержащие азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, антрахиноновые – производные антрахинона, индигоидные (индиго и его производные), азометиновые, характеризующиеся наличием азометиновой группы $>\text{C}=\text{N}-$ и другие.

Химическая классификация удобна при изучении химии и технологии получения красителей. Для специалистов, имеющих дело с их использованием (крашением), важнее техническая классификация. По технической классификации красители подразделяют на следующие группы: красители для природных волокон, красители для синтетических волокон и красители, используемые в нетекстильных отраслях промышленности (в производстве кожи, меха, резины, лакокрасочных материалов, пластмасс и др.). Указанные группы делятся на классы. Например, красители, применяемые в технологии кожи и меха, состоят из

следующих классов: кислотные, прямые, протравные, основные, металлсодержащие, активные, кубовые, дисперсные, нигрозины.

Принятая в нашей стране номенклатура основана на технической классификации красителей. Название красителя состоит из двух или более слов и буквенных обозначений.

Первое слово обозначает класс по технической классификации (прямой, кислотный, основной, кубовый и т.д.). Второе слово в наименовании красителя обозначает цвет и оттенок получаемой окраски. В пределах каждой группы красители подразделяют по цветам: желтые и золотисто-желтые; оранжевые и золотисто-оранжевые; алые, красные, розовые, рубиновые, бордо; красно-фиолетовые и фиолетовые; голубые, бирюзовые; зеленые, желто-коричневые, коричневые; серые, сине-черные, черные. В некоторых случаях для более полной характеристики цвета перед его названием ставят обозначения «чисто», «светло», «ярко», «темно», «глубоко» и т. д.

Иногда в наименовании красителя третье слово или приставка ко второму слову указывают на область применения красителя, например, «для кожи», «для меха», «для обоев» и т.д. Для обозначения оттенков красителей всех групп, кроме азотолов и окисляемых красителей для меха, после слов, входящих в наименование красителя, но перед обозначением области применения ставят буквенные обозначения: Ж, 2Ж, 4Ж, 5Ж, 7Ж – для желтоватого оттенка; К, 2К, 4К, 5К – для красноватого оттенка; С, 2С, 4С, 5С – для синеватого оттенка; 3, 23, 43, 63 – для зеленоватого оттенка; 0 – для основного оттенка данного цвета. Цифры перед буквами указывают на более резко выраженные оттенки.

Кроме букв, обозначающих оттенок, устанавливают дополнительные буквенные обозначения, указывающие на отдельные свойства красителей, способы их применения и т.д. Например, кубовые красители: Х – окрашивает по холодному способу; Д – краситель в виде тонкодисперсионного порошка или гранул для суспензионного крашения, В – краситель в виде порошка для

крашения вискозного волокна; М – краситель для меха; МШ – краситель для меха и шерсти; П – краситель для печатания.

Исключение из приведенной выше номенклатуры составляют сохранившиеся до сих пор названия некоторых первых представителей синтетических красителей, появившихся в период возникновения анилино-красочной промышленности. Первым красителям давали названия, которые напоминали цвета различных растений, минералов, явления природы, например, фуксин (фуксия), аурамин (аурум – золото), родамин (родое – роза), сафранин (шафран) и др.

3. СТРОЕНИЕ И ПРОЧНОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ

Прочность окрасок является одним из главных свойств красителей, определяющих их практическую ценность. В общей стоимости, например, текстильных изделий стоимость красителей составляет не более 4-5%, но качество готовой текстильной продукции в значительной степени зависит от качества красителей. Устойчивость получаемых с их помощью окрасок в процессе эксплуатации изделия зависит главным образом от химического строения молекул красителя.

Под устойчивостью окрасок (красителей) понимают не только их способность противостоять различным физико-химическим воздействиям в процессе эксплуатации изделий, но также их устойчивость к различным обработкам, которым подвергаются волокнистые материалы, кожа, мех в процессе отделки. Редко бывает, чтобы краситель был одинаково устойчив ко всем указанным воздействиям. Часто красители обладают хорошей прочностью к свету, но не выдерживают действия хлора, прочны при стирке, но имеют низкую устойчивость к действию света.

Стойкость к атмосферным воздействиям в значительной степени зависит от фотохимической устойчивости красителей, которая определяется их химическим строением. Например, под

действием света азокрасители претерпевают фотохимические превращения, приводящие к выцветанию (потере насыщенности цвета). Установлено, что на светостойкость азокрасителей большое влияние оказывает строение заместителей в бензольных ядрах и концевых аминогруппах молекул.

На устойчивость окраски влияют не только строение красителя и его прочность к физико-химическим воздействиям, но и концентрация, а также характер его распределения в субстрате. Например, при расположении красителя в поверхностном слое волокна получается менее устойчивый окрас, чем при равномерном распределении красителя в объеме волокна. Чем интенсивнее окраска, тем выше его устойчивость к свету и тем ниже устойчивость к водным обработкам и стирке. Низкой устойчивостью к мокрым обработкам обладают прямые, кислотные и основные красители. Исключение составляют активные красители, образующие с волокном прочные ковалентные связи. Устойчивость к стирке для красителей некоторых групп в баллах приведена ниже: кубовые 4-5, сернистые 3-5, нерастворимые азокрасители 4-5, кислотные 1-4, анилиновый черный 4-5, дисперсные 3-4, прямые 1-2, основные 1-2, активные 4-5.

Светостойкость зависит также от степени агрегации и кристалличности красителя в волокне, а также от природы волокнистого материала.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРАШЕНИЯ ВОЛОКОН, КОЖИ И МЕХА

Конечной целью крашения волокон и изделий из них является получение ровной и яркой окраски с заданными цветовыми характеристиками (цвет, его яркость, ненасыщенность, оттенки), устойчивой при эксплуатации окрашенного изделия к различным физико-химическим воздействиям.

Процесс крашения любого волокнистого материала, в том числе кожи и меха, состоит из следующих основных стадий:

- 1) диффузии красителя в растворе к поверхности волокна;
- 2) сорбции молекул красителя поверхностью волокна;
- 3) диффузии красителя внутрь волокнистого материала;
- 4) закрепления красителя внутри волокна.

Все указанные стадии процесса крашения проходят одновременно с различными скоростями. Однако стадией, определяющей скорость процесса крашения в целом, является диффузия красителя внутри волокна с фиксацией его в волокне.

Текстильные волокна, кожа и мех обладают специфической химической и физической структурой, необходимой для прочной фиксации красителя. Выбор класса и групп красителей для окрашиваемого материала производится с учетом его физико-химического строения, природы активных центров и их доступности в процессе крашения, сродства красителей к этим активным центрам и сил, удерживающих краситель на волокне. Кроме химического строения важное значение имеют степень кристалличности волокон, ориентация макромолекул, пористость, внутренний объем пор, влагопоглощение, набухание и поверхностный заряд волокна, которые претерпевают изменения в процессе крашения. На взаимодействие красящих веществ с волокном существенное влияние оказывают растворимость красителя и его состояние в водных и неводных растворах. В свою очередь растворимость красителя зависит от его молекулярной структуры. Наличие в молекуле красителя таких гидрофильных групп, как сульфокси-, карбоксильных и других, способствует переходу красителя в раствор. Современные представления о механизме крашения волокон дисперсиями красителей исходят из частичной растворимости их в воде, причем растворимая фракция красителя диффундирует в волокно. Частичная растворимость дисперсных красителей в воде обусловлена наличием в их молекулах полярных групп ($-OH$, NH_2 , NHR и др.). Сравнительно низкая молекулярная масса красителя (≈ 300) и присутствие в его молекуле, как правило, более одной полярной группы приводит к определенной растворимости красителя в воде, которая при $100^\circ C$ колеблется от 0,1 до 0,13 г/дм³.

При погружении волокнистого материала в красильную ванну сначала происходит его смачивание, а затем начинается сорбция раствора красителя поверхностью этого материала и заполнение раствором красителя межволоконных пространств. Диффузия красителя, сорбированного поверхностью волокна, вместе с растворителем в структуру волокна приводит к обеднению поверхностного микрослоя раствора красителя. Для нормального протекания процесса крашения необходимо непрерывное заполнение межволоконных пространств, а впоследствии и микроскопических пор волокна молекулами и частицами красителя за счет диффузии их внутрь волокна из внешнего раствора.

Чем интенсивнее осуществляется перемешивание, тем меньшее значение имеет стадия диффузии красителя в растворе, так как молекулы красителя за счет перемешивания приближаются к поверхности волокна со скоростью, достаточной для дальнейшего продвижения их внутрь волокна. Интенсифицировать процесс диффузии в растворе можно только путем повышения его температуры, действие которой направлено на снижение вязкости растворителя и повышение кинетической энергии молекул или ионов красителя. Повышение температуры водных растворов красителей на 10°C приводит к возрастанию скорости диффузии красителя в волокно на 20-30%.

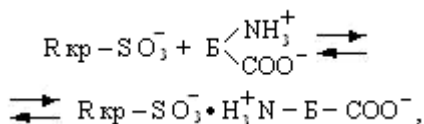
Сорбция красителя поверхностью волокна (вторая стадия процесса крашения) зависит от состояния красителя в растворе, состава красильной ванны, сродства красителя к волокну, гидрофобности или гидрофильности его поверхности, наличия, характера и состояния функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами красителя.

Диффузия красителя в волокнистый материал – третья стадия процесса крашения – является стадией, определяющей скорость крашения. Она обуславливается тем, что во второй стадии процесса, на поверхности волокна в результате сорбции образуется слой красителя повышенной концентрации. Наличие постоянного перепада концентрации между внешним и внутренним слоями застав-

ляет краситель диффундировать от периферии к центру волокна. Диффузия красителя в волокне протекает с более низкой скоростью, чем в растворе. Это объясняется значительной плотностью структуры волокон и взаимодействием красителя с активными центрами волокон.

Закрепление или фиксация красителя внутри волокнистого материала – четвертая стадия процесса крашения – происходит в следствие образования связей между красителем и волокном. Точный характер этих межмолекулярных связей еще недостаточно выяснен. Считают, что все известные виды связей между атомами, молекулами и отдельными частями молекул могут реализовываться в процессе крашения, выступать как силы, удерживающие краситель на волокне. К этим связям относятся: ионные (гетерополярные), образующиеся между разноименными ионами (солеобразование); полярные неионные, являющиеся переходными между чисто ионными и неполярными связями; ковалентные (гомеополярные), осуществляемые общей парой электронов между двумя связанными атомами (характерны для органических соединений); водородная – своеобразный вид ионной связи, образуемой между электронодонорными атомами и атомом водорода, из которых хотя бы один имеет свободную электронную пару; координационная (донорно-акцепторная), образующаяся за счет электронной пары лишь одного из взаимодействующих соединений; полярные силы Ван-дер-Ваальса – электрические силы взаимодействия между молекулами, обусловленные влиянием диполей.

Большей прочностью обладают ковалентные и ионные связи. Преобладание тех или иных сил в образовании связей определяется химическим строением красителя и волокнистого материала, например, при крашении белковых волокон (шерсть, кожа, мех) кислотными красителями, фиксация последних осуществляется, главным образом, за счет взаимодействия положительно заряженных аминогрупп белка и сульфогрупп красителя, несущих отрицательный заряд:



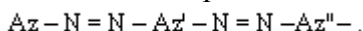
где R_{кр} – фрагмент молекулы красителя; Б – фрагмент молекулы белка. При этом не исключается возможность связывания красителей волокном посредством сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

5. АЗОКРАСИТЕЛИ

Азокрасители являются самой многочисленной и наиболее важной группой органических красителей, дающих всю гамму цветов – от желтого до черного. На их долю приходится почти треть от всего объема производимых красителей.

Азокрасители выгодно отличаются от красителей других групп простотой применения, разнообразием свойств и цветов. Ими можно окрашивать практически все виды природных и синтетических волокон, кожи, бумаги, пластмасс и т.д.

Молекула азокрасителя содержит одну или несколько азогрупп, связывающих два или более радикалов:



Для получения большей части азокрасителей используются две последовательные реакции: диазотирование первичных ароматических аминов и азосочетание полученной диазониевой соли с ароматическими и гетероароматическими соединениями, содержащими электронодонорные заместители, и другими реакционно-способными компонентами (азо-составляющими).

Взаимодействие первичного амина с азотистой кислотой в присутствии минеральной кислоты, приводящее к образованию солей диазония, называют реакцией диазотирования. В промышленности для получения азотистой кислоты, которая в свободном состоянии неустойчива, используют ее натриевую соль (нитрит натрия), разлагаемую минеральной кислотой. Уравнение реакции диазотирования в общем виде записывается следующим образом:



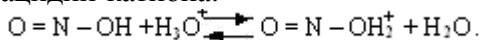
где X = Cl, Br, NO₂, HSO₄ и т.д.

Амин, из которого получено диазосоединение, обычно называют диазосоставляющей. Необходимо, чтобы в конце реакции диазотирования раствор имел кислую реакцию, что соответствует значению pH < 3. Поэтому берется избыток кислоты, который необходим для предотвращения образования диазоаминосоединения и для устойчивости соли диазония.

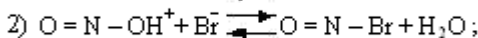
Реакция диазотирования является реакцией электрофильного замещения. Первичный амин вступает в реакцию диазотирования в свободном (неионизированном) состоянии. Его концентрация в кислом водном растворе определяется равновесием:



В кислой среде азотистая кислота протонируется с образованием нитрозацидий-катиона:

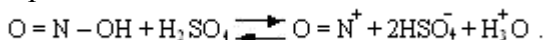


Нитрозацидий-катион может реагировать с анионами кислот, присутствующими в реакционной среде, с образованием соответствующих продуктов: нитрозилхлорида (1), нитрозилбромид (2), азотистого ангидрида (3):



Взаимодействие нитрозацидий-катиона с ароматическими аминами (т.е. собственно диазотирование) протекает значительно медленнее, чем его взаимодействие с нитрит-, бромид- и хлорид-ионами.

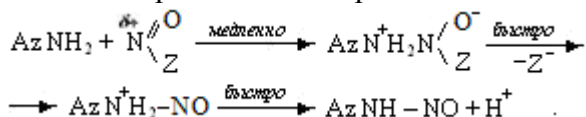
При взаимодействии в концентрированной серной кислоте образуется нитрозоний-катион:



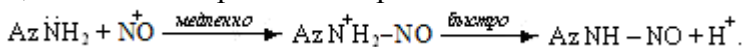
Таким образом, диазотирующими первичные амины агентами могут быть нитрозацидий-катион, нитрозилхлорид, нитрозилбро-

мид, азотистый ангидрид N_2O_3 , а в концентрированной серной кислоте – нитрозоний- катион.

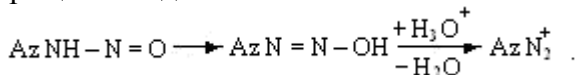
Первой (медленной) стадией диазотирования в водной среде является присоединение атакующей электрофильной частицы $ON-Z$ ($Z = OH_2, NO_2, Cl, Br$) к атому азота аминогруппы за счет его неподеленной пары электронов. Последующими (быстрыми) стадиями являются отщепление частицы Z с образованием ионизированного (протонированного) N-нитрозамина и переход последнего с потерей протона в нейтральный N-нитрозамин.



При диазотировании в концентрированной серной кислоте, где атакующим электрофильным агентом является нитрозоний-катион, число стадий реакции сокращается:



Образующийся N-нитрозамин претерпевает протонную перегруппировку в диазогидрат, который при действии гидроксоний-катиона превращается в диазокатион:



В большинстве случаев диазосоединения неустойчивы и легко распадаются, причем процесс этот резко ускоряется при повышении температуры. А так как диазотирование – процесс экзотермический, перед началом реакции раствор амина охлаждают до $0-10^\circ C$ и диазотирование обычно ведут с охлаждением при $0-20^\circ C$ (большой частью $0-5^\circ C$).

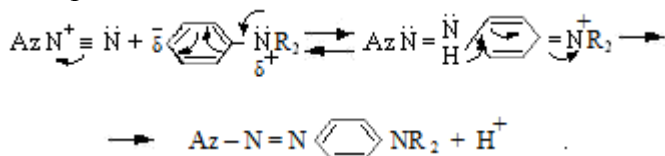
Взаимодействие диазокатиона с веществами, в которых замещается атом или иной заместитель при атоме углерода, что приводит к образованию азосоединения, называют реакцией азосочетания :



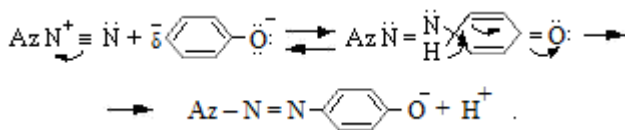
Вещество, с которым сочетается диазокатион, называется азосоставляющей. Азосоставляющими являются ароматические и ге-

тероароматические соединения, содержащие электронодонорные заместители.

В качестве азосоставляющих чаще всего используются нафтолы и нафтиламины, фенолы, а также их замещенные, содержащие метильные, метоксильные, гидроксильные, карбоксильные группы, сульфогруппы и др. Замещению азогруппой подвергается атом водорода в ядре, содержащем электронодонорный заместитель. Легко вступают в реакцию азосочетания ароматические амины в свободной (неионизированной) форме. Механизм реакции может быть представлен схемой:



Фенолы и нафтолы могут вступать в реакцию сочетания как в неионизированной, так и ионизированной (фенолят-ионной) формах. Но поскольку активность ионизированной формы во много раз выше, чем неионизированной, практически сочетание проводят с фенолят-ионами. Механизм сочетания с фенолят-ионами выражается схемой:



Сочетание фенолов и нафтолов проводят в щелочной среде при 5-20°C.

Медленной стадией реакции сочетания является присоединение диазокатиона к азосоставляющей. Вторая стадия – отщепление протона – проходит быстро. На скорость реакции сочетания оказывают влияние заместители в молекуле азосоставляющей. Электронодонорные заместители ускоряют реакцию, а электроноакцепторные замедляют ее.

По числу азогрупп в хромофорной системе азокрасители разделяются на моноазокрасители (одна азогруппа), дисазокрасители

(две азогруппы), трисазокрасители (три азогруппы) и полиазокрасители (более трех азогрупп).

Поскольку свойства азокрасителей зависят не только от числа азогрупп, но и от строения азо- и диазосоставляющей, то в одну и ту же группу красителей, классифицируемых по характеру хромофорной системы, попадают красители с совершенно разными свойствами. Поэтому дальнейшее изложение материала ведется по технической классификации, которая подразделяет все азокрасители на следующие классы: кислотные, кислотные хромовые (протравные), металлосодержащие, основные, катионные, прямые, нерастворимые, активные, дисперсные и пигменты.

5.1. Кислотные азокрасители

Кислотные азокрасители содержат в молекулах сульфогруппы, являются сильными органическими кислотами и в водной среде полностью диссоциированы. Реже кислотные красители содержат карбоксильные или гидроксильные группы, кислотные свойства которых усилены нитрогруппами. Красители выпускаются в виде натриевых солей.

Кислотные красители применяются для крашения шерсти, шелка, полиамидных тканей и кожи из кислот и нейтральной среды, поэтому они не должны менять цвет в области pH от 2 до 9. Важными свойствами кислотных красителей являются растворимость в воде, сродство к белковым волокнам, равнота крашения (ровнокроющая способность), прочность к мокрым обработкам и, как для всех красителей, светостойкость.

Растворимость красителей в воде зависит от молекулярной массы и числа сульфогрупп в молекуле. С увеличением числа сульфогрупп и уменьшением молекулярной массы растворимость возрастает.

Сродство кислотных красителей зависит от характера волокна. Оно возрастает в ряду шерсть > шелк > полиамидное волокно.

При прочих равных условиях оно увеличивается при уменьшении растворимости в воде.

От сродства красителей к белковым волокнам зависит ровняющая (эгализирующая) способность. Ровняющими называют такие красители, которые окрашивают шерсть равномерно по всей поверхности ткани. Чем выше растворимость красителей в воде, тем ровнее они окрашивают, однако такие красители имеют низкую устойчивость к мокрым обработкам. Красители с большим сродством к волокну быстрее связываются волокном, не успевая равномерно распределиться. Они дают окраски, более устойчивые к мокрым обработкам. Крашение такими красителями производится в присутствии выравнителей.

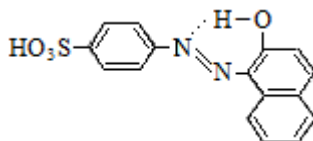
Для кислотных красителей весьма важным является валкопрочность. Валке или свойлачиванию подвергают шерстяные волокна (производство валяной обуви, войлока, фетра) и шерстяные ткани (производство сукон). При валке сукон происходит уплотнение (усадка) ткани, на поверхности создается сплошной застил, скрывающий переплетение нитей. Красители, окрашивающие шерсть, должны быть прочными к валке, т.е. устойчивыми к щелочной обработке. Последняя производится щелочными агентами, например, растворами мыла. Красители не должны переходить с окрашенной ткани на неокрашенную.

Устойчивость к валке, как и ровняющая способность и устойчивость к мокрым обработкам, зависит от растворимости и сродства красителей к волокну. Чем выше растворимость, тем легче красители переходят с окрашенных волокон на неокрашенные. Чем больше сродство к волокну, тем труднее происходит перемещение красителей на другие волокна. Таким образом, факторы, обуславливающие устойчивость к валке, противоположны тем, которые обеспечивают ровняющую способность (как указывалось выше, она понижается с увеличением сродства к волокну и с уменьшением растворимости).

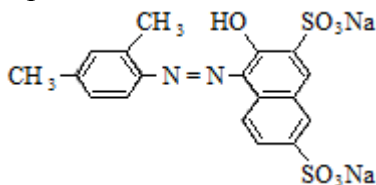
Устойчивость красителей к свету зависит от строения. Разрушение красителей под действием света (выцветание) является фо-

тохимическим окислительным или восстановительным процессом. Фотохимическому окислению легче всего подвергаются соединения, менее устойчивые в химическом отношении, имеющие в молекулах «уязвимые» места в виде легкоподвижных атомов и непрочных связей.

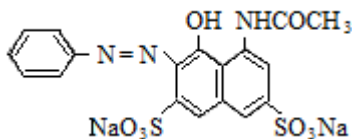
В органических красителях легкоподвижными атомами являются атомы водорода амино- и гидроксильных групп, а непрочными связями – связи в хиноидных ядрах. Повышению светостойкости красителей способствует снижение подвижности атомов водорода или уменьшение возможности образования хиноидных структур. Снижение подвижности атомов водорода происходит во всех случаях, когда гидрокси- или аминогруппы находятся в орто- или параположении к азогруппе. Атомы водорода этих групп участвуют в образовании водородных связей с атомами азота азогрупп, например, в красителе, который называется кислотный оранжевый.



Углубление цвета азокрасителей достигается введением в молекулу электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Даже метильные группы, обладающие относительно слабым электронодонорным действием, углубляют цвет до алого. Примером может служить краситель кислотный алый:

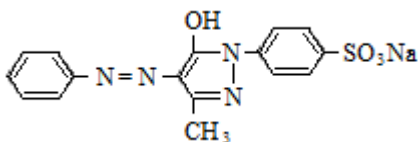


Еще более углубляется цвет при введении в азосоставляющую сильного электронодонорного заместителя (ОН, NH₂). Это видно на примере красителя кислотного ярко-красного, который имеет формулу:



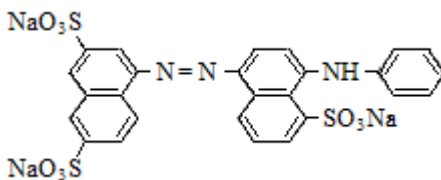
Группы OH, NH₂ содержат подвижные атомы водорода, легко замещающиеся и отщепляющиеся. Наличие этих групп снижает светостойкость красителей, так как они легко поддаются фотохимическому окислению. Одним из приемов повышения светостойкости азокрасителей является алкилирование оксигрупп и ацилирование аминогрупп. При этом уменьшается число подвижных атомов водорода.

Высокой светостойкостью обладают кислотные азокрасители производные пиразолона. Краситель кислотный желтый светопропрочный получают сочетанием диазотированного анилина с 1 (4-сульфофенил)-3-метилпиразолоном-5:



Все простейшие по структуре кислотные моноазокрасители с относительно невысокой молекулярной массой относятся к хорошо шорующим (сильнокислотным). Для них характерно наличие двух (реже трех) сульфогрупп, придающих красителям свойства сильных кислот. Молекулярная масса хорошо шорующего красителя (в виде сульфокислоты), отнесенная к числу сульфогрупп, не превышает 300.

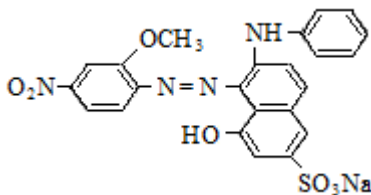
Краситель кислотный синий 2К имеет строение:



Глубокий синий цвет этого красителя обусловлен наличием в азосоставляющей арилированной аминогруппы, что всегда приво-

дит к углублению окраски. Кислотный синий 2К имеет устойчивость к свету, мокрым обработкам и трению, но устойчивость его к щелочной валке недостаточно высока.

Плохоровняющие (слабокислотные) красители отличаются от хорошо- и среднеровняющих большей молекулярной массой и меньшим числом сульфогрупп. Типичным представителем плохоровняющих моноазокрасителей является кислотный черный 1С:



Глубокая черная окраска несложного по строению моноазокрасителя объясняется поляризующим действием заместителей: арилирование аминогруппы в остатке азосоставляющей усиливает ее электронодонорность, одновременное действие нитрогруппы – сильного электроноакцепторного заместителя – на другом конце цепи сопряжения вызывает постоянное смещение электронов и приводит к углублению окраски.

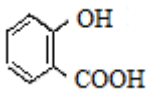
5.2. Хромовые (протравные) красители

Хромовые (протравные) азокрасители окрашивают белковые волокна из кислых ванн так же, как и кислотные, но в отличие от последних закрепляются на волокнах с помощью металлической протравы.

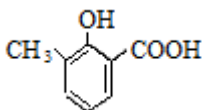
В качестве протравы используют соли хрома, чаще всего бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, поэтому процесс протравливания обычно называют хромированием. Хромирование можно производить перед крашением, одновременно с крашением и после него. Красители, применяемые для крашения с предварительным или последующим хромированием, называются хромовыми. Красители, которые используются с одновременным хромированием, получили название однохромовых.

По сравнению с кислотными красителями хромовые и однохромовые красители образуют на белковых волокнах окраски менее яркие и чистые, но значительно более устойчивые к различным физико-химическим воздействиям. Это объясняется способностью протравных красителей образовывать комплексные соединения с металлами, что, с одной стороны, сопровождается уменьшением растворимости красителей, а с другой, – приводит к образованию дополнительной связи между красителем и волокном.

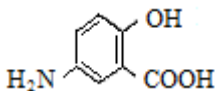
Для получения комплексных соединений используются моноазокрасители различного строения, но все они должны содержать группировку, способную образовывать комплексное соединение. Комплексообразующие группировки содержат красители – производные салициловой, крезотиновой,



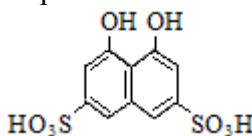
салициловая кислота



о-крезотиновая кислота



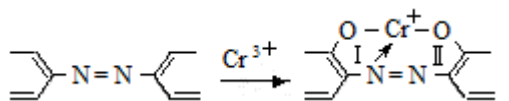
аминосалициловая кислота



хромотроповая кислота

В качестве комплексообразующих группировок в них выступают гидроксильные, карбоксильные и аминные группы, находящиеся в определенном положении друг к другу. В комплексообразовании с указанными группировками принимает участие атом хрома (III), который образуется в красильной ванне при восстановлении бихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

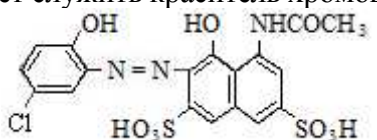
В случае о,о'-диокси-, о-окси-о'-амино-, и о-окси-о'-карбоксиазокрасителей атом хрома замещает подвижные атомы водорода в группах OH, NH_2 или COOH. Атом азота в азогруппе имеет свободную пару электронов и образует координационную связь с атомом хрома:



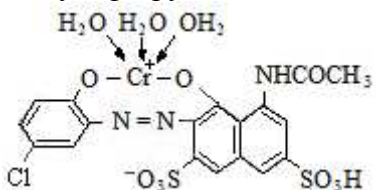
В молекуле красителя образуются два гетероциклических кольца: пяти- (I) и шестичленное (II). Координационное число хрома равно шести, поэтому в красильной ванне к нему присоединяются молекулы или ионы простых веществ (молекулы воды, гидроксильные группы и др.):



Примером хромовых красителей – производных хромотроповой кислоты – может служить краситель хромовый синий 2К:



До хромирования этот краситель окрашивает белковое волокно в красно-фиолетовый цвет. После хромирования цвет переходит в синий, что объясняется комплексообразованием. В хромовом комплексе этого красителя хром во внутренней координационной сфере связан с тремя молекулами воды и двумя атомами кислорода гидроксильных групп красителя, а положительный заряд хрома нейтрализуется одной сульфогруппой:

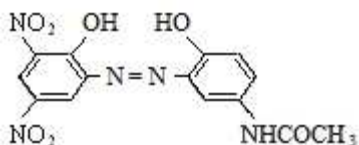


Такое строение краситель имеет вне волокна. На волокне краситель связан координационной связью (за счет неподеленных электронов атомов азота) с аминогруппой кератина шерсти.

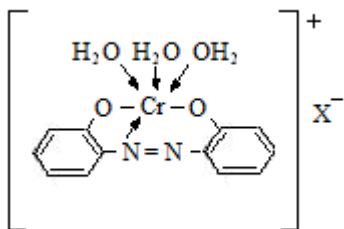
Применение хромовых красителей на практике связано со значительными неудобствами: двухванный способ крашения, ослабление волокна в связи с длительным пребыванием его в кислой ванне, трудности «подгонки» под образец из-за резкого изменения оттенка при хромировании. Эти неудобства устраняются при одновременном крашении и хромировании с помощью однохромовых красителей.

Однохромовые красители окрашивают белковое волокно из слабокислой ванны, для этого в кислую ванну для крашения вносят бихромат калия и сульфат аммония. В процессе крашения сульфат аммония гидролизуетсЯ с выделением аммиака, который взаимодействует с кислотой, понижая ее концентрацию так, что ванна становится слабокислой. Крашение идет медленно с одновременным образованием комплексного соединения на волокне.

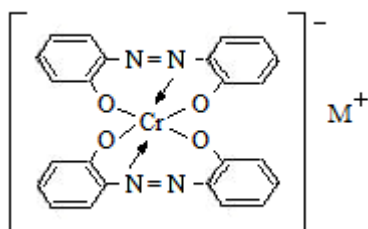
Для одновременного крашения и хромирования используются моно-азокрасители, содержащие две гидроксильные группы или гидроксильную и аминогруппу в о-положениях к азогруппе. Они могут содержать не более одной сульфогруппы, но предпочтительнее, если сульфогруппа отсутствует. Примером таких красителей является получаемый из пикраминовой кислоты и п-N-ацетаминифенола краситель однохромовый оливковый Ж:



В зависимости от соотношения металл:краситель образуются комплексы 1:1 или 1:2, например:

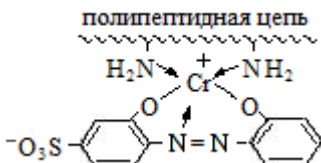


катионный комплекс 1:1



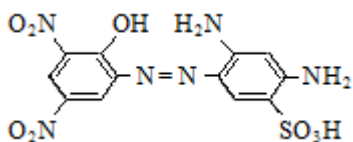
анионный комплекс 1:2

В образовании на волокне комплекса 1:1 участвуют краситель, ион металла и волокно:



Этим объясняется резкое повышение устойчивости окрасок к валке, мокрым обработкам и свету.

Красители, получаемые из пикраминовой кислоты, применяются для окраски шубной овчины, например, кислотный темно-коричневый МШ:



5.3. Кислотные металлсодержащие красители

Кислотные металлсодержащие красители представляют собой готовые комплексные соединения азокрасителей с металлами. Их металлизацию производят при синтезе на анилиноокрасочных заводах. По методам применения они аналогичны кислотным красителям, а по устойчивости образуемых окрасок – хромовым. о.о'-диокси-, окси-о'-амино- и о-окси-о-карбоксиазосоединения с солями трехвалентных металлов могут образовывать комплексы трех

типов: комплексы состава 1:1, в которых одна молекула азокрасителя связана с одним атомом металла; комплексы состава 1:2, в которых две молекулы азокрасителя связаны с одним атомом металла; комплексы состава 2:3, в которых три молекулы азокрасителя связаны с двумя атомами металла.

Все отечественные металлсодержащие красители имеют в названии букву М. Кислотные металлсодержащие красители комплекса 1:1 (сокращенно КМК 1:1) окрашивают шерсть из сильно-кислой ванны, кислотные металлсодержащие красители комплекса 1:2 (КМК 1:2) — из слабокислой или нейтральной ванны. В название красителей КМК 1:2 кроме буквы М входит буква Н – нейтральноокрашающие.

В отличие от отечественных металлсодержащих красителей, 1:2 металлокомплексные красители Boli Китайской компании «ФэнБо», используемые для крашения волосяного покрова овчин и пушнины, обозначаются следующим образом: желтый T-GL, оранжевый T-RL, синий T-BL, коричневый T-RG, красный T-GL, черный T-RL, а жидкие 1:2 металлокомплексные красители Boli, применяемые для кожаной ткани меха следующим образом: желтый L-GL, оранжевый L-RL, синий L-BL, коричневый L-RG, красный L-GL, черный L-RL.

В качестве комплексообразователей при производстве красителей применяют металлы, ионы которых имеют незаполненные электронные орбитали и являются хорошими акцепторами электронов. Такими комплексообразователями являются катионы переходных элементов: хром, кобальт, никель, медь, которые обладают незаполненными 3d-, 4s- и 4p-орбиталями. Эти орбитали способны заполняться неподеленными парами электронов лигандов. Лиганды предоставляют электронные пары для образования координационных связей с металлом.

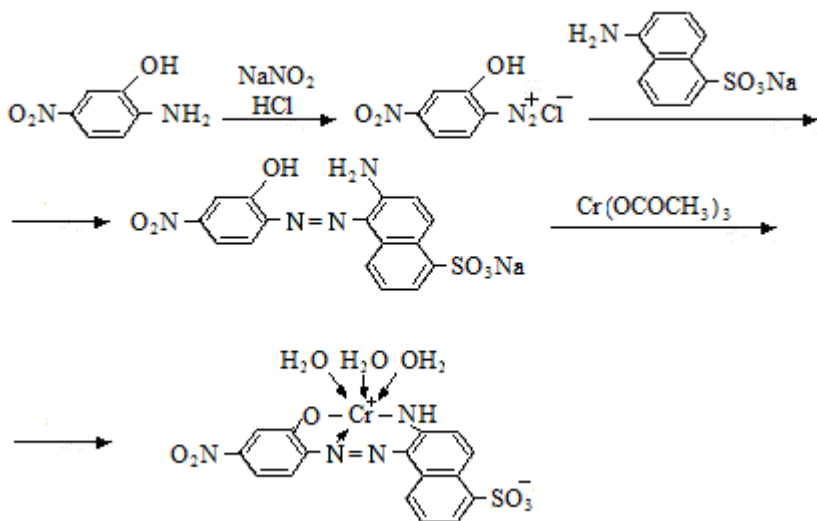
Выбор металла для комплексообразования зависит от свойств того или иного класса красителей. Для получения красителей КМК 1:1 применяют только трехвалентный хром, так как он образует комплексы, очень устойчивые к неорганическим кислотам. Для

получения красителей КМК 1:2 помимо хрома применяют трехвалентный кобальт.

Синтез красителей состава 1:1 включает следующие процессы.

1. Получение моноазокрасителей, которые должны содержать комплексо-образующие группировки.

2. Хромирование моноазокрасителей, которое обычно осуществляется нагреванием их водных растворов с формиатом хрома $(\text{HCOO})_3\text{Cr}$ (1 г-атом хрома на 1 моль красителя) при $100-135^\circ\text{C}$ и pH 2-4. Например, краситель кислотный зеленый ЖМ получают сочетанием диазотированного 5-нитро-2-аминофенола с 2-аминонафталин-5-сульфокислотой и последующим хромированием полученного моноазокрасителя:



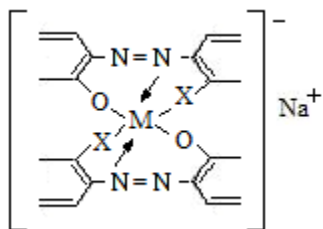
Указанный краситель содержит в молекуле одну сульфогруппу, отрицательный заряд которой компенсирует положительный заряд атома хрома в комплексе, поэтому молекула в целом нейтральна.

Красители КМК 1:1 фиксируются на белковом волокне, образуя ионную связь с неионизированными аминогруппами кератина

и координационную связь через атом хрома с неионизированными аминогруппами.

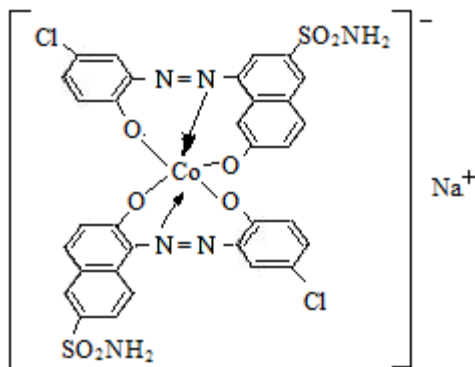
При синтезе красителей КМК 1:2 комплексообразование проводят в слабокислой или нейтральной среде, так как в сильноокислой среде такие комплексы неустойчивы.

Красители КМК 1:2 не содержат свободных сульфогрупп, растворимость в воде им придают сульфамидные – SO_2NH_2 и метилсульфонильные группы – SO_2CH_3 . Общая формула красителя комплекса 1:2 имеет вид:



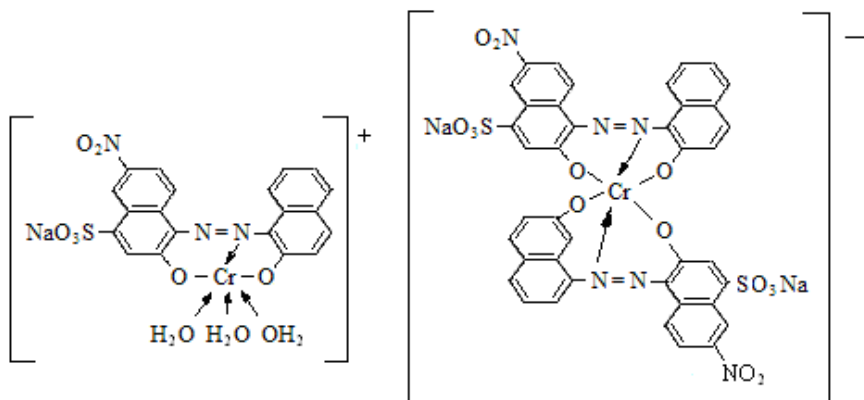
где $\text{M} = \text{Cr (III)}, \text{Co (III)}$; $\text{X} = \text{O}, \text{NH}, \text{COO}$.

В этом комплексе атом металла координационно насыщен за счет функциональных групп азокрасителя. Отрицательный (анионный) заряд красителя обусловлен не наличием сульфо- или карбоксильной группы, а принадлежит всему комплексу. Натриевые соли таких комплексов растворимы в воде и равномерно окрашивают белковые волокна из слабокислых или нейтральных ванн. Примером таких красителей является кислотный рубиновый H_2CM , получаемый хромированием моноазокрасителя, приготовленного из 2-амино-4-хлорфенола и 2-нафтол-6-сульфамида, солью кобальта в щелочной среде:



В связи с тем, что хром в молекулах красителей КМК 1:2 полностью координационно насыщен, он не может образовать с кератином шерсти координационных связей. Отрицательно заряженный комплекс красителя взаимодействует в слабокислой среде при рН 5-6 с положительно заряженными аминогруппами кератина с образованием ионной связи. Кроме того, между гидрофобной поверхностью молекулы красителя и кератином возникают связи за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородные связи. Этим объясняется высокое сродство красителей КМК 1:2 к белковым волокнам.

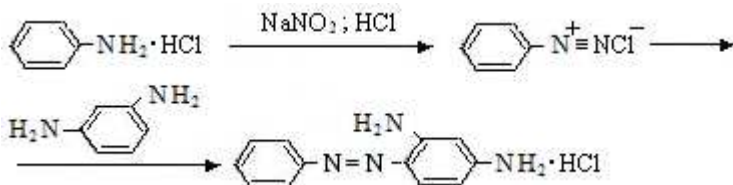
Примером красителя КМК 2:3 может служить кислотный черный М, который представляет собой соль катионного комплекса 1:1 с анионным комплексом состава 1:2.



5.4. Основные и катионные азокрасители

Основные и катионные, азокрасители растворимы в воде, они диссоциируют с образованием окрашенного катиона и окрашивают волокна, содержащие группы кислотного характера. Молекулы этих красителей содержат свободные или алкилированные аминогруппы и не содержат ни сульфо-, ни карбоксильных групп.

Основные красители выпускаются в форме солянокислых солей органических оснований с общей формулой $AzNH_3Cl$. Наибольшее значение из основных азокрасителей имеют хризоидин и основной коричневый 2К. Хризоидин – краситель оранжевого цвета – получают диазотированием анилина и последующим сочетанием с м-фенилендиамином:



Основной коричневый 2К представляет собой смесь моно- и диазо-красителей. Его получают диазотированием м-толуиленамина и сочетанием полученного диазосоединения с м-толуиленамином.

Основные красители окрашивают белковые волокна; между катионом красителя и карбоксильными группами волокна образуется ионная связь:

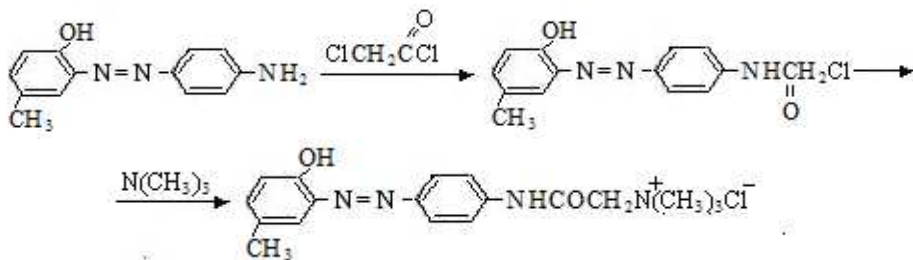


Сродством к целлюлозным волокнам основные красители не обладают и способны их окрашивать только после специальной предварительной обработки. Основные красители отличаются исключительной яркостью и чистотой оттенков, однако они образуют окраски с очень низкой устойчивостью к свету и мокрым обработкам и поэтому мало применяются в текстильной

промышленности. Их широко используют для окраски бумаги, пластических масс, в производстве цветных карандашей, для приготовления чернил и туши, в парфюмерной промышленности. В текстильной промышленности основные красители обрели свое значение с появлением синтетических полиакрилонитрильных волокон. Было обнаружено, что на гидрофобном волокне нитрон некоторые основные красители дают окраски с высокой устойчивостью к мокрым обработкам и удовлетворительной светостойкостью. В результате поисков более светостойких красителей были созданы специальные красители для крашения полиакрилонитрильных волокон, которые получили название катионных. По химическому строению катионные красители представляют собой соли четвертичных аммониевых органических оснований с общей формулой $Az^+R_3X^-$ (где R – алкильные или арильные остатки, одинаковые или разные, X – Cl или CH_3SO_4).

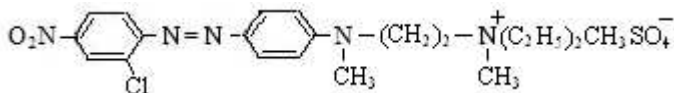
Поскольку катионные красители предназначены для крашения гидрофобных волокон с плотной структурой, они должны иметь относительно небольшие размеры молекул. Поэтому катионные азокрасители относятся чаще всего к моноазокрасителям, производным бензола; красители более глубоких цветов содержат гетероцикл.

Желтый катионный азокраситель получают ацилированием 4-амино-2-окси-5-метилазобензола хлорацетилхлоридом с последующей обработкой полученного соединения триметиламином:



Катионный краситель красного цвета получают сочетанием диазотированного 2-хлор-4-нитроанилина с N-метил-N – (ди-

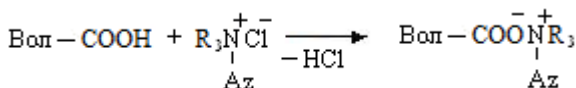
этиламиноэтил) - анилином и последующей обработкой азокрасителя диметилсульфатом для превращения в четвертичную аммониевую соль:



В молекулах этих красителей четвертичная аммониевая группа находится в боковой цепи, она не сопряжена с основной хромофорной системой красителя, поэтому ее характер мало сказывается на его цвете.

С помощью катионных красителей на полиакрилонитрильных волокнах можно получать широкую гамму красок, обладающих высокой устойчивостью к мокрым обработкам и свету.

Крашение катионными красителями основано на солеобразовании между основными группами красителя и анионными группами волокна. В макромолекулах гомополимерных волокон из полиакрилонитрила имеются кислотные концевые группы, которые образуются при синтезе полимера (поскольку в качестве инициаторов полимеризации применяют окислители). Однако этих групп недостаточно. Кроме того, волокна имеет очень компактную структуру, что затрудняет их крашение. Отечественное волокно нитрон является сополимером акрилонитрила (92,2%), метилметакрилата (6,5%) и итаконовой кислоты (1,3%). Макромолекулы этого волокна имеют разветвленную структуру, большое число кислотных групп, придающих волокну способность реагировать с катионами красителя. Взаимодействие идет по схеме:



5.5. Прямые азокрасители

Прямые азокрасители способны непосредственно из водных ванн в присутствии электролитов (хлорида или сульфата

натрия) окрашивать целлюлозные волокна. Такой способ крашения называют прямым, отсюда и название самих красителей.

Прямые красители относятся к растворимым в воде соединениям, диссоциирующим в водных растворах с образованием окрашенного волокна. Они окрашивают целлюлозные, белковые и полиамидные волокна. С их помощью можно получать окраски широкой гаммы цветов – от желтого до черного. Из общего числа марок прямых красителей около 70% составляют азокрасители.

Способность прямых красителей прочно адсорбироваться целлюлозными волокнами, т.е. субстантивность, объясняется особенностями структуры их молекул. Субстантивность находится в зависимости от длины цепочки сопряженных двойных связей: она возрастает с удлинением цепи сопряжения. Молекула субстантивных красителей должна иметь вытянутую, удлиненную форму, все атомы в молекуле должны располагаться в одной плоскости, копланарно. Линейность и копланарность молекул прямых красителей способствует проявлению сил межмолекулярного взаимодействия между красителем и макромолекулой целлюлозы, имеющей также линейную форму и плоскостное расположение звеньев. Наличие в молекулах прямых красителей таких заместителей, как аминогруппа, ацил- или алкиламиногруппа, оксигруппа, азогруппа, гетероциклические остатки и другие, способствует возникновению водородных связей между целлюлозой и красителем. Поэтому введение таких заместителей и группировок значительно усиливает сродство прямых красителей к целлюлозе.

Таким образом, для того, чтобы краситель обладал субстантивными свойствами по отношению к целлюлозе, он должен отвечать следующим требованиям.

1. Молекула красителя должна иметь линейную конфигурацию.
2. Ароматические кольца красителя должны располагаться в одной плоскости.

3. Молекула должна иметь группы, способные образовать водородную связь с ОН-группами целлюлозы.

4. Молекула должна иметь конъюгированную систему двойных связей (не менее 8).

5. Интервалы между группами, образующими водородные связи, должны соответствовать длине элементарного звена целлюлозы, т.е. 1,03 нм.

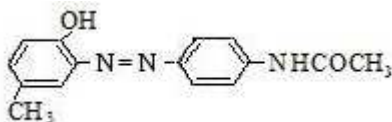
Вследствие хорошей растворимости в воде и простоты крашения прямые красители нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Они применяются для крашения хлопчатобумажных, шелковых, вискозных и полшерстяных тканей, хлопка-волокна, вискозной и хлопчатобумажной пряжи, трикотажных изделий из хлопка и вискозы, для окраски бумаги, кожи и др.

По химическому строению и методам получения прямые азокрасители подразделяются на моноазокрасители, дис- и полиазокрасители, металлсодержащие красители и прямые красители, диазотируемые на волокне.

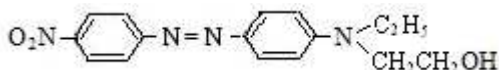
5.6. Дисперсные азокрасители

Дисперсные красители предназначены для крашения ацетатных и синтетических волокон, имеющих гидрофобный характер, плотную упаковку молекул и небольшие размеры микророп. Дисперсные красители нерастворимы или малорастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Крашение ими ведется из водной суспензии, в которой они находятся в мелкодисперсном состоянии (поэтому они и получили такое название). Для повышения устойчивости водных суспензий и улучшения растворимости красителей в воде в красильную ванну вводят поверхностно-активные вещества. Выпускаются красители в виде порошка и паст. У большинства марок красителей основная масса частиц имеет размер до 2 мкм, но могут быть и частицы до 15 мкм.

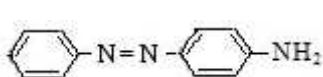
Примерами дисперсных красителей могут служить дисперсный желтый 3, получаемый из N-ацетил-п-фенилендиамина и крезола:



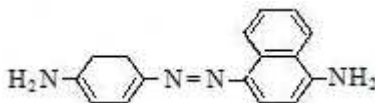
и дисперсный алый Ж, получаемый из п-нитроанилина и N-этил-N-гидроксиэтиланилина:



Дисперсные моноазокрасители, содержащие свободную аминогруппу в п-положении к азогруппе, способны диазотироваться. Для примера можно привести следующие красители:



дисперсный диазо-бордо



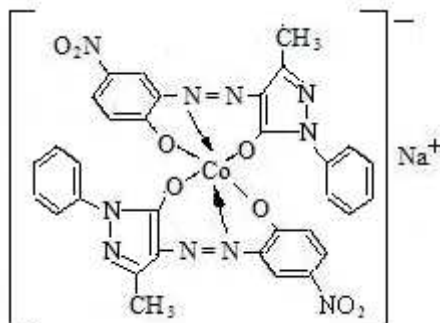
дисперсный диазо-черный С

Они, как и приведенные выше дисперсные красители, окрашивают химические волокна из водной суспензии, но затем краситель на волокне диазотируют и сочетают с азосоставляющими, которые часто называют проявителями. Азосоставляющими являются фенол, 2-нафтол, производные пиразолина и др. В названии красителя указывается окраска, возникающая после проявления на волокне. Процесс получения окраски этими красителями более сложен, чем при крашении дисперсными моноазокрасителями, но окраски более устойчивы. Полученные на волокне красители по своему строению относятся к диазокрасителям, так как содержат две азогруппы.

Окраски с высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям можно получить на полиамидных волокнах с помощью дисперсных металлсодержащих красителей, которые выпускаются с маркой III (металлсодержащие для полиамидов). Они представляют собой комплексы состава 1:2, в которых две

молекулы азокрасителя связаны с одним атомом металла (кобальта или хрома). Эти красители не растворимы в воде, так как их молекулы не содержат ни сульфо-, ни сульфамидных групп. При синтезе большинства красителей этой группы диазосоставляющими служат нитроаминофенолы, азосоставляющими – фенилметилпиразолон (красители оранжевого и красного цветов) и β-нафтол (красители фиолетового, бордового и серого цветов).

Например, краситель дисперсный оранжевый МП представляет собой комплекс состава 1:2 азокрасителя, получаемого из диазотированного 4-нитро-2-аминофенола и 1-фенил-3-метилпиразолона-5:



5.7. Активные азокрасители

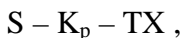
Активными красителями называют такие красители, которые в процессе крашения целлюлозных, белковых и подобных им волокон образуют с ним ковалентную связь. В результате этого краситель становится составной частью волокна, что обеспечивает высокую прочность окрасок. Красители других типов удерживаются на волокне за счет значительно менее прочных водородных или ионных связей, а также связей за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Активные красители были впервые выпущены в Англии в 1956 г. и быстро получили широкое применение. Это обусловлено их ценными колористическими свойствами (высокой проч-

ностью окраски к мокрым обработкам, большой яркостью окрасок), а также относительно невысокой стоимостью и простотой применения.

Активные красители характеризуются наличием активных атомов или групп атомов, способных в процессе крашения взаимодействовать с функциональными группами волокнистых материалов.

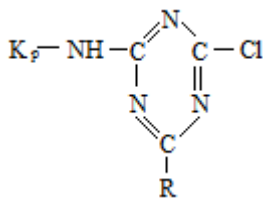
Строение молекул активных красителей можно представить в виде формулы:



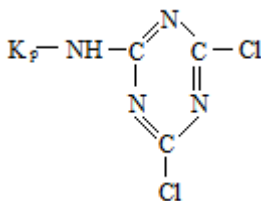
где K_p – хромофорная часть молекулы красителя; S – группа, придающая молекулам красителя растворимость в воде (SO_3Na или $COONa$); TX – реакционноспособная группа, в которой T – носитель активной группы, X – активный атом или группа, способные отделяться при взаимодействии красителя с волокном (в молекулах некоторых активных красителей X отсутствует).

При синтезе активных красителей используют различные красители (K_p): моноазокрасители и их металлические комплексы, кислотные антрахиновые красители, производные фталоцианина и др.

К наиболее распространенным активным азокрасителям относятся красители с реакционноспособными хлортриазиновыми группами:



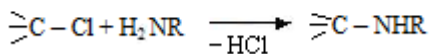
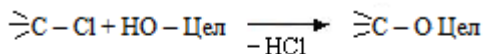
Монохлортриазиновые красители



дихлортриазиновые красители

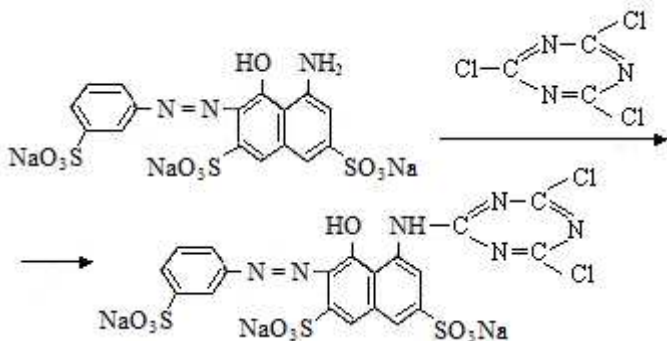
Реакционная способность хлортриазиновых красителей объясняется подвижностью атомов хлора, которые взаимодейст-

вуют с оксигруппами целлюлозы или аминогруппами белковых и полиамидных волокон, образуя ковалентные связи:



Наиболее высокой реакционной способностью обладают дихлортриазиновые красители.

Дихлортриазиновые красители получают взаимодействием азокрасителей с цианурхлоридом при 0-5°C. Например, краситель Активный яркокрасный 5 СХ образуется при действии цианурхлорида на моноазокраситель из метаниловой кислоты (дiazосоставляющая) и 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты (азосоставляющая):



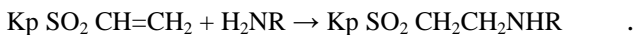
Активные винилсульфоновые красители выпускаются промышленностью в виде сернокислых эфиров β-оксиэтилсульфоновых производных:



Процесс крашения винилсульфоновыми красителями происходит в две стадии. Сначала неактивная форма красителя в щелочной среде, в которой ведется крашение, переходит в активную винилсульфоновую форму:



На второй стадии винилсульфоновая группа вступает в реакцию присоединения с гидроксильными группами целлюлозы или аминогруппами белковых или полиамидных волокон:



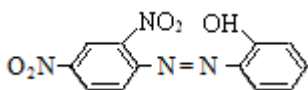
Известны активные красители, содержащие в молекулах другие реакционноспособные группы: акриламидные, азидные, N-метилольные и т.д.

5.8. Азопигменты

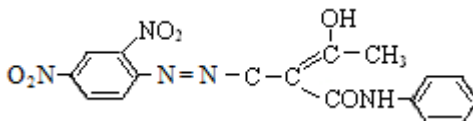
Нерастворимые в воде азокрасители называют пигментами. Их используют в текстильной промышленности для печати по различным тканям. Они не имеют сродства к волокнам, поэтому их закрепляют на волокнах с помощью специальных связующих, образующих на тканях пленку, в которой распределяется краситель. Пигментные печатные краски готовят смешением составляющих. Пигменты и печатные краски можно смешивать в любых соотношениях, что дает возможность значительно расширить цветовую гамму.

Пигменты отличаются высокой красящей способностью, устойчивостью к свету и мокрому обработкам. Рекомендуются для печатания по декоративным тканям и для крашения галантерейных изделий (занавески, шторы, тенты, галстуки и т.д.).

Пигменты используются также в лакокрасочной, полиграфической, резиновой, пластмассовой промышленности, при изготовлении карандашей, обоев. В зависимости от области применения к пигментам предъявляются различные требования. Однако все пигменты должны быть светостойкими, не растворяться в органических растворителях, выдерживать повышенную температуру, обладать укрывистостью. Оптимальные размеры частиц пигмента 1-8 мкм. Пигменты оранжевого цвета являются производными бензолазонафталина. пигмент оранжевый прочный получают из 2,4-динитроанилина и 2-нафтаола. Пигменты желтого цвета, например, пигмент желтый светопроочный, получают с использованием арилидов ацетоуксусной кислоты.



пигмент оранжевый
прочный



пигмент желтый светопрочный

Пигменты более глубоких цветов (красного, фиолетового и др.) получают при сочетании диазосоставляющих с азотолами.

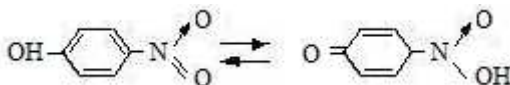
6. НИТРО- И НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

Нитро- и нитрозокрасители содержат в молекулах нитро- или нитрозогруппы (электроноакцепторные заместители), а также электронодонорные заместители, присоединенные к замкнутой (ароматической) цепочке сопряженных двойных связей.

6.1. Нитрокрасители

В зависимости от природы электронодонорного заместителя нитрокрасители делятся на нитрофенолы или нитронафтолы и ароматические нитроамины. Это один из старейших классов синтетических красителей. Они пригодны для крашения шерсти в чистый цвет, для крашения ацетатного шелка, для окраски хромовых кож в желтые и коричневые цвета. В форме пигментов и лаков красители этой группы применяются в полиграфической и лакокрасочной промышленности. Основной причиной отказа от широкого применения нитрокрасителей в текстильной промышленности явились, с одной стороны, их недостаточная устойчивость к ряду воздействий (свет, вода), а с другой – создание прочных и дешевых марок азокрасителей, не имеющих указанных недостатков.

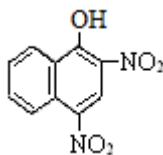
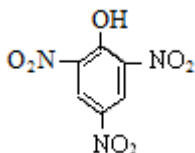
Переход нитросоединений в возбужденное состояние, придающее цвет, связан с возникновением хиноидной структуры:



В образовании хиноидной структуры участвует только одна нитрогруппа, поэтому введение в ароматическое ядро второй и третьей нитрогрупп не оказывает влияния на цвет соединения.

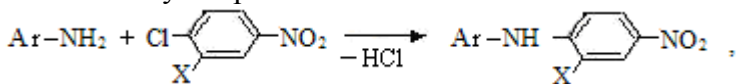
По технической классификации нитрокрасители относятся к кислотным и дисперсным красителям; их выпускают также в форме пигментов и лаков для нетекстильных отраслей промышленности.

Нитрофенолы и нитронафтолы. Старейшими представителями нитрофенолов и нитронафтолов являются пикриновая кислота (2,4,6-тринитро-фенол) и желтый Марциуса (2,4-динитронаф-тол-1):



Нитрофенолы, нитронафтолы и их сульфопроизводные имеют красивые, чистые желтые цвета, но низкую светостойкость, поэтому в настоящее время не используются.

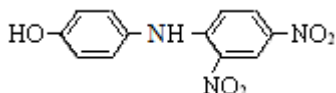
Нитроамины. Эти красители в качестве электронодонорного заместителя содержат аминогруппу. Аминогруппа является более сильным заместителем, чем оксигруппа, поэтому данные красители имеют более глубокую окраску, чем нитрофенолы. Они имеют желтые, желто-коричневые и коричневые цвета. Ароматические нитроамины получают конденсацией амина с ароматическими динитрохлор- или нитрохлорсульфопроизводными, у которых нитро- и сульфогруппы стоят в орто- и параположениях к атому хлора:



X = NO₂ или SO₃H.

По сравнению с нитрофенолами и нитронафтолами нитро-аминокрасители дают более устойчивые окраски и находят практическое применение.

Красители, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп, применяются как дисперсные красители для окрашивания ацетатного, полиэфирного, полиамидного волокна и пластических масс, например, получаемый из динитрохлорбензола и п-аминофенола в водной среде краситель дисперсный желтый прочный 2К:

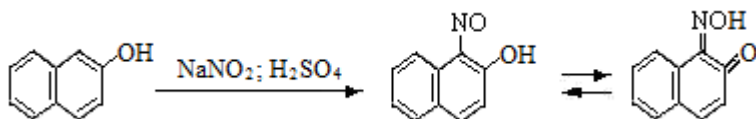


Растворимость дисперсных красителей в воде составляет от долей миллиграмма до нескольких миллиграммов в 1 л при комнатной температуре, 100-300 мг/л при 80-90°C. Растворимость увеличивается также при добавлении в ванну поверхностно-активных веществ (ПАВ). Частички красителя распределяются между цепями ПАВ и удерживаются в растворе во взвешенном состоянии. Из красильной ванны на волокно переходят частички красителя, диспергированные до размеров молекул и образующие истинный раствор. По мере перехода красителя на волокно новые порции красителя переходят в красильную ванну.

Нитроаминокрасители, содержащие сульфо- и карбоксильные группы, применяются для окрашивания кожи.

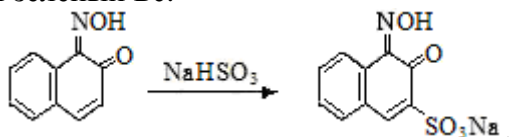
6.2. Нитрозокрасители

К нитрозокрасителям относятся производные о-нитрозофенолов и о-нитрозонафтолов. Практическое значение имеют лишь красители – производные 1-нитрозо-2-нафтола, который образуется при нитрозировании β-нафтола:



нитрозооксиформа хинонооксимная форма

Нитрозокрасители существуют в двух таутомерных формах – нитрозоокси- и хинонооксимной, причем последняя преобладает. 1-Нитрозо-2-нафтол выпускают в виде растворимого в воде биосульфитного производного, представляющего собой краситель протравной зеленый Бс:

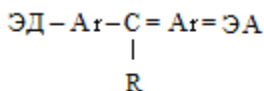


Протравной зеленый Бс применяется для печати по хлопчатобумажным тканям. В печатную краску вместе с красителем вводят ацетат железа. Протравные красители способны окрашивать целлюлозу только с помощью металлических протрав, образуя с ним на волокне нерастворимые лаки.

7. АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

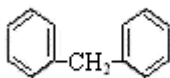
Арилметановые красители являются производными метана, у которого два или три атома водорода замещены арильными остатками.

Хромофорная система арилметановых красителей состоит из цепочки сопряженных двойных связей, которая включает два ароматических остатка и соединяющий их центральный атом углерода, имеет по концам электронодонорный (ЭД) и электроноакцепторный (ЭА) заместители:

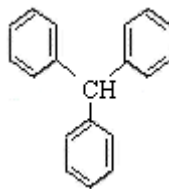


По строению такие красители делят на следующие группы.

1. Диарилметановые – производные дифенилметана.
2. Триарилметановые – производные трифенилметана:



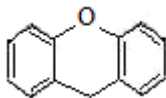
дифенилметан



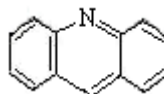
трифенилметан

Ксантеновые красители отличаются от красителей первой и второй групп наличием мостика из кислородного атома, который связывает арильные остатки в о, о'-положениях к центральному атому углерода.

Акридиновые красители отличаются от ксантеновых тем, что вместо кислородного мостика содержат мостик из атома азота:



ксантен



акридин

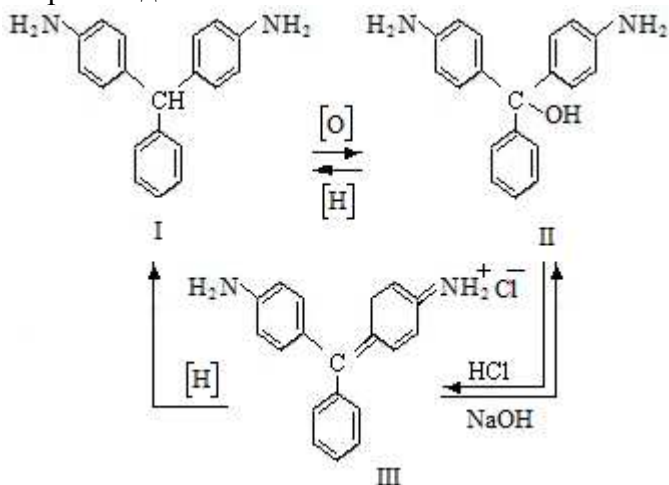
Арилметановые красители можно подразделить на основные, кислотные и хромовые. Практическое применение для текстильной промышленности имеют хромовые и некоторые кислотные арилметановые красители, которые применяют для крашения натурального шелка и шерсти. Основные красители широко используют в нетекстильных отраслях промышленности: для приготовления чернил, туши, копировальной бумаги, цветных карандашей.

Диарилметановые и акридиновые красители в настоящее время не имеют практического применения в легкой промышленности.

7.1. Триарилметановые красители

В зависимости от количества и вида ауксохромных групп триарилметановые красители делятся на диаминотриарилметановые, триаминотри-арилметановые, окситриарилметановые.

Для всех групп триарилметановых красителей характерны некоторые превращения, которые можно рассматривать на примере диаминопроизводных:



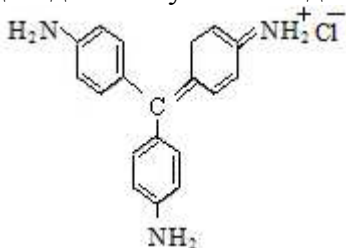
Соединения типа I бесцветны и называются лейкосоединениями. При окислении лейкосоединений образуются карбонильные основания II, которые в недиссоциированной форме также бесцветны. В кислой среде они образуют окрашенные соли (III), которые и являются красителями. При восстановлении красителей образуются их лейкосоединения I, а при действии щелочей – карбинольные основания II.

7.1.1. Триаминотриарилметановые красители

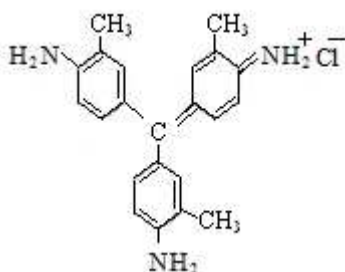
Среди красителей этой группы имеются как основные, так и кислотные марки. Введение третьего заместителя (свободной или замещенной аминогруппы) в пара-положение к централь-

ному атому углерода повышает цвет красителя, что приводит к получению красных, фиолетовых и реже синих марок, многие из которых представляют большую практическую ценность.

Основные красители. К ним принадлежит первый синтетический краситель – фуксин. Он представляет собой смесь парарозанилина с его моно- и диметилзамещенными. Фуксин получают окислением смеси анилина, о- и п-толуидинов. Триметилпроизводное парарозанилина получают из о-толуидина и формальдегида и выпускают под названием фуксин новый.



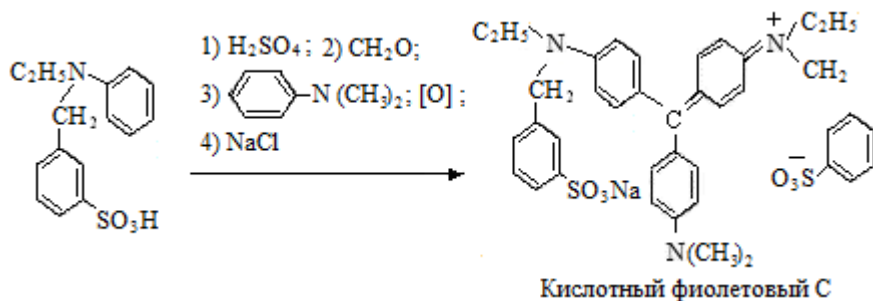
парарозанилин



фуксин новый

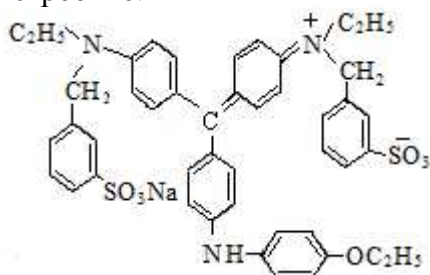
Фуксин – краситель ярко-красного цвета. Он имеет низкую устойчивость к свету, поэтому в текстильной промышленности не применяется. Его используют для окрашивания бумаги и кожи.

Кислотные красители. Они содержат в молекуле не менее двух сульфогрупп. Их получают теми же способами, что и кислотные диаминотриарилметановые красители. В качестве примера можно привести краситель кислотный фиолетовый С. Его получают сульфированием N-этил- N-бензилаанилина, конденсацией образовавшейся сульфокислоты с формальдегидом и последующим окислением полученного производного дифенилметана в карбинол и конденсацией карбинола с диметиланилином в присутствии окислителя:



Кислотный фиолетовый С применяют для крашения шерсти и шелка. Он образует окраски, недостаточно устойчивые к свету и сухому трению.

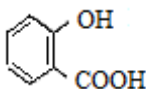
Более устойчивые окраски к трению, мокрым обработкам, в том числе к морской воде, образует краситель кислотный ярко-красный, имеющий строение:



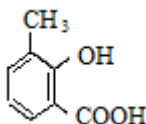
Краситель кислотный ярко-синий применяют для крашения шерсти, кожи и ковровой пряжи.

7.1.2. Окситриарилметановые красители

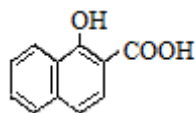
Красители этой группы являются производными оксикарбоновых кислот: салициловой, о-крезотиновой и 1-окси-2-нафтойной:



Салициловая



О-крезотиновая



1-окси-2-нафтойная

кислота

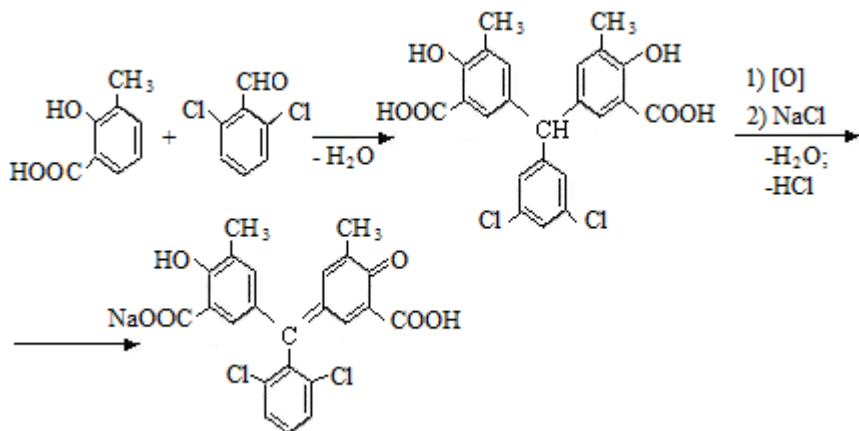
кислота

кислота

По технической классификации окситриарилметановые красители относятся к протравным красителям для шерсти.

Наличие в молекулах карбоксильных групп сообщает красителям хорошую растворимость и кислотность, достаточную для придания им сродства к белковым волокнам. Наличие оксигруппы в орто-положении к карбоксильной придает способность к комплексообразованию с металлами, обычно с хромом.

Краситель хромовый чисто-голубой для шелка получают конденсацией о-резотиновой кислоты с 2,6-дихлорбензальдегидом с последующим окислением:



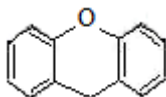
Хромовый чисто-голубой для шелка

Указанный краситель окрашен в цвет бордо, и такую же окраску он придает белковым волокнам. После обработки окрашенного волокна солями хрома цвет углубляется до чисто-голубого. Это объясняется тем, что в комплексообразовании с Cr^{+3} принимает участие кислород карбонильной группы. Координационная связь с атомом хрома образуется за счет одной из неподеленных пар электронов атома кислорода, который включен в сопряженную систему, ответственную за поглощение данным красителем света в видимой части спектра. Кроме того,

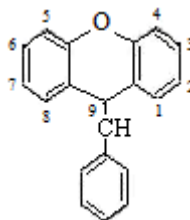
хромирование повышает устойчивость окрасок к мокрым обработкам и свету.

7.2. Ксантеновые красители

Ксантеновые красители являются производными гетероциклического соединения ксантена. Практическое применение находят производные 9-фенилксантена.



ксантен

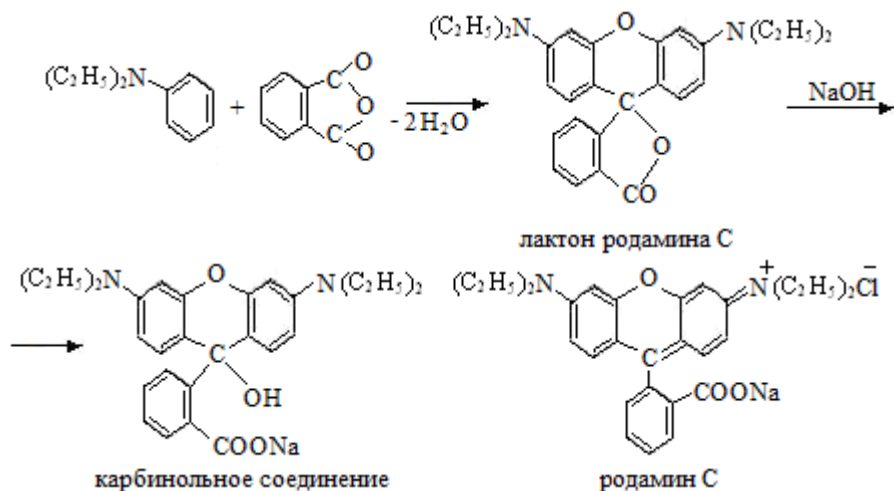


9-фенилксантен

Молекулы ксантеновых красителей содержат не менее двух гидроксильных или аминогрупп в пара-положениях к центральному атому углерода. Часто они содержат карбоксильную группу в бензольном ядре, не связанном с другими ядрами атомом кислорода, в орто-положении к центральному углеродному атому.

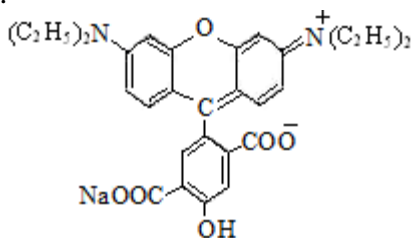
Практическое применение в легкой промышленности находят диаминоксантеновые красители. В эту группу входят яркие красные и фиолетовые красители. В их молекулах содержатся электронодонорные и электроноакцепторные заместители в виде свободных или замещенных амино групп, занимающих пара-положение к центральному атому углерода. По технической классификации они относятся к основным, кислотным и хромым красителям.

Основной краситель родамин С получают из фталевого ангидрида и м-диэтиламинофенола:



Родамин С – краситель ярко-красного цвета с синеватым оттенком. Окрашивает белковые волокна без протрав, а хлопок – по таннино-сурьмяной протраве. Устойчивость окрасок невысокая. Применяется для крашения кожи, бумаги, мыла.

Из м-диэтиламинофенола и ангидрида 5-окситримеллитовой кислоты получают краситель хромовый ярко-красный 4С:



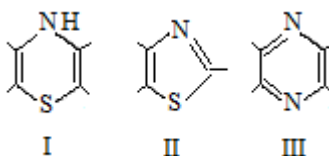
который относится к протравным красителям для шерсти. При хромировании на волокне данный краситель вступает в комплексообразование с трехвалентным атомом хрома без изменения цвета красителя. Однако устойчивость окрасок к мокрым обработкам и свету при этом значительно возрастает.

8. СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сернистыми красителями называют красящие вещества, получаемые по реакциям некоторых органических соединений с серой или полисульфидами натрия, в качестве органических соединений при этом используют ароматические моно- и диамины, динитросоединения, amino- и нитрофенолы, индоанилины. Процесс их взаимодействия с серой называют осернением.

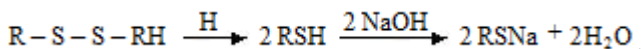
Сернистые красители образуют на целлюлозных волокнистых материалах окраски с хорошей устойчивостью к мокрым обработкам и в некоторых случаях с достаточной устойчивостью к свету. Но окраски имеют недостаточную яркость и чистоту оттенков, а также невысокую устойчивость к мокрым обработкам и хлору. Поэтому в настоящее время сернистые красители утрачивают свое былое значение, их выпуск снижается вследствие внедрения в производство более качественных красителей (активных, прямых, кубовых и др.).

Молекулы черных, синих и зеленых сернистых красителей содержат тиазиновые (I) кольца, молекулы желтых, оранжевых и некоторых коричневых красителей – тиазоловых (II), а молекулы красно-коричневых, бордовых и фиолетовых сернистых красителей – диазиновых (III) кольца:



Сернистые красители представляют собой вещества с большой молекулярной массой, отдельные молекулы их соединяются дисульфидными связями.

Для перевода сернистых красителей в растворимое состояние их восстанавливают действием сернистого натрия Na_2S в щелочной среде. При этом дисульфидные связи разрываются и образуется растворимое в щелочи лейкосоединение:



Образующаяся натриевая соль лейкосоединения сернистого красителя растворима в воде и обладает сродством к целлюлозным волокнам. После крашения натриевая соль лейкосоединения гидролизует, окисляется и переходит на волокне в краситель.

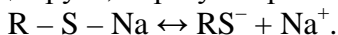
Процесс осернения ароматических аминов, динитросоединений, amino- и нитрофенолов, индоанилинов и других соединений осуществляют двумя способами: запеканием и варкой.

Запекание проводят при 200-250°C в котлах специальной конструкции. Запеканию подвергают только сухие органические продукты и серу. Процесс варки ведут в жидкой, обычно водной среде при 100-160°C, применяя для осернения полисульфиды натрия.

При варке или запекании образуются смеси различных веществ сложного строения с большой молекулярной массой, которые очищают от примесей и выпускают под названием сернистые красители. Строение и свойства сернистых красителей изменяются в зависимости от условий их получения: соотношения реагентов, температуры, длительности процесса и др.

Сернистые красители применяют для крашения хлопчатобумажного и вискозного штапельного волокна, предназначенного для полушерстяных тканей, для крашения пряжи, хлопчатобумажных тканей в средние и темные тона, вискозных тканей, а также трикотажа.

Перед крашением сернистые красители переводят в растворимую форму натриевых солей лейкосоединений. В качестве восстановителя обычно используют сульфид натрия в виде концентрированных водных растворов (200 г/л). Натриевая соль лейкосоединения сернистого красителя хорошо растворяется в воде и обладает сродством к целлюлозным волокнам. При растворении она диссоциирует, образуя окрашенный анион:



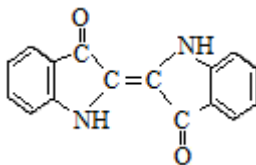
Для повышения выбираемости лейкосоединения волокном, как и при крашении прямыми красителями, в красильную ванну вводят электролит хлорид натрия.

Крашение сернистыми красителями заключается в проведении операций приготовления красильной ванны, крашения и окисления на волокне лейкосоединения красителя. Для повышения устойчивости окрасок после окисления проводят обработку специальными закрепителями или солями хрома и меди.

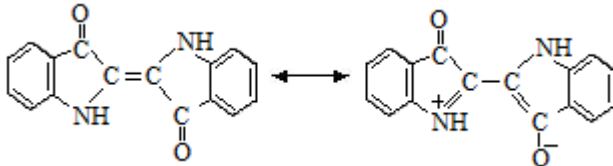
Сернистые красители гигроскопичны, поэтому их хранят в сухих помещениях, в закрытой таре. Даже в таких условиях хранения происходит частичное разложение сернистых красителей, однако в этом случае они остаются пригодными для крашения.

9. ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

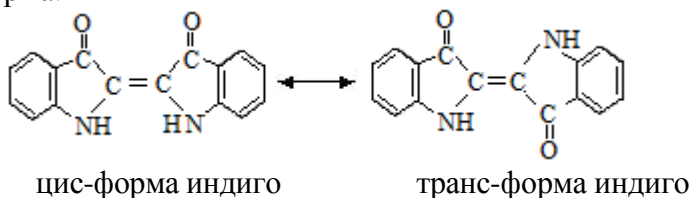
Индигоидные красители получили свое название от красителя индиго, известного с древних времен:



Хромофорная система индиго характеризуется внутриионизированной сопряженной системой с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями по концам, при этом часть звеньев цепочки сопряжения входит в гетероциклический остаток (индол). Хромофорная система Индиго характерна для всех индигоидных красителей.



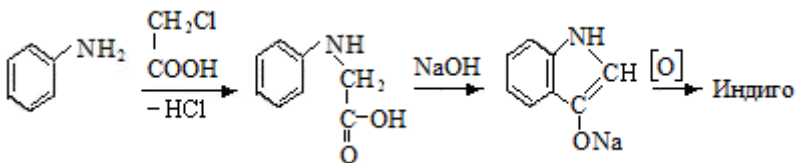
Индигоидные красители могут существовать в двух стереоизомерных формах – цис- и транс-. Более устойчивой является транс-форма.



В зависимости от природы входящих в молекулу красителей ароматических ядер их можно условно разделить на собственно индигоидные, тиюиндигоидные и несимметричные индигоидные.

9.1. Собственно индигоидные красители

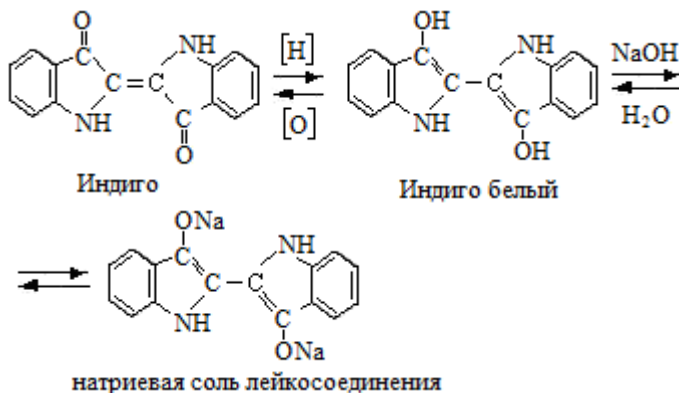
Представителем этой группы красителей является индиго. До конца XIX века его добывали из стеблей и листьев растений рода индигофера, произрастающих в тропических странах. В настоящее время индиго получают синтетическим путем. Исходными продуктами метода получения индиго, применяемого в России, являются анилин и монохлоруксусная кислота. Конечный продукт образуется при щелочном плавлении образующейся вначале фениламиноуксусной кислоты и последующем окислении натриевой соли индоксила:



Индиго представляет собой порошок темно-синего цвета, нерастворимый в воде, спирте, в растворах щелочей и слабых кислот.

При восстановлении индиго образуется бесцветное лейкосоединение – индиго белый, который обладает кислотными свой-

ствами и легко растворяется в растворах щелочей с образованием соли:



Восстановление чаще всего проводят при помощи дитионита (гидросульфита) натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в растворе едкого натра. Натриевые соли лейкосоединения индигоидных красителей хорошо растворяются в воде и обладают сродством к целлюлозным волокнистым материалам. При крашении они выбираются волокнами из ванны, а при дальнейшем гидролизе и окислении образуют на волокне нерастворимые в воде красители.

По технической классификации индигоидные красители относятся к классу кубовых. «Кубами» называют растворы щелочных солей лейкосоединений — отсюда и название этого класса красителей, кубовые красители находят широкое применение для печати по тканям из хлопка, льна и вискозного волокна, их применяют для крашения хлопчатобумажных вискозных тканей, вискозного штапельного волокна, хлопка. Отдельные марки кубовых красителей, не требующих при растворении сильнощелочной среды, применяют для крашения шерсти, натурального шелка, кожи.

Окраски индиго не очень яркие, умеренно устойчивы к стирке и довольно светостойки, но мало устойчивы к трению и действию хлора; краситель под названием индиго М в специальной выпускной форме применяется для крашения меха.

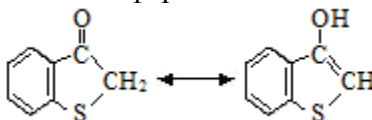
Гораздо больший практический интерес представляют галогензамещенные индиго, которые имеют более красивые и яркие оттенки, устойчивые к хлору. Лейкосоединения галогензамещенных индиго обладают большим сродством к волокну и выбираются из ванны значительно интенсивнее, чем лейкоиндиго, поэтому образуют окраски, более устойчивые к мокрым обработкам и трению, чем индиго.

Галогензамещенные индиго получают галогенированием индиго в концентрированной серной кислоте, нитробензоле или уксусной кислоте (5,5',7,7'-галогензамещенные) или применением при синтезе полупродуктов, содержащие в молекулах галогены (4,4',6,6'-галогензамещенные). Важнейшим галогензамещенным является 5,5',7,7'-тетраброминдиго, который выпускается под названием броминдиго:

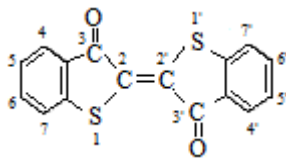


9.2. Тиоиндигоидные красители

Тиоиндигоидные красители в отличие от индигоидных содержат атом серы вместо атома азота. Их основой является тиоиндоксил (3-гидроситионафтен), существующий, как и индоксил, в таутомерных кето- и енольной формах:



Простейший представитель этой группы красителей – тиоиндиго красный С (тиоиндиго):

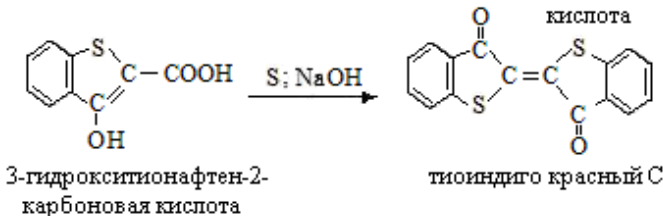


Замена атома азота в индиго атомом серы приводит к повышению цвета от синего до красного с синим оттенком.

Тиоиндигоидные красители в отличие от индигоидных имеют более высокую и разнообразную окраску, зависящую от положения заместителей в ароматических ядрах. Они более устойчивы к действию химических агентов (окислителям, кислотам, щелочам и др.). Например, окраска тиоиндиго красного С не обесцвечивается при действии разбавленной азотной кислоты, хлора и др. Растворы сульфида натрия восстанавливают тиоиндигоидные красители в лейко-соединения, что позволяет использовать их в крашении в смеси с сернистыми красителями.

Восстановление тиоиндигоидных красителей дитионитом натрия можно проводить в слабых щелочных средах и при низкой температуре, что позволяет использовать их для крашения не только целлюлозных волокон, но также шерсти, шелка, меха.

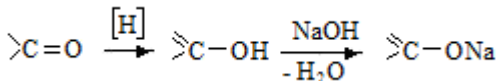
Получение тиоиндигоидных красителей сводится к синтезу 3-гидрокситионафтена и его замещенных с последующим окислением серой или полисульфидами натрия в щелочной среде. Тиоиндиго красный С получают из антраниловой кислоты. Используя диазореакцию, сначала получают тиосалициловую кислоту, затем превращают ее в карбоксифенилтиогликолевую кислоту, которая при обработке концентрированной щелочью превращается в 3-гидрокситионафтен-2-карбоновую кислоту; окисление последней дает тиоиндиго красный С:



Тиоиндиго красный С представляет собой порошок темно-красного цвета, нерастворимый в воде. Он легко восстанавливается-гидросульфитом (дитионитом) натрия в щелочной среде, образуя кубовый краситель золотисто-желтого цвета.

9.3. Применение кубовых индигоидных красителей

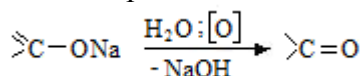
Кубовые красители обладают субстантивностью к волокну только в виде лейкосоединений. Для перевода в лейкосоединение кубовый краситель обрабатывают восстановлением в присутствии щелочи, при этом образуется растворимая в воде натриевая соль лейкосоединения:



В качестве восстановителей при крашении обычно применяют дитионит (гидросульфит) натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а при печати – ронгалит (окси-метансульфинат натрия) $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$. Скорость восстановления зависит от природы восстановителя и температуры восстановления. Большинство кубовых красителей восстанавливается при 50-70° С.

Крашение осуществляют тремя способами: щелочно-восстановительным, суспензионным и лейкокислотным.

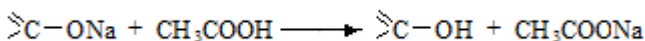
Щелочно-восстановительный способ крашения состоит из следующих стадий: приготовления маточного куба (т.е. концентрированного раствора натриевой соли лейкосоединения красителя), собственно крашения (адсорбция лейкосоединения поверхностью волокна и диффузии в глубь волокна), окисления лейкосоединения на волокне и перехода его в нерастворимую форму, промывки волокна с применением поверхностно-активных веществ. Окисление лейкосоединения на волокне можно представить схемой:



Недостатками щелочно-восстановительного способа крашения является его сложность, а также образование неровных окрасок, связанных с высоким сродством лейкосоединения к волокну.

При суспензионном способе крашения волокнистый материал обрабатывают высокодисперсной суспензией невосстановленного красителя, затем восстанавливают краситель щелочным раствором дитионита непосредственно на волокне, для суспензионного крашения пригодны только кубовые красители в специальной выпускной форме с размером частиц не только более 1-3 мкм, так как в противном случае не удастся получить высокодисперсную устойчивую суспензию красителя.

Лейкокислотный способ крашения можно рассматривать как разновидность суспензионного способа. Для него не имеет значения степень дисперсности частиц, поэтому пригодны кубовые красители всех выпускных форм. При лейкокислотном способе на первой стадии волокнистый материал обрабатывают суспензией кубовой кислоты (лейкокислотой). Для приготовления суспензии маточный куб вливают в раствор уксусной кислоты и диспергатора. Получение лейкокислоты можно представить схемой:

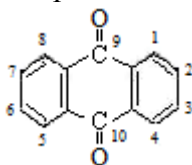


При подкислении маточного куба в присутствии диспергатора образуется высокодисперсная суспензия лейкосоединения (суспензия лейкокислоты или кубовой кислоты). Цвет кубовой кислоты от-

личается от цвета маточного куба. После обработки волокнистого материала суспензией лейкокислоты производят проявление окраски в щелочном растворе дитионита, затем окисление и промывку. Лейкокислота, обладая малым сродством к волокнистым материалам, равномерно распределяется на их поверхности, благодаря чему образуются ровные окраски с глубоким прокрашиванием волокна.

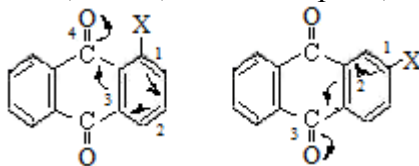
10. АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Основой антрахиноновых красителей является антрахинон :



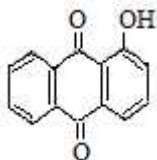
Видно, что молекула антрахинона состоит из двух бензольных ядер, которые соединены двумя карбонильными группами. Карбонильные группы в хромоформной системе антрахиноновых красителей являются электроноакцепторными (ЭА) заместителями, разобщающими сопряженные системы.

Антрахинон имеет слабую желтую окраску. При введении электронодонорных (ЭД) заместителей в молекулу антрахинона окраска углубляется и ее интенсивность усиливается вследствие взаимодействия заместителей с карбонильными группами по сопряженной цепочке. Глубина окраски соединений зависит от положения ЭД-заместителей. При введении ЭД-заместителя в положение 1 окраска соединения глубже, чем в положение 2. Сопряженная цепочка в первом случае длиннее (4 звена), чем во втором (3 звена):

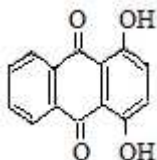


В соответствии с этим 1-гидроксиантрахинон имеет оранжевую окраску, а 2-гидроксиантрахинон – желтую; 1-аминоантрахинон – красную, а 2-аминоантрахинон – оранжевую.

Введение второго ЭД-заместителя приводит к углублению окраски:



оранжевый



красный

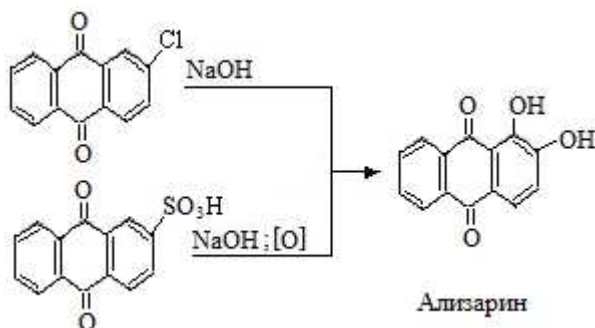
По технической классификации антрахиноновые красители делятся на следующие классы: протравные красители для хлопка, кислотные красители, протравные красители для шерсти (хромовые), дисперсные, активные, кубовые полициклические красители и кубозоли.

Антрахиноновые красители имеют яркие окраски и высокую устойчивость к свету, поэтому находят широкое практическое применение.

10.1. Протравные красители для хлопка

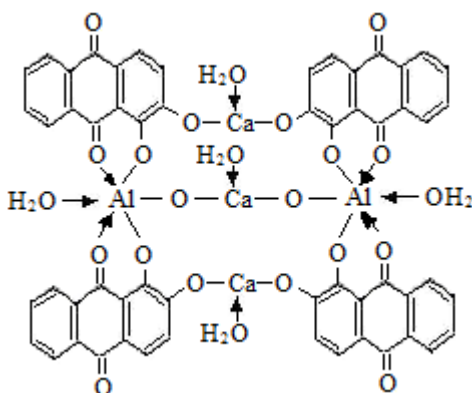
К протравным красителям для хлопка относятся гидроксипроизводные антрахинона. Эти красители называют также ализариновыми, так как первым представителем этого класса был ализарин, известный очень давно.

Ализарин получают щелочным плавлением 2-хлорантрахинона или 2-сульфокислоты антрахинона в присутствии окислителя.



Ализарин не обладает сродством к целлюлозным волокнам и окрашивает их только после предварительного протравливания солями металлов. По алюминиево-кальциевой протраве ализарин образует на целлюлозных волокнах ярко-красные окраски с синеватым оттенком («кумачовый цвет»), по хромовой протраве – коричневые окраски, по железной протраве – фиолетовые окраски.

При крашении между красителем и металлом образуется внутрикомплексная соль, называемая лаком. Например, при крашении ализарином по алюминиево-кальциевой протраве металлом-комплексобразователем является алюминий, а с кальцием происходит солеобразование за счет оксигруппы. Образовавшемуся алюминиево-кальциевому лаку ализарина приписывается следующее строение:



Известны протравные антрахиноновые красители оранжевого, синего, каштанового цветов.

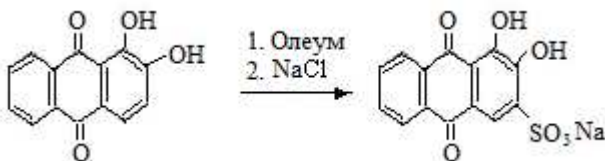
Протравные красители, несмотря на высокую устойчивость к свету и мокрым обработкам, из-за сложности процесса крашения в настоящее время в текстильной промышленности не применяются.

10.2. Кислотные и хромовые антрахиноновые красители

Такие красители по химическому строению представляют собой сульфокислоты гидрокси- или аминоантрахинонов. Большая их часть пригодна для крашения белковых и полиамидных волокон без хромирования, и, следовательно, относится к классу кислотных красителей.

Кислотные и хромовые красители подразделяются на две группы: красители с сульфогруппой в антрахиноновом ядре (производные гидрокси- и аминоантрахинонов) и красители, содержащие сульфированную ариламиногруппу.

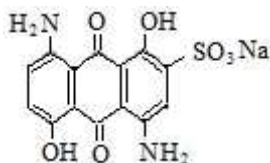
Красители с сульфогруппой в антрахиноновом ядре. Среди сульфопроизводных гидроксидантрахинонов в текстильной промышленности находит применение краситель хромовый красный ализариновый, который получают сульфированием ализарина:



хромовый красный ализариновый

Этот краситель по хромовой протраве образует на шерсти окраску цвета бордо, по алюминиевой протраве – алюю.

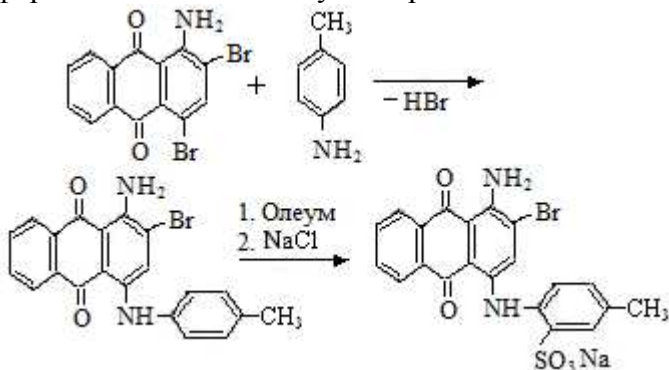
Аминогруппа имеет более сильный электронодонорный характер, чем гидроксильная, поэтому введение аминогрупп в молекулу антрахинона приводит к углублению цвета. Красивую ярко-синюю окраску образует на шерсти краситель синий антрахиноновый, имеющий строение:



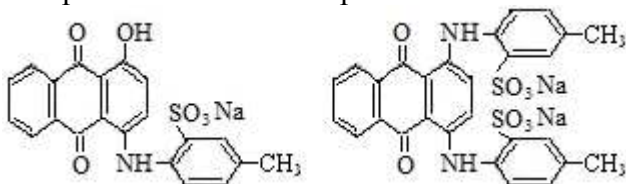
Указанные выше красители дают окраски, отличающиеся высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам.

Красители, содержащие сульфированную ариламиногруппу. Такие красители отличаются яркостью и чистотой оттенков, высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам. Поэтому относятся к числу лучших красителей для шерсти и находят широкое практическое применение.

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый получают конденсацией 2,4-дибром-1-аминоантрахинона с п-толуидином с последующим сульфированием 5%-ным олеумом при 15-20°C:



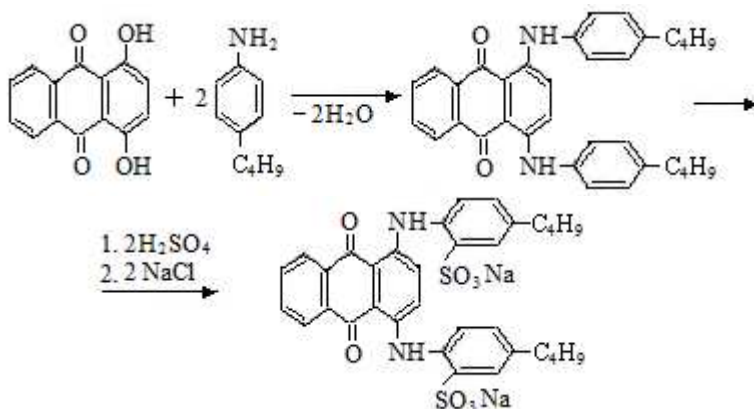
Из 1,4-диоксиантрахинона и п-толуидина в зависимости от условий проведения реакции получают кислотный фиолетовый антрахиноновый или хромовый зеленый антрахиноновый:



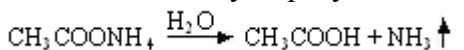
Указанные выше красители находят применение для крашения шерсти. Они образуют яркие окраски с хорошей устойчивостью к мокрым обработкам.

Введение в молекулы кислотных ариламиноантрахиноновых красителей длинных алкильных остатков с числом углеродных атомов от 4 до 20 увеличивает сродство красителей к волокнам и значительно повышает устойчивость окрасок к мокрым обработкам. Это объясняется тем, что алкильные группировки образуют с волокном дополнительные межмолекулярные связи. Сродство увеличивается настолько, что красители выбираются белковыми волокнами из слабокислой, почти нейтральной ванны. Такие красители выпускаются под названием «Кислотные антрахиноновые Н».

Кислотные антрахиноновые нейтральноокрашающие красители обычно получают арамированием замещенных антрахинонов алкиланилинами. Например, кислотный зеленый антрахиноновый Н2С получают из хинизарина (1,4-диоксиантрахинона) и п-бутиланилина по схеме:



При крашении шерсти кислотными антрахиноновыми нейтрально красящими красителями в ванну вместо уксусной кислоты вводят ее соль – ацетат аммония –которая диссоциирует в воде, создавая в красильной ванне слабокислую среду:

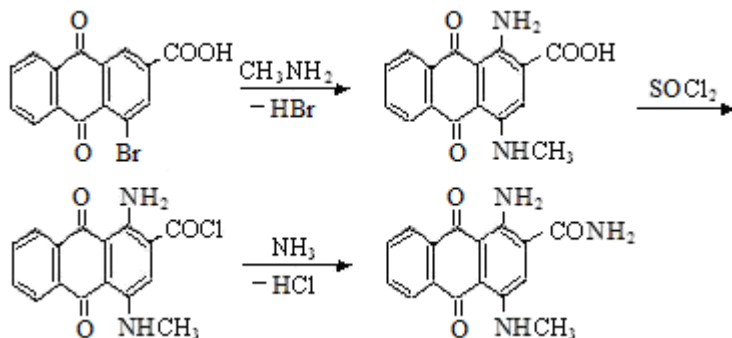


Кислотные антрахиноновые красители с буквой Н в названии можно применять для крашения из нейтральной ванны полушерстяных тканей, выработанных из смеси шерстяных и целлюлозных волокон. Это возможно потому, что фиксация этих красителей на белковых и целлюлозных волокнах может осуществляться за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, как и при крашении целлюлозы прямыми красителями.

10.3. Дисперсные антрахиноновые красители

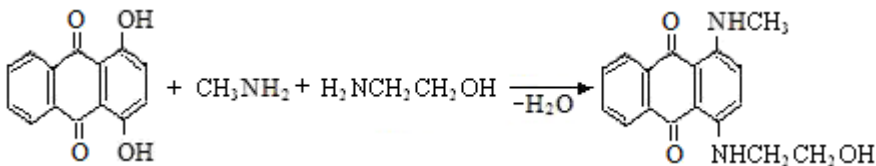
Дисперсные антрахиноновые красители не содержат в своем составе карбоксильных или сульфогрупп, поэтому не растворимы в воде. Такие красители используются для крашения из тонкодисперсных водных суспензий. Следовательно, их молекулы должны иметь небольшую молекулярную массу и содержать группы, облегчающие диспергирование красителя в водной фазе – свободные и алкилированные аминогруппы (NH_2 , NHR , NR_2) и особенно гидроксиалкилированные аминогруппы, например, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и др.

Так, краситель дисперсный синий 3 получают из 4-бром-Х-амино -антрахинон-2-карбоновой кислоты и метиламина по схеме



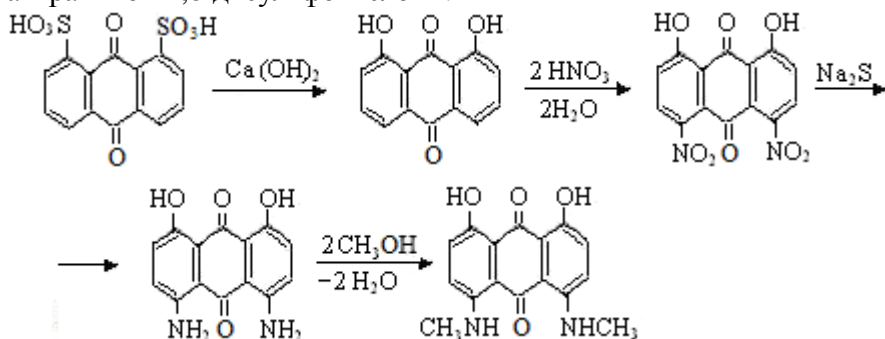
Дисперсные красители с гидроксиалкильными остатками в амино-группе легко диспергируются и диффундируют в глубь волокна, образуя ровные и устойчивые окраски.

При нагревании хинizarина с метиламином и этаноламином в изобутиловом спирте получается краситель дисперсный синий К:

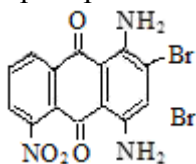


Среди дисперсных антрахиноновых красителей находится ряд красителей, синтезированных специально для крашения полиэфирных волокон. Они отличаются от прочих дисперсных красителей несколько более высокой молекулярной массой и наличием в молекулах таких групп, как Br, Cl, NO₂, C₂H₅, OH и др.

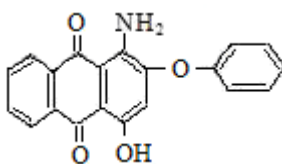
Дисперсный темно-синий полиэфирный краситель получают из антрахинон-1,8-дисульфокислоты:



Для крашения полиэфирных волокон применяются и другие красители, например:



дисперсный синий
4К полиэфирный

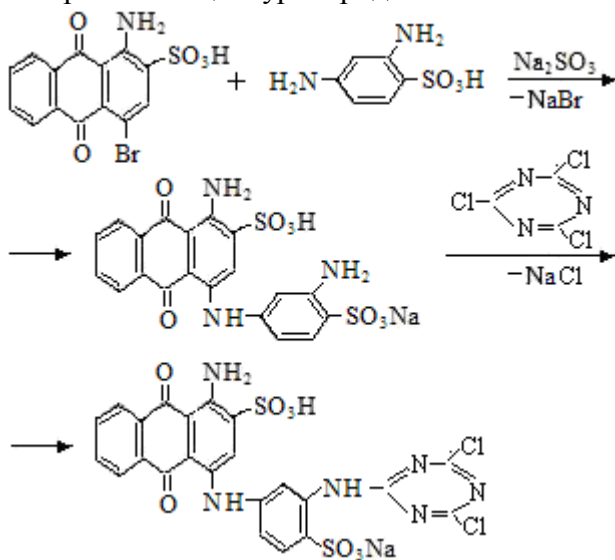


дисперсный розовый
2С полиэфирный

10.4. Активные антрахиноновые красители

Активные антрахиноновые красители, как и активные азо-красители, отличаются простотой применения и высокой устойчивостью окрасок к мокрым обработкам, а по светостойкости окрасок превосходят их.

Самыми распространенными видами активных антрахиноновых красителей являются монохлортриазиновые, дихлортриазиновые и винилсульфоновые. Дихлортриазиновый краситель активный ярко-голубой КХ получают взаимодействием броманиновой кислоты с 1,3-фенилендиамин-4-сульфо-кислотой с последующим анилированием цианурхлоридом:

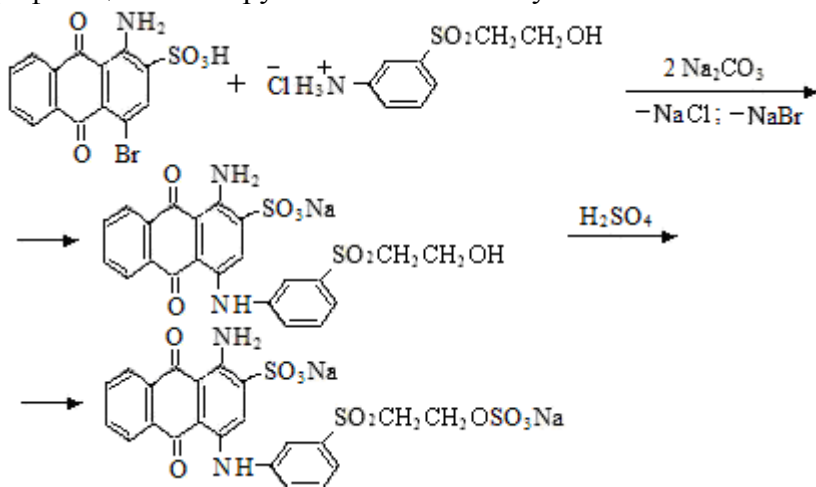


Активный ярко-голубой КХ, как и все дихлортриазиновые красители, обладает высокой активностью и взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы уже при 20-25°C в слабощелочной среде, образуя ковалентную связь. Окраски отличаются высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам,

но устойчивость к действию пероксида водорода и гипохлорита натрия недостаточно высока.

Замещая второй активный атом хлора в реакционноспособной группировке триазиновых красителей ариламиногруппой, получают монохлортриазиновые красители.

Винилсульфоновый краситель активный ярко-голубой 2 КТ получают взаимодействием бромаминовой кислоты с гидрохлоридом 3-(β-оксиэтил-сульфонил)-анилина с последующей этерификацией оксигруппы 3-5%-ным олеумом:



Винилсульфоновые красители менее активно взаимодействуют с волокном, чем дихлортриазиновые, но более активно, чем монохлортриазиновые.

11. ОКИСЛЯЕМЫЕ КРАСИТЕЛИ

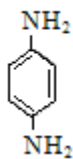
К окисляемым красителям относят органические полупродукты ароматического ряда: амины, фенолы, нафтолы и их производные, которые применяют в основном для крашения меха. В отличие от готовых красителей они бесцветны или слабо окрашены. Красящие вещества из них образуются непосредственно в

красильной ванне на волосяном покрове меховых шкурок благодаря процессу окисления полупродуктов в окрашенные соединения.

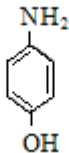
Окисляемые полупродукты обладают небольшой молекулярной массой, легко растворяются в горячей воде, благодаря чему способны проникать в закрытую структуру кератинового волокна, малодоступную в данных условиях для красителей других классов. Общим свойством указанных полупродуктов является их чрезвычайно легкая окисляемость. В процессе окисления образуются окрашенные соединения большой молекулярной массы, которые не растворяются в воде, спирте и других растворителях. С помощью окисляемых красителей волосяной покров меховых шкурок окрашивают в естественные тона: черный, коричневый, серый и беж. При этом интенсивность окраски острого волоса при крашении в цветные тона как правило выше интенсивности окраски пухового волоса, что очень важно для ценных видов пушнины.

Еще одним важным достоинством окислительного крашения является наличие блеска на окрашенных шкурках, причем с усилением интенсивности окраски блеск волосяного покрова не ухудшается, а наоборот, усиливается. Это объясняется проявлением так называемого «полирующего» эффекта в процессе откати окрашенных шкурок с опилками. Нерастворимые пигменты, образуемые в структуре волоса в результате окисления, «полируются» опилками, вследствие чего и возникает эффект улучшения блеска.

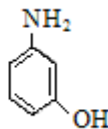
Наибольшее применение в окислительном крашении находят ароматические амины:



п-фенилендиамин
Rodol D



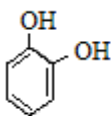
п-аминофенол
Rodol P Base



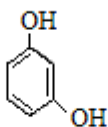
м-аминофенол
Rodol EG

При окислении полупродуктов, в которых амино- или окси- группы находятся в п-положении по отношению друг к другу, получаются более интенсивные окраски, чем при окислении соединений, имеющих заместители в о- или м-положениях.

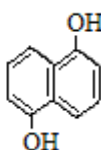
Наряду с аминами и аминифенолами широко используются оксипроизводные: фенолы и нафтолы, например,



пирокатехин
Rodol C

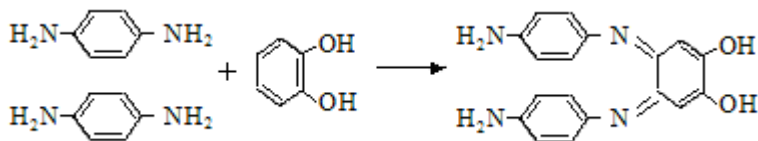


резорцин
Rodol RC



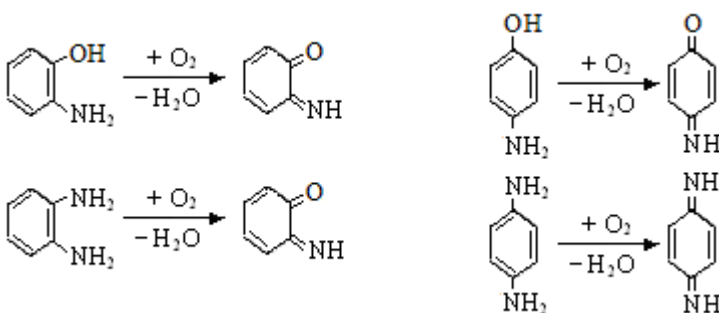
1,5-дигидроксинафталин

Органические соединения, применяемые для крашения меха, имеют одну характерную особенность: все они способны легко окисляться с образованием продуктов, обладающих хиноидной структурой. При дальнейшем окислении пероксидом водорода в условиях красильной ванны образуются глубокоокрашенные вещества. Так, при окислении п-фенилендиамина и пирокатехина, взятых в соотношении 2:1, возможно образование промежуточного продукта по схеме:



При крашении такой композицией волоса, протравленного дихромовой кислотой, получается интенсивная черная окраска.

Окисление ароматических о- и п-фенилдиаминов, о- и п-аминофенолов проходит в соответствии со следующими схемами:



Хинонмоноимины и хинондиимины представляют собой нестойкие весьма реакционноспособные соединения, легко вступающие в реакции полимеризации с образованием более сложных молекул.

При совместном окислении ароматических аминов или ароматических аминов с фенолами образуются продукты конденсации, обладающие интенсивными красящими свойствами и получившие название индаминов, индофенолов и индоанилинов. Образование индофенолов и индаминов обычно протекает при низких температурах в нейтральной или слабощелочной среде.

Ароматические амины, аминафенолы и оксифенолы, применяемые для крашения меха, представляют собой в чистом виде бесцветные соединения. Они не имеют присущих красителям хромофорных групп, поэтому и не могут непосредственно окрашивать мех. Эти продукты являются или слабыми основаниями (амины), или слабыми кислотами (оксифенолы), или амфотерными соединениями (аминафенолы). Окрашивание меха происходит лишь при окислении указанных продуктов и образовании в результате этого красящих веществ непосредственно в красильной ванне и на волосаном покрове. Таким образом, при крашении меха одновременно происходит и синтез красителей на волокне, что в значительной мере осложняет как про-

ведение процесса крашения, так и изучение образующихся в красильной ванне и на волокне красящих веществ.

11.1. Ассортимент и колористические свойства окисляемых красителей для меха

Серый для меха Д. Окрашивает мех в серые тона: без протравы – в красновато-серый, по хромпиковой протраве – в зеленовато-серый, по железной – в голубовато-серый и по медной – в оливково-серый. В свое время диметил-п-фенилендиамин находил широкое применение при крашении меха в серый цвет, однако вследствие весьма слабой устойчивости окраски к свету был заменен более прочным красителем – серым для меха А.

Серый для меха ДА. Окрашивает мех в серо-коричневые тона: без протравы – в красно-серый, по хромпиковой протраве – в серо-коричневый, по железной – в красновато-серый и по медной – в темно-коричневый. В смеси с другими окислительными красителями ведет себя, как м-толуилендиамин. С п-фенилендиамином дает фиолетово-черные, а при малых концентрациях – серо-голубые тона, переходящие постепенно в красно-коричневые.

Желтый для меха Н. Окрашивает мех в желто-коричневый цвет без протравы, по железной протраве — в желтый, по хромпиковой и медной – в желто-коричневые тона. Применяется как нюансирующий краситель.

Серый для меха А. Окрашивает мех в серые тона: без протравы в голубовато-серый, по хромпиковой протраве в зеленовато-серый, по железной – в желтовато-серый. Основание 4-аминодифениламина окрашивает непротравленный волос в фиолетово-красный, а по хромпиковой протраве – в вишнево-красный тон. В смеси с м-толуилендиамином, 2,4-диаминоанизолом и др. дает сине-голубые и сине-черные тона.

Резорцин. Без протравы мех не окрашивает, по хромпиковой протраве окрашивает в светлый бежевый цвет; при краше-

нии с п-фенилендиамином дает коричневые тона хорошей насыщенности. Широко применяется в меховой промышленности при крашении в коричневые цвета. Прочность окраски удовлетворительная.

Пирогаллол. Окрашивает мех без протравы в серо-коричневый цвет по хромпиковой протраве – в коричневый, по медной – в красновато-коричневый и по железной протраве – в серый цвет. При крашении по хромпиковой и медной протраве получается окраска хорошей прочности. При совместном крашении с другими окисляемыми красителями пирогаллол в ряде случаев повышает светопрочность окрасок.

Коричневый для меха А. П-аминофенол – основание – окрашивает мех без протравы в желто-коричневый цвет, по хромпиковой протраве – в серо-коричневый и по медной – в темно-коричневый. Применяется в сочетании с другими полупродуктами при крашении в коричневые тона.

Желтый. Окрашивает мех без протравы в желтый, по хромпиковой и железной протраве – в желто-коричневый и по медной протраве – в красно-коричневый цвета. Применяется главным образом как нюансирующий краситель.

Коричневый для меха ХАФ. Окрашивает мех в желто-коричневые тона: без протравы – в желтый, по железной протраве – в желто-коричневый, по хромпиковой и медной – в коричневые. Окраски более прочные, чем при крашении о-аминофенолом. Применяется как нюансирующий краситель. Добавление его к другим окислительным красителям повышает светопрочность окраски.

Коричневый для меха АН. Окрашивает мех без протравы в серо-голубой цвет, краснеющий в дальнейшем, по хромпиковой и медной протраве Ц в коричнево-фиолетовый и по железной протраве – в серо-фиолетовый цвет. В сочетании с п-фенилендиамином и 4-аминодиметиланилином дает синечерные окраски большой прочности.

Смесевые окисляемые красители компании «Lowenstein» (США). В последнее время в меховой промышленности все чаще применяются смесевые окисляемые красители компании «Lowenstein», такие как Rodol Black на основе п-фенилендиамина и 1,5-дигидроксинафталина, Rodol Brown JS на основе п-фенилендиамина, резорцина и некоторых других полупродуктов. В таблице 2 представлены смесевые красители компании «Lowenstein».

Таблица 2. – Смесевые красители компании «Lowenstein».

Название красителя	Окрас получаемый на шкурках
Rodol Black JB	Имеет легкий коричневый оттенок и рекомендуется для крашения белых и светлых шкурок
Rodol Black LB	Характеризуется легким голубоватым оттенком, может быть использован для крашения бежевых, коричневых и темных шкурок
Rodol Brown JS	Окрашивает шкурки норки, ондатры, нутрии, речного бобра в натуральный темно-коричневый цвет, а на шкурках песка дает шоколадно-коричневый окрас

Окисляемые красители компании ФэнБо (Китай). Окисляемые красители Shuli компании ФэнБо предназначены для крашения различных видов пушнины и трафаретного крашения различных видов меха в нейтральной или слабощелочной среде. Группа красители Shuli имеет шестнадцать видов красителей: желтый L-NY, синий L-BY, темно-коричневый L-DG, темно-коричневый L-DR, красный L-BK, черный L-ML, коричневый L-BR, коричневый L-CR, светло-желтый L-YR, желто-коричневый

L-TY, темно-коричневый L-DY, фиолетовый L-5V, черный L-FK, серый L-GY, коричневый L-NR, коричневый L-RW.

Заключение

Данное учебное пособие отражает современный уровень химии крашения, раскрывает основные понятия теории цветности органических соединений, где освещены основы цветовосприятия, также приводится система классификации и номенклатуры красителей.

В пособии описаны основные стадии крашения, приводятся формулы строения молекул красителей и их взаимосвязь с белковыми, волокнистыми и целлюлозными структурами. В основном содержание пособия касается красителей, применяемых в производстве кожи и меха. В доступном виде в пособии изложены основы теории крашения белковых структур кислотными, металлосодержащими, индигоидными, анионными и другими красителями, показаны преимущества и недостатки различных классов красителей.

Библиографический список

1. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Андросов, В. Ф., Синтетические красители в легкой промышленности / В.Ф. Андросов, И.Н. Петрова. – М.: Лег-промбытиздат, 1989. – 467 с.
3. Винюкова, Г.Н. Химия красителей / Г.Н. Винюкова. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
4. Бородкин В.Ф. Химия красителей / В.Ф. Бородкин. – М.: Химия, 1981 – 284 с.
5. Лаптев Н. Г. Химия красителей / Н.Г. Лаптев, Б.М. Богословский. – М.: Химия, 1970, – 423 с.
6. Шпак Н.В. Совершенствование процессов крашения пушно-мехового сырья на базе использования химических материалов компании «Lowenstein» / Н.В. Шпак. – Новосибирск, 2000, – 83 с.

Содержание

Предисловие	3
Введение.....	4
1. Теория цветности органических соединений.....	5
1.1. Физические основы цветности.....	5
1.2. Основные признаки цвета.....	7
1.3. Энергия возбужденных частиц.....	8
1.4. Основы теории цветности.....	9
2. Классификация и номенклатура красителей.....	15
3. Строение и прочность красителей	17
4. Теоретические основы крашения волокон, кожи и меха	18
5. Азокрасители.....	22
5.1. Кислотные азокрасители.....	26
5.2. Хромовые (протравные) красители.....	30
5.3. Кислотные металлсодержащие красители.....	34
5.4. Основные и катионные азокрасители.....	39
5.5. Прямые азокрасители.....	41
5.6. Дисперсные азокрасители.....	43
5.7. Активные азокрасители.....	45
5.8. Азопигменты.....	48
6. Нитро- и нитроазокрасители.....	49

6.1. Нитрокрасители.....	49
6.2. Нитрозокрасители.....	51
7. Арилметановые красители.....	52
7.1. Триарилметановые красители.....	54
7.2. Ксантеновые красители.....	58
8. Сернистые красители.....	60
9. Индигоидные красители	62
9.1. Собственно индигоидные красители.....	63
9.2. Тиоиндигоидные красители.....	65
9.3. Применение кубовых индигоидных красителей.....	67
10. Антрахиноновые красители	69
10.1. Протравные красители для хлопка.....	70
10.2. Кислотные и хромовые антрахиноновые красители.....	72
10.3. Дисперсные антрахиноновые красители.....	75
10.4. Активные антрахиноновые красители.....	77
11. Окисляемые красители.....	78
11.1. Ассортимент и колористические свойства окисляемых красителей для меха.....	82
Заключение	86
Библиографический список	87