

В.А. Венгржановський

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
ОПОРЯДЖУВАЛЬНИХ
МАТЕРІАЛІВ.
(ХІМІЯ БАРВНИКІВ)**

Навчальний посібник

Хмельницький 2004

ББК 35.102

В29

УДК 667.2

Рекомендовано до друку вченою радою Хмельницького державного університету як навчальний посібник для студентів хімічних та хіміко-технологічних спеціальностей ВНЗ. Протокол № 9 від 23.04.2003 р.

Рецензенти: Поліщук С.О., д.т.н., проф.;

Пастушак М.О., к.х.н., доц.;

Рокицька В.Й., к.х.н., доц.

Венгржановський В.А.

В 29 Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів. (Хімія барвників): Навчальний посібник. – Хмельницький: ХНУ, 2004. – 199 с.
ISBN 966-7789-84-5

У посібнику викладено основи теорії барвності органічних сполук, сучасні уявлення про залежність кольору та хімічних властивостей барвників від їх будови, хімічну і технічну номенклатури барвників, розглянуто методи синтезу, властивості основних класів синтетичних барвників та їх застосування в текстильній та опоряджувальній галузях промисловості.

Посібник рекомендований для студентів хімічних і хіміко-технологічних спеціальностей ВНЗ текстильної та легкої промисловості.

ББК 35.102

ISBN 966-7789-84-5

© Венгржановський В.А., 2004

ВСТУП

Предметом хімії барвників є вивчення:

- способів їх одержання;
- залежності між їх хімічною будовою і забарвленням;
- здатності закріплюватись на різних матеріалах;
- стійкості утворюваних забарвлень до зовнішньої дії (світла, тепла, хімічних реагентів і т.п.).

Здатність деяких барвників змінювати колір при дії світла (фотохромізм), проводити при дії світла електричний струм (фотопровідність), перетворювати енергію світла в електричну і випромінювати поглинуте світло все більше застосовуються в фізичних та інших приладах, зокрема в лазерній техніці.

Деякі барвники використовуються як індикатори в аналітичній хімії, окремі з них – в медицині як ліки і засоби діагностики при біохімічних дослідженнях і т.п.

Найбільшого застосування барвники знаходять для фарбування волокнистих матеріалів рослинного (бавовна, льон, папір) і тваринного (вовна, шовк) походження, регенованої целюлози, штучних і синтетичних волокон, шкіри. Вони використовуються також при фарбуванні в розплаві гуми, пластмас, жирів, восків, мила, у виробництві олівців, поліграфічних фарб, лакофарбових матеріалів, чорнил, туші, матеріалів для кольорової фотографії, у кондитерській промисловості.

Не слід плутати терміни “барвник” і “фарба”. Фарбою називають суміші органічних або мінеральних забарвлених і зв’язуючих речовин (оліфу, лаки, клеї, згустки), які застосовуються для поверхневого забарвлення різних матеріалів (дерева, заліза, паперу та ін.) і при друкуванні на волокнистих матеріалах або папері. Термін “пігмент” використовується для нерозчинних у воді барвників.

Різні сфери застосування зумовлюють різноманітність способів фарбування і закріплення барвників на матеріалах, які піддаються фарбуванню. Для фарбування волокнистих матеріалів використовуються, переважно, барвники, розчинні в воді (безпосередньо або в результаті перетворення в водорозчинні похідні), які мають здатність фіксуватись на забарвлюваних матеріалах.

Ще 150 років тому барвники виробляли тільки з природних речовин. Таких барвників було відомо близько тридцяти. Їх переважна більшість давала неясне забарвлення з невисокою стійкістю (за виключенням *Індиго*, *Алізарину*, *Кампешу*). При цьому процес фарбування був складним і тривалим. Найтривкі і яскраві з природних барвників – *Індиго* (від “індикус” – індійський) і *Алізарин* відомі понад 4000 років

тому. Найпоширенішим червоним барвником був *Алізарин (Кран)*, який одержували з коренів марени. Він має жовтий колір і дає червоне забарвлення після протрави тканини солями алюмінію. З солями інших металів він дає інші кольори. Близьким родичем *Індиго* є *Тірійський пурпур*, який добували з моллюсків – багрянок. Ним фарбували тканини в червоно-фіолетовий колір. З десяти тисяч моллюсків можна одержати майже грам барвника. Червоний барвник *Кермес* отримували з дубового черв'яка та висушених комах – кошенелі. Головним жовтим барвником був *Шафран*. Для одержання кілограма барвника потрібно переробити 100 тис. квіток шафрану. Для фарбування вовни і шовку в чорний колір використовувався *Кампеш* – екстракт деревини кампешового дерева і *Каши* – згущений сік акації.

Бурхливий розвиток текстильної промисловості в XIX ст. і перехід до машинного виробництва текстильних виробів різко підвищили попит на дешеві барвники, здатні фарбувати різні волокна швидше, ніж при кустарному способі. Початком виробництва синтетичних барвників став період, коли з'явилися доступні і дешеві продукти сухої перегонки кам'яного вугілля, які є джерелом одержання ароматичних вуглеводнів та їх похідних. При цьому виключно важливу роль відіграло відкриття реакції відновлення нітросполук до амінів М.М. Зініним. В результаті цього такі речовини, як анілін, толуїдини, бензидин та інші стали доступними.

Перший синтетичний барвник з продуктів сухої перегонки кам'яного вугілля був одержаний в 1855 р. професором Варшавського університету Я. Натансоном. При нагріванні аніліну з дихлоретаном він одержав яскраво-червоний барвник, названий пізніше *Фуксином*. В 1856 р. 18-річний англійський хімік В. Перкін окисненням технічного аніліну одержав *Мовеїн*, здатний інтенсивно фарбувати шовк, а в 1857 р. в Англії був побудований завод з його виробництва.

Відкриття барвників Я. Натансоном і В. Перкінім, а дещо пізніше та іншими дослідниками, носили випадковий характер. Завдяки створенню О.М. Бутлеровим в 1861 р. теорії будови органічних сполук з'явилися можливості для наукової розробки методів одержання барвників, а теорія барвності О. Вітта, опублікована в 1876 р., дала потужний поштовх до розуміння взаємозв'язку між будовою барвників і їх кольором.

В 60-х роках XIX століття розпочалось виробництво азобарвників. В 1868 р. був здійснений синтез *Алізарину*, а в 1870 р. – *Індиго* – двох найважливіших природних барвників. В результаті систематичних і цілеспрямованих зусиль багатьох вчених розвинутих країн були відкриті нові класи барвників, які не мають аналогів серед природних – аміноантрахінонові, кубові поліциклічні, сірчисті та ін.

За невеликий проміжок часу поряд з трьома десятками природних органічних барвників виникли сотні синтетичних. Надзвичайна різноманітність кольорів, відтінків і властивостей, неухильне підвищення якості (стійкості забарвлень до світла, прання та іншої дії), удосконалення способів виробництва і тенденція до здешевлення синтетичних барвників, зумовили повне витіснення ними природних барвників. В 1900 р. було синтезовано 1230 індивідуальних барвників.

Батьківщиною промислового одержання барвників була Англія, однак швидкий розвиток капіталізму в Німеччині привів до того, що напередодні Першої світової війни частка Німеччини в виробництві барвників склала 90 %. Практично фарбувальна промисловість Німеччини забезпечувала барвниками цілий світ.

Основою власної анілінофарбувальної промисловості на Україні в повенний період став створений в 1914 р. при акціонерному товаристві “Русско-краска” хімічний завод в м. Рубіжному в Донбасі. Пізніше на його основі була відкрита філія Всесоюзного науково-дослідного інституту напівпродуктів і барвників.

На сьогодні синтетичні барвники використовуються в різних галузях господарства. Більшу частину, 80 % всіх барвників, що виробляються, використовує легка промисловість: текстильна, трикотажна, текстильно-галантерейна, хутрова, шкіряно-взуттєва та ін. З кожним роком зростає застосування барвників для фарбування хімічних волокон у масі, а також пігментів у будівельній індустрії (фарбування приміщень).

Як відомо, будь-який видимий колір теоретично можна одержати сполученням трьох основних кольорів – червоного, зеленого і синього. Однак технологічні вимоги до барвників дуже складні і багатогранні, що й визначає необхідність наявності їх у широкому асортименті. При раціональній структурі асортименту барвників достатньо додати до нього тільки найбільш цінні фарбувальні речовини.

Варто зауважити, що застосування високоякісних, а відповідно і більш дорогих барвників, збільшує строк експлуатації бавовняних тканин на 30 %, а вовняних – на 20 %. Крім того, це виправдовується значним покращенням якості пофарбованих матеріалів. В останні роки на світовому ринку систематично спадає попит на найдешевші види барвників і зростає на більш високоякісні, тобто більш дорогі.

Основна мета вітчизняної анілінофарбувальної промисловості полягає в подальшому покращенні асортименту барвників шляхом заміни марок середньої якості кращими і різкого збільшення частки високоякісних барвників в загальній структурі асортименту.

1. КОЛІР І БУДОВА МОЛЕКУЛ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1.1. Фізичні основи барвності

Барвниками є органічними сполуками, які здатні інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітних випромінювань (світлову енергію) в видимій і ближніх ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра і застосовуються для надання цієї властивості іншим тілам. Поглинаючи частину світлових променів певної довжини хвилі в видимій частині спектра, такі сполуки стають кольоровими. В залежності від характеру перетворення енергії, що поглинулась молекулою, ці сполуки мають колір (забарвлення), люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси. В першому випадку вони використовуються для забарвлення різних матеріалів (барвники в вузькому розумінні цього слова), в другому – для надання їм люмінесцентних властивостей (здатності світитись після припинення дії світла), в третьому – для підвищення або пониження світлочутливості фотоматеріалів (оптичні сенсibilізатори і десенсибілізатори).

Барвники перетворюють поглинуту світлову енергію в теплову і передають її в оточуюче середовище у вигляді тепла, в результаті чого в спектрі відбитого світла з'являються пробіли, які при дії на око зумовлюють відчуття кольору.

Барвники-люмінофори та оптичні (флуоресцентні) вибілювачі перетворюють частину поглинутої світлової енергії в теплову та віддають її в оточуюче середовище, а залишок поглинутої енергії випромінюють у вигляді світлових променів з іншою (більшою) довжиною хвилі.

Барвники-сенсibilізатори фотоємальсій перетворюють поглинуту світлову енергію в енергію хімічного процесу перетворення речовин в фотоємальсій, що приводить до виникнення фотографічного зображення.

Око людини відрізняє тільки частину світлових променів, що відносяться до видимої області. Вона складає невелику частку широкого спектра електромагнітних коливань. Їх загальна характеристика наведена в таблиці 1.1.

Невидимі ультрафіолетові промені діють на фотоматеріали та викликають люмінесценцію, інфрачервоні – здатні до сенсibilізації і підвищення температури тіл, на які вони падають.

Таблиця 1.1 – Співвідношення між спектральними областями та типами молекулярного збудження

Довжина хвилі λ	Хвильове число ν , см^{-1}	Спектральна область	Тип збудження
100 нм	10^5	Рентгенівські промені	Субвалентні електрони
200 нм	$5 \cdot 10^4$	Вакуумна ультрафіолетова	Валентні електрони
400 нм	$2,5 \cdot 10^4$	Ближня ультрафіолетова	
800 нм	$1,25 \cdot 10^4$	Видима	
50 мкм	$2 \cdot 10^2$	Ближня інфрачервона	Молекулярні коливання
30 см	$3,3 \cdot 10^{-2}$	Мікрохвильова	Обертання молекул

Світловий промінь – це потік фотонів, тобто окремих порцій (квантів) електромагнітної енергії E (кДж), величина яких визначається рівнянням Планка:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

де h – постійна Планка;

ν – частота електромагнітних коливань.

Частота коливань пов'язана з довжиною хвилі, яка відповідає кожному фотону, співвідношенням:

$$\nu\lambda = c, \quad (1.2)$$

де λ – довжина хвилі в нанометрах (нм);

c – швидкість світла.

Тоді

$$E = hc/\lambda. \quad (1.3)$$

З великого діапазону електромагнітної енергії людське око сприймає тільки промені з енергією від $2,5 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-12}$ ерг, які належать видимій області спектра, їм відповідають довжини хвиль від 760 до 400 нм.

Сумісна (одночасна) дія світлових променів всього інтервалу видимої області (від 400 до 760 нм) на сітківку ока викликає видимість білого кольору. Окрема дія світлових променів в більш вузьких інтер-

валах довжин хвиль створює видимість відповідного кольору, характер якого залежить від довжин хвиль, що входять в ці вузькі інтервали. В таблиці 1.2 подано розміщення основних кольорів в видимій області спектра, причому поряд з основними спектральними кольорами наведено доповнюючі кольори.

Видимість останніх виникає в зоровому апараті, коли від білого кольору віднімати який-небудь із спектральних кольорів. Якщо, наприклад, тіло вибірково поглинає промені з довжиною хвилі 500...560 нм, які при дії на зоровий апарат викликають видимість спектрального зеленого кольору, то дія решти променів видимої частини спектра з довжинами хвиль від 400 до 500 нм і від 560 до 760 нм, викличе видимість пурпурного кольору. Таким чином, доповнюючий колір є змішаним кольором, який утворився при змішуванні всіх непоглинутих кольорових променів.

Таблиця 1.2 – Співвідношення між основними і доповнюючими кольорами*

Довжина хвилі, нм	Колір		Зміна кольору
	спектральний	додатковий	
400-435	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий	Поглиблення Підвищення
435-480	Синій	Жовтий	
480-490	Зеленувато-синій**	Оранжевий	
490-500	Синювато-зелений**	Червоний	
500-560	Зелений	Пурпурний	
560-580	Зеленувато-жовтий	Фіолетовий	
580-595	Жовтий	Синій	
595-605	Оранжевий	Зеленувато-синій**	
605-730	Червоний	Синювато-зелений**	
730-760	Пурпурний	Зелений	

Примітки. *Між окремими кольорами немає різких переходів, тому вказані в таблиці граничні значення довжин хвиль певною мірою умовні.

**Блакитний.

Для визначення додаткових кольорів користуються кругом, розділеним на 10 секторів (рис. 1.1).

Протилежний сектор вказує на додатковий колір.

Кольори тіл, з якими ми зустрічаємося в природних умовах, як правило, є додатковими кольорами.

З наведеного можна зробити висновок, що забарвленням (кольором) тіла (барвника) є вибіркоче поглинання ним кольорових променів з певними довжинами хвиль із загального світлового потоку в видимій області електромагнітного спектра.

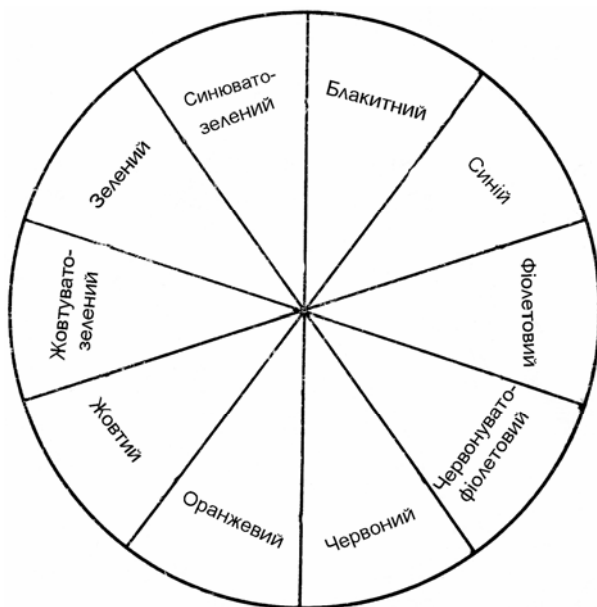


Рис. 1.1 – Схема розміщення додаткових кольорів

Зміну кольору, викликану поглинанням більш довгих хвиль, прийнято називати поглибленням кольору (батохромним зміщенням смуги поглинання, батохромним ефектом). Зміну кольору в протилежному напрямку, який викликає поглинання більш коротких хвиль, називають підвищенням кольору (гіпсохромним зміщенням, гіпсохромним ефектом).

При накладанні жовтих і синіх променів створюється видимість білого світла, але при змішуванні жовтого і синього барвників створюється видимість зеленого кольору. Причиною цього є те, що жовтий барвник поглинає переважно фіолетові й сині промені, синій – переважно червоні та жовті, а разом вони поглинають всі промені, крім зеленого, який і сприймається органом зору.

Енергія збудження молекул. В таблиці 1.1 наведений механізм виникнення електромагнітних коливань в різних областях спектра. В ультрафіолетовій та видимій областях (між 200 і 800 нм) поглинання фотонів зумовлено їх взаємодією з зовнішньою оболонкою молекул (з валентними електронами). Збуджені фотонами електрони можуть переходити з одного стаціонарного стану в інший. Ці переходи

можуть бути зв'язаними і незв'язаними з випромінюванням. В першому випадку молекулярна система випромінює або поглинає електромагнітні випромінювання. Деякі речовини в результаті поглинання фотонів люмінесціюють. В інших речовинах поглинання фотонів викликає теплові й хімічні явища. Відомо, що поглинання видимого та ультрафіолетового світла може викликати порушення хімічних зв'язків та сприяти виникненню хімічних реакцій.

Ближні інфрачервоні випромінювання збуджують молекули до вищих коливальних станів, в яких зв'язки в молекулі деформуються.

Мікрохвилі, енергія яких в розрахунку на один фотон дуже мала, переводять молекули як єдине ціле на вищі обертові рівні.

Процеси, які відбуваються при взаємодії фотонів з молекулами речовин, вивчаються при спостереженні спектрів поглинання. Завдяки ним судять про будову молекул.

Оскільки кожному виду молекул властиві певні значення (рівні) внутрішньої енергії, перехід від одного значення (рівня) до другого здійснюється стрибкоподібно, шляхом поглинання або виділення тільки такого кванта (порції) енергії, який зразу ж переводить молекулу з одного властивого їй енергетичного рівня на інший. Внаслідок цього молекула здатна поглинати зі світлового потоку тільки такі фотони, енергія яких відповідає різниці характерних для неї рівнів енергії. Решта фотонів з більшою і меншою енергією не буде поглинатися цією речовиною.

Повна енергія молекул складається з енергії електронного зв'язку та кінетичної енергії і може бути наведена рівняннями:

$$E = E_{\text{електр}} + E_{\text{кінет}}; \quad (1.4)$$

$$E_{\text{кінет}} = E_{\text{колив}} + E_{\text{оберт}}.$$

В залежності (1.4) найбільшою є енергія електронних переходів. Позначимо енергію молекули в нормальному (основному) стані через E_0 , а енергію збудженого стану – через E , тоді різниця ΔE , так звана енергія збудження, відповідає енергії фотона, вибірково поглинутого молекулою:

$$\Delta E = E - E_0. \quad (1.5)$$

Довжина хвилі світла, що поглинулось, і величина енергії збудження зв'язані рівнянням:

$$\Delta E = hc / \lambda, \quad (1.6)$$

а для одного моля речовини:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} N_A,$$

де N_A – число Авогадро.

Підставляючи значення $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$;

$h = 6,62 \cdot 10^{-37}$ моль⁻¹ кДж·с;

$c = 3 \cdot 10^{17}$ нм/с, одержимо:

$$\Delta E = \frac{28000}{\lambda}.$$

Розрахунок за цією формулою показує, що на границях видимої частини спектра ($400 \text{ нм} < \lambda < 760 \text{ нм}$) енергія і збудження ΔE відповідає 300 і 158 кДж/моль. Таким чином, колір мають тільки ті речовини, молекули яких переходять у збуджений стан при поглинанні порцій енергії в межах 158-300 кДж/моль. Якщо молекули речовин збуджуються фотонами з енергією, більшою 300 кДж/моль або меншою 158 кДж/моль, то вони сприймаються зором як безкольорові.

Для характеристики вибіркового поглинання світла певною речовиною її розчин опромінюють світловими променями з певною довжиною хвилі і для кожного променя визначають ступінь ослаблення при проходженні його через шар розчину в спектрофотометрі. Згідно з законами Бугера-Ламберта і Бера (для достатньо розведених розчинів):

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C d = T, \quad (1.7)$$

де I_0 і I – інтенсивності світлового променя відповідно до і після проходження через розчин; відношення I_0/I виражає ослаблення інтенсивності світла і називається затуханням або екстинкцією;

ε – мольний коефіцієнт поглинання (затухання або секстинкції), характерний для кожної речовини;

C – концентрація розчину (моль/л);

d – товщина шару розчину (см);

T – коефіцієнт пропускання.

Величину $D_\lambda = -\lg T$ називають оптичною густиною. Індекс при D означає, що оптична густина залежить від довжини хвилі світла, при якій вона виміряна.

Завдяки одержаним даним будують графік залежності ϵ від λ , відкладаючи на осі абсцис довжини хвиль λ , а на осі ординат – мольні коефіцієнти поглинання ϵ або $\lg \epsilon$, або оптичну густину D і отримують криву поглинання світла даною речовиною – **спектральну криву поглинання** (рис. 1.2).

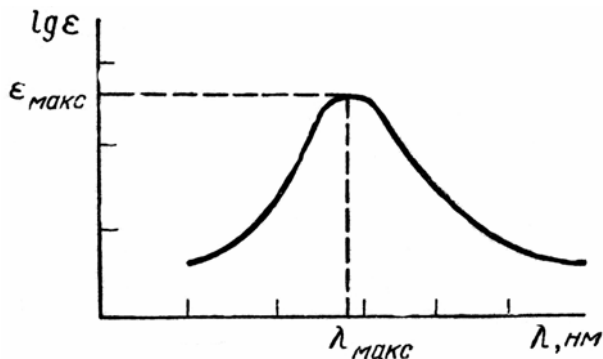


Рис. 1.2 – Спектральна крива поглинання

Проекція максимуму цієї кривої на вісь абсцис характеризує колір (забарвлення) речовини. Якщо $\lambda_{\text{макс}}$ лежить в межах 435...480 нм, тобто вибірково поглинаються світлові промені, що відповідають спектральному синьому кольору, то тіло має жовтий (доповнюючий) колір, якщо в межах 560...580 нм – фіолетовий.

Проекція максимуму спектральної кривої поглинання на вісь ординат ($\epsilon_{\text{макс}}$) характеризує інтенсивність поглинання (інтенсивність забарвлення). Збільшення інтенсивності поглинання називається гіперхромним ефектом, зменшення – гіпохромним ефектом.

Спектральна крива поглинання характеризує також відтінок, чистоту і яскравість барвників. Чим крутіші схили кривої, тим чистіший та яскравіший відтінок (рис. 1.3) і навпаки, чим більш пологі схили кривої, тим менш чистий та яскравий відтінок барвника. Барвники “нечистих” тонів (коричневі, сірі, чорні, оливкові) на кривій поглинання не мають чіткого максимуму (рис. 1.4).

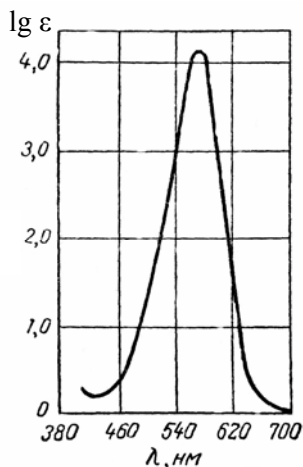


Рис. 1.3 – Крива поглинання
яскраво-фіолетового
барвника

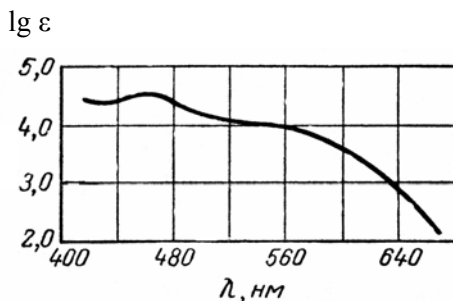


Рис. 1.4 – Крива поглинання
коричневого барвника

Ряд барвників має складну криву поглинання з кількома максимумами (рис. 1.5) або з додатковими нечіткими максимумами у вигляді згину (інфлексія, “плече”) кривої поглинання (рис. 1.6).

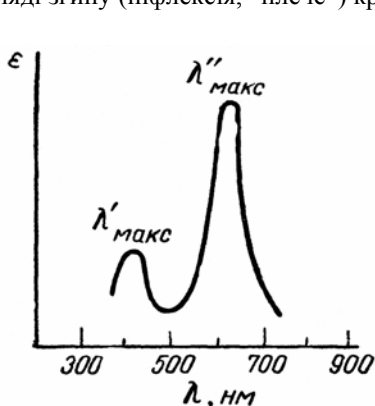


Рис. 1.5 – Крива поглинання
яскраво-зеленого барвника

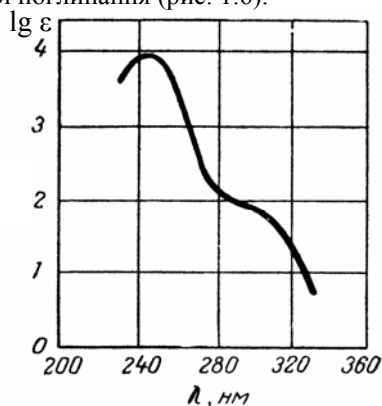


Рис. 1.6 – Крива поглинання оксиду
мезитилу, що має згин

В цих випадках колір речовин є результатом сумарної дії доповнюючих кольорів. Так, наявність двох максимумів, одного в області 400...430 нм, другого – в області 600...700 нм, зумовлює результуючий зелений колір.

У випадку, коли максимум поглинання смуги поглинання лежить в ближніх ультрафіолетовій або інфрачервоній області, недалеко від видимої частини спектра, а сама смуга характеризується кривою з негострим піком і пологим схилом, ділянка якого поширюється в видиму його частину, речовина може бути більш або менш інтенсивно забарвленою.

1.2. Колір і будова молекул органічних речовин

Одним з важливіших факторів, який з високою чутливістю визначає колір органічних речовин, є їх структура, яка характеризується відповідною енергією збудження і рівною їй енергією фотона, що вибірково поглинається речовиною. Знання механізму виникнення барвності дає можливість здійснити направлений синтез органічних сполук, одержати барвники з заданими властивостями, наприклад, високою стійкістю до світла та дії інших фізичних та хімічних факторів.

Вперше зв'язок між кольором і будовою органічних сполук відзначив О.М. Бутлеров в 1864-1866 рр. Він показав, що при введенні в безкольорові органічні сполуки деяких груп, наприклад, нітро- і нітросо-, вони стають забарвленими, а при відновленні цих груп забарвлення зникає.

В 1868 р. К. Гребе і К. Ліберман підтвердили та розвинули ідею О.М. Бутлерова про зв'язок ненасиченості молекул органічних сполук з їх забарвленням. В 1876 р. П.П. Алексєєв відзначив, що інтенсивно забарвлені сполуки поряд з ненасиченими групами повинні містити такі замісники, як гідрокси- і аміногрупи. Ці ідеї отримали завершення в хромофорно-ауксохромній теорії барвності, сформульованій німецьким вченим О. Віттом.

Згідно з цією теорією, при введенні в безбарвні органічні сполуки ненасичених груп (нітро-, нітросо-, карбонільної, азо-, етиленової) названих хромоформними (від грецького “хромос” – колір, “форео” – ношу), вони стають забарвленими. Така сполука, названа хромогеном, ще не є барвником через низьку інтенсивність забарвлення. Для перетворення хромогена в барвник, тобто для посилення інтенсивності забарвлення, в його молекулу необхідно внести гідрокси-, аміно- або меркаптогрупи, які були названі ауксохромними (від грецького “ауксо” – збільшую). Завдяки хромофорно-ауксохромній теорії було створено класифікацію барвників за хромофорами, виявлено ряд закономірностей залежності між характером, числом і положенням хромофорів та ауксохромів і кольором барвників, передбачена можливість синтезу великого числа нових забарвлених сполук.

Після відкриття забарвлених вільних радикалів Р. Пфейфер у 1911 році включив у число хромофорів тривалентний карбон, а В. Ділтей у 1920 році всі численні хромофорні групи звів до кількох хромофорних атомів. На його думку, **координаційна ненасиченість атома** є ознакою його хромофорного характеру. Якщо хромофорних атомів у сполуці багато, вона стає забарвленою. Забарвлення сполук посилюється через іонізацію молекул. Р. Віцінгер у 1926 році значно доповнив цю теорію, розширив питання про аукохроми.

Хромофорно-аукохромна теорія і теорія координаційно-ненасичених атомів забарвлення сполук зводили до наявності в молекулах хромофорних і аукохромних груп, розглядаючи решту молекул як пасивного носія цих груп.

Г. Армстронг і М. Ненцкий у 1888 році запропонували положення, згідно з яким усі барвники є похідними хінону, в яких один або обидва атоми оксигену можуть бути замінені іншими атомами або групами атомів. Колір барвників пояснювався їх хіноїдною будовою. Ця теорія, поряд з іншими, сприяла узагальненню експериментальних даних і розробці класифікації барвників за типом **хіноїдних систем**.

А.Е. Порай-Кошиц вперше пов'язав барвність з характером поглинання світлових променів і запропонував у 1911 році **осциляційну теорію**, згідно з якою вибіркове поглинання світла відбувається через інтерференцію між коливаннями падаючих світлових променів і синхронними з ними переміщеннями (**осциляцією**) зв'язків всередині ненасичених систем. З появою електронної теорії валентності ця ідея одержала повне визнання.

Основи сучасної теорії барвності були закладені в роботах В.О. Ізмаїльського, згідно з якими здатність органічних сполук поглинати світло визначається особливим електронним станом їх молекул. Цей стан виникає при наявності досить довгого ланцюга спряження подвійних зв'язків, що містять електронодонорні (ЕД) і електроноакцепторні (ЕА) замісники.

В даний час існує два підходи до розв'язання задач теорії барвності. Перший з них можна сформулювати як хімічну теорію, яка ґрунтується на ряді напівемпіричних закономірностей, встановлених в результаті експериментальних досліджень. Другий – квантово-механічний підхід, який ґрунтується на тому, що розрахунок кривих спектрів поглинання органічних сполук проводиться, виходячи з відповідних структурних формул. Сьогодні цей підхід знаходиться в стадії інтенсивного розвитку.

1.3. Електронні переходи

Збудження міцно зв'язаних (утримуваних притяганням ядра) електронів внутрішніх електронних шарів атомів вимагає дуже великих порцій енергії, що відповідає енергії фотонів рентгенівських променів, внаслідок цього ці електрони не беруть участі в поглинанні світла в видимій і ближніх УФ та ІЧ областях спектра. Електрони зовнішнього електронного шару (валентні електрони) слабше утримуються ядром і переходять в збуджений стан значно легше – при поглинанні порцій енергії порядку 110...1050 кДж/моль. Величина цих порцій визначається характером електронних переходів, в яких беруть участь валентні електрони. Відносне розміщення енергетичних рівнів валентних електронів наведено на рис. 1.7.

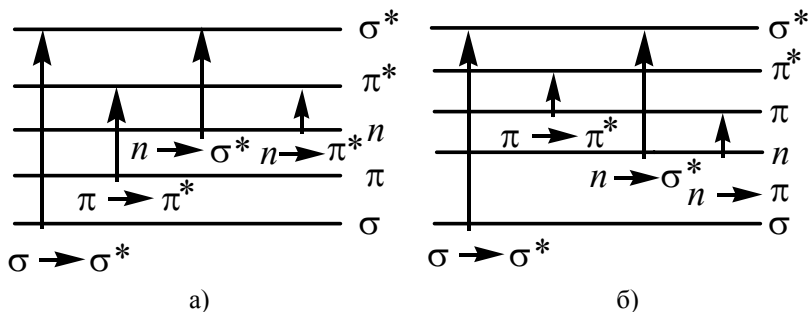


Рис. 1.7 – Енергетичні рівні і типи електронних переходів в молекулах: а) простих; б) складних

Валентні електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків з іншими атомами (неподілені електронні пари, локалізовані в полі одного ядра), мають енергію того ж порядку, що й валентні електрони в атомі, але займають так звані незв'язуючі орбіталі, які позначаються літерою n . Якщо атоми зв'язані між собою простим (σ -зв'язком), то два електрони (σ -електрони) знаходяться в полі двох сусідніх ядер і утворюють єдину витягнуту електронну хмару. При цьому найбільша густина σ -електронної хмари зосереджена між цими атомами.

Перехід електронів з незв'язуючих n -орбіталей на зв'язуючу σ -орбіталь супроводжується виграшем енергії, внаслідок чого рівень енергії зв'язуючих σ -орбіталей значно нижчий рівня енергії n -орбіталей.

Якщо атоми зв'язані подвійним зв'язком (π -зв'язком), то в полі двох ядер знаходяться ще два електрони (π -електрони). Їх електронні хмари симетричні відносно прямих перпендикулярних ліній σ -зв'язку і мають в перерізі вигляд "вісімки", розміщеної по обидва боки від цієї лінії. Густина утвореної єдиної електронної хмари π -електронів зосереджена по обидва боки від лінії σ -зв'язку. Максимальні значення її на відстані 0,1 нм від лінії σ -зв'язку (з одного і другого боків) дорівнюють нулю на цій лінії. Перехід електронів з незв'язуючих n -орбіталей на зв'язуючу π -орбіталь супроводжується виграшем енергії, але меншим ніж при утворенні σ -зв'язку, внаслідок чого рівень енергії зв'язуючих π -орбіталей розміщується між рівнями енергії n -орбіталей і зв'язуючих σ -орбіталей.

За принципом Паулі на кожній орбіталі може розміщуватись не більше двох електронів. В основному стані зв'язуючі та незв'язуючі орбіталі зайняті і перехід в збуджений стан означає перехід відповідних електронів на вільні орбіталі з більш високими рівнями енергії – так звані розпушені (антизв'язуючі) орбіталі (σ - σ^* -, π - π^* -, n - σ^* - і n - π^* -переходи). За рівнем енергії ці орбіталі розміщені вище незв'язуючих n -орбіталей, причому кожній зв'язуючій σ - і π -орбіталі відповідає розпушена σ^* - і π^* -орбіталь.

У молекул насичених вуглеводнів існують тільки σ -C–H і σ -C–C зв'язки. Молекула, незалежно від кількості таких зв'язків, переходить в збуджений стан ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) від порції енергії більшої 800 кДж/моль, що відповідає фотонам далекої УФ частини спектра ($\lambda < 150$ нм), які не виявляють дії на зоровий апарат. Тому, наприклад, поліетилен, в молекулі якого $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ є десятки і сотні тисяч σ -C–H і σ -C–C зв'язків, безбарвний.

В молекулах ненасичених вуглеводнів електрони π -зв'язків більш рухливі (більш делокалізовані), ніж σ -електрони, тому що менше притягуються атомними ядрами. Перехід одного з них зі зв'язуючої π -орбіталі на розпушену π^* -орбіталь потребує менших затрат енергії, внаслідок чого енергетичний рівень π^* -орбіталі розміщений нижче рівня σ^* -орбіталі. Оскільки енергетичний рівень зв'язуючої π -орбіталі вищий рівня σ -орбіталі (див. рис. 1.7), то енергія $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу (тобто, енергія збудження π -електронів) виявляється меншою енергії $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходів. І хоча смуга поглинання етилену (162,5 нм) дещо ближче до видимої частини спектра, ніж у етану (135 нм), все ж вона знаходиться ще в далекій УФ області. Інші вуглеводні, що містять ізольовані подвійні зв'язки, незалежно від їх числа, поглинаються в далекій УФ частині спектра і сприймаються як безбарвні.

1.4. Хромофорна система молекул барвників

Колір барвника і його глибина залежать від енергії збудження ΔE , необхідної для переведення молекули барвника з нормального (основного) стану в збуджений.

Характер поглинання електромагнітних коливань (порцій енергії) залежить від довжини ланцюга спряжених подвійних зв'язків, характеру поляризуючих замісників, іонного стану молекули та її здатності до комплексоутворення.

1.4.1. Система спряжених зв'язків

В молекулах зі спряженими подвійними зв'язками π -електрони утворюють єдину електронну хмару, внаслідок чого ступінь делокалізації π -електронів збільшується, а енергія збудження молекули знижується. Смуги поглинання, поява яких викликана $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, зумовленими наявністю ланцюга спряження, одержали назву К-смуг (від слова “кон’югація” – спряження).

При видовженні ланцюга спряження відбувається зближення рівнів верхньої зв'язуючої і нижньої розпушуючої π -орбіталей. Тому $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід вимагає все менших порцій енергії і К-смуга все більше зміщується в довгохвильову область спектра (табл. 1.3). К-смуга характеризується високою інтенсивністю. При достатньому видовженні ланцюга спряження енергія збудження знижується до величин, що відповідають енергії фотонів видимої частини спектра, К-смуга зміщується в цю частину спектра і речовина стає забарвленою. Так, вуглеводень лікопін – фарбувальна речовина томатів – містить 11 спряжених подвійних зв'язків, які зумовлюють яскраво-червоний колір з синюватим відтінком. При цьому істотно зростає інтенсивність поглинання.


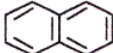
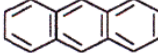
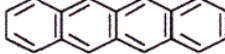
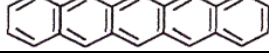
Таблиця 1.3 – Енергія збудження і довгохвильові смуги поглинання аліфатичних вуглеводнів

Сполука	Число спряжених подвійних зв'язків	ΔE , кДж/моль	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Колір
Бутадієн	2	739	217	Безбарвний
Гексатрієн	3	481	258	Безбарвний
Октатетраєн	4	379	302	Безбарвний
Вітамін А	5	366	328	Блідо-жовтий
Лікопін	11	237	506	Червоний

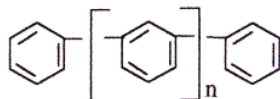
Особливе значення для хімії фарбувальних речовин мають замкнуті системи спряження в ароматичних і гетероароматичних системах. В бензольному ядрі хмари шести π -електронів утворюють єдину електронну хмару.

Збільшення числа π -електронів в молекулах ароматичних сполук так само впливає на колір, як і видовження ланцюга спряження в аліфатичних сполуках: енергія збудження молекул знижується і поглинання зміщується в довгохвильову область, що врешті приводить до появи забарвлення (табл. 1.4).

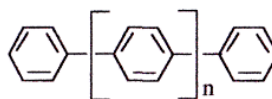
Таблиця 1.4 – Енергія збудження і довгохвильові смуги поглинання ароматичних вуглеводнів

Сполука	Формула сполуки	ΔE , кДж/моль	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Колір
Бензол		471	255	Безбарвний
Нафталін		383	311	Безбарвний
Антрацен		324	370	Безбарвний
Тетрацен		261	460	Оранжевий
Пентацен		207	580	Фіолетовий

Як і у випадку з відкритими ланцюгами спряження, в ароматичних сполуках має значення не просто накопичення ароматичних ядер, а тільки наявність спряжених, тобто таких, у яких π -електронні хмари максимально взаємодіють одна з одною (конденсовані системи). Якщо така взаємодія обмежена або відсутня, то накопичення ароматичних ядер буде неістотно або зовсім не впливати на спектри поглинання. Прикладом можуть бути пара- і мета-поліфенілі:



m-Поліфенілі



p-Поліфенілі

В *p*-поліфенілах π -електронні системи всіх кілець спряжені між собою і тому при введенні кожного нового кільця максимум поглинання зсувається в довгохвильову область спектра (табл. 1.5). Однак в *m*-поліфенілах, де спряження обмежене тільки двома фенольни-

ми ядрами, максимум поглинання практично не змінюється, а інтенсивність поглинання зростає (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Довгохвильові смуги поглинання поліфенілів

Назва сполуки	n	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Біфеніл	0	251,3	20,000
n -Терфеніл	1	280	33,000
n -Кватерфеніл	2	300	50,000
n -Квінквіфеніл	3	310	62,500
n -Сексифеніл	4	317,5	80,000
m -Терфеніл	1	251,5	39,000
m -Кватерфеніл	2	252	64,000
m -Квінквіфеніл	3	252	80,000
m -Доудецифеніл	10	253	283,000

Перше положення теорії барвності. При наявності в молекулах органічних сполук тільки одинарних та ізольованих подвійних зв'язків, незалежно від їх числа, поглинання світла відбувається в далекій ультрафіолетовій області спектра. Поглинання зміщується в довгохвильову частину спектра тільки при наявності в молекулах відкритих або замкнутих систем спряжених подвійних зв'язків. Видовження спряженої системи приводить до поглиблення кольору або батохромного зсуву.

1.4.2. Електронні переходи в молекулах з гетероатомами

В молекулах органічних сполук, що містять гетероатоми – галогенів, нітрогену, кисню, сульфуру, фосфору та ін., неподілені електронні пари займають незв'язуючі n -орбіталі, енергетичний рівень яких є проміжним між рівнями зв'язуючих і розпушуючих орбіталей. Внаслідок цього перехід електрона з незв'язуючої n -орбіталі на розпушену орбіталь вимагає значно менших затрат енергії, ніж відповідний перехід зі зв'язуючих σ - і π -орбіталей.

$\pi \rightarrow \sigma^*$ -Переходи. Якщо гетероатом зв'язаний з насиченим вуглеводневим залишком простим (σ -) зв'язком, у молекулі є тільки σ -, n - і σ^* -орбіталі (наприклад, у молекулі хлорметану). Перехід $n \rightarrow \sigma^*$ відбувається при поглинанні фотона, енергія якого складає 680 кДж/моль (на противагу 966 кДж/моль, необхідних для $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходу в молекулі метану), що відповідає випромінюванням з $\lambda_{\text{макс}} = 173$ нм.

Енергія $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу залежить від здатності гетероатома утримувати свої неподілені електронні пари, тобто від його електронегативності. Аналогічно відбувається збудження неподілених p -електронів атомів оксигену в метанолі, нітрогену в метиламіні, сульфур у диметилсульфіді.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходи. Якщо атом з неподіленими електронами зв'язаний з сусіднім атомом подвійним (π -) зв'язком, в молекулі існують σ -, π -, n -, π^* -, σ^* -орбіталі. В цьому випадку стає можливим $n \rightarrow \pi^*$ -перехід, який вимагає найменшої, порівняно з іншими переходами, затрати енергії. В результаті виникають найбільш довгохвильові смуги поглинання, які іменуються R -смугами (R від "радикал").

Так, $n \rightarrow \pi^*$ -перехід в молекулі ацетальдегіду, який полягає в переході одного з неподілених електронів атома оксигену карбонільної групи з незв'язуючої n -орбіталі на розпушену π^* -орбіталь, здійснюється при поглинанні фотона з енергією 400 кДж/моль, що відповідає випромінюванню з $\lambda_{\text{макс}} = 293,4$ нм.

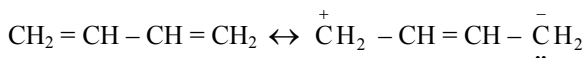
Відмінною особливістю R -смуг є їх мала інтенсивність (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – R -смуги різних замісників

Замісник	Сполука	Формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
C = O	Ацетальдегід	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	293,4	11,8
C = O	Бензофенон	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{O}$	330	180
C = NH	Бензофенонімін	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{NH}$	340	125
C = S	Тіобензофенон	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{S}$	605	66
N = O	Нітрозобутан	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N} = \text{O}$	665	20
$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$	Нітрометан	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{smallmatrix}$	271	18,6

1.4.3. Поляризуючі замісники

Перехід молекули зі спряженими подвійними зв'язками в збуджений стан при поглинанні світлової енергії, зв'язаний з її поляризацією, тобто появою деякого позитивного заряду на одному кінці ланцюга спряження і негативного – на другому. Так, електронне збудження молекули бутадієну може викликати наближення до стану полярної (правої) граничної структури:



Введення в таку молекулу замісників викликає постійне, незалежне від поглинання світла, зміщення π -електронів.

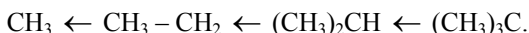
Замісники діляться на дві групи: електронодонорні і електроноакцепторні.

Електронодонорні замісники. Замісники цього типу містять неподілені електрони (p -електрони), здатні відштовхувати та віддавати свої електрони в спряжену систему і при цьому включатися в загальну π -електронну систему молекули. Це приводить до зменшення енергії збудження і зсуву максимуму поглинання в довгохвильову область спектра. В хімії барвників найбільш важливими ЕД замісниками є вільні і заміщені аміно-, гідрокси- і меркаптогрупи. Нижче наведено вплив цих замісників на ароматичні спряжені системи (табл. 1.7):

Таблиця 1.7 – Области поглинання заміщених бензолу з ЕД замісниками

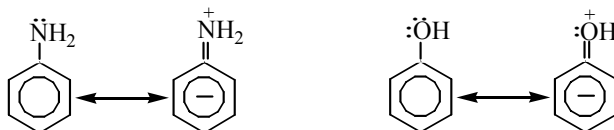
Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Бензол	255	Фенол	275
Анілін	280	Анізол	270
Диметиланілін	298	Тіофенол	269

До електронодонорних належать алкільні замісники, які за електронодонорністю змінюються у ряду:

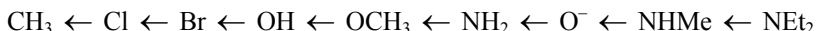


Тому алкілювання аміногрупи посилює її електронодонорність, що видно з порівняння значення $\lambda_{\text{макс}}$ для аніліну і диметиланіліну.

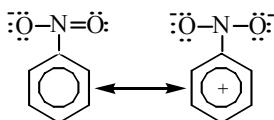
В ароматичних системах з ЕД замісниками батохромний зсув можливий за рахунок електронних переходів з перенесенням неподілених електронів на ароматичне ядро (перенесення заряду – ПЗ). Ці переходи для аніліну і фенолу можна подати так:



Смуги ПЗ часто зливаються зі смугами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів. Електронодонорна дія замісників змінюється у ряду:



Електроноакцепторні замісники. Це замісники, в яких гетероатоми зв'язані подвійним зв'язком (нітрогрупа NO_2 , нітрозогрупа $\text{N}=\text{O}$, карбонільна група $\text{C}=\text{O}$, хінонімінна група $\text{C}=\text{NH}$, нітрильна група $\text{C}\equiv\text{N}$ та ін.) притягують π -електрони спряженої системи і, подібно до ЕД замісників, створюють постійне, не залежне від дії світла зміщення π -електронів в ланцюгу спряження. При цьому рівні основного і збудженого станів зближуються, енергія збудження зменшується, смуга поглинання зміщується в довгохвильову область спектра. В цих випадках також можливі електронні переходи, але з перенесенням π -електронів ароматичного кільця на ЕА замісники, що ілюструється на прикладі нітробензолу:

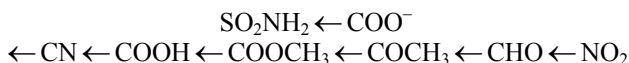


Вплив ЕА замісників добре ілюструється на прикладі заміщених бензолу (табл. 1.8):

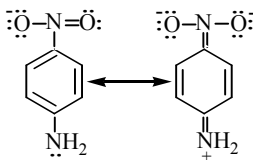
Таблиця 1.8 – Области поглинання заміщених бензолу з ЕА замісниками

Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Бензол	255	Бензойна кислота	270
Нітробензол	268	Бензонітрил	271
Нітрозобензол	280	Ацетофенон	273

Електроноакцепторна дія замісників змінюється у ряду:



Сумісна дія поляризуючих замісників. Особливо сильно впливає на зсув смуги поглинання одночасне підключення до кінців ланцюга спряження ЕД і ЕА замісників. В системах ЕД-Хр-ЕА електронне зміщення зростає тим більше, чим сильніша полярна протилежність між групами ЕД і ЕА. Сумісна дія цих поляризуючих замісників, особливо за умови, коли вони спряжені між собою, приводить, як правило, до різкого батохромного зсуву. Це, можливо, зв'язано з появою смуг перенесенням заряду з донора на акцептор. При цьому в електронних переходах беруть участь обидва замісники:



В таблиці 1.9 наведено підтвердження сумісної дії замісників на прикладі похідних бензолу:

Таблиця 1.9 – Області поглинання заміщених бензолу з ЕД і ЕА замісниками

Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Бензол	255	<i>n</i> -Нітротіофенол	315
<i>n</i> -Нітроанілін	320	<i>n</i> -Нітроанізол	333
<i>n</i> -Нітрофенол	312	<i>n</i> -Нітрозодиметиланілін	420

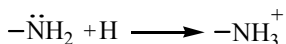
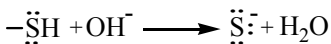
ЕД і ЕА замісники роблять π -електронну систему більш рухливою, збільшують імовірність електронних переходів, тобто, імовірність вибіркового поглинання фотонів і внаслідок цього, посилюють інтенсивність поглинання (гіперхромний ефект). Так, мольний коефіцієнт поглинання ($\epsilon_{\text{макс}}$) водних розчинів фенолу і аніліну приблизно в сім, нітробензолу в гексані – в дев'ять разів, водного розчину *n*-нітрофенолу в – 40 і розчину *n*-нітроаніліну в гексані в 55 разів більший ніж $\epsilon_{\text{макс}}$ бензолу в тих самих розчинниках.

Друге положення теорії барвності. Введення в молекули органічних сполук із спряженими подвійними зв'язками поляризуючих ЕД і ЕА замісників зумовлює постійне (незалежне від дії світла) переміщення електронів в спряженій системі, що приводить до батохромного зсуву і посилення інтенсивності поглинання (тобто інтенсивності забарвлення).

1.5. Іонізація молекул барвників

Наявність ЕД і ЕА замісників у молекулах органічних сполук може надавати їм здатності до іонізації. Іонізація молекул може супроводжуватись батохромним і гіпсхромним зсувами. Відомі численні приклади, які доказують, що інтенсивність забарвлення органічних сполук також істотно зростає, якщо в поглинанні світла беруть участь іонні заряди.

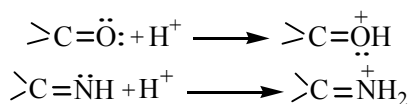
Іонізація ЕД замісників. Іонізація гідроксильної і меркаптогруп відбувається в лужному середовищі та супроводжується відщепленням протона від атомів оксигену або сульфурі:



Таблиця 1.11 – Вплив іонізації NH₂ групи на область поглинання

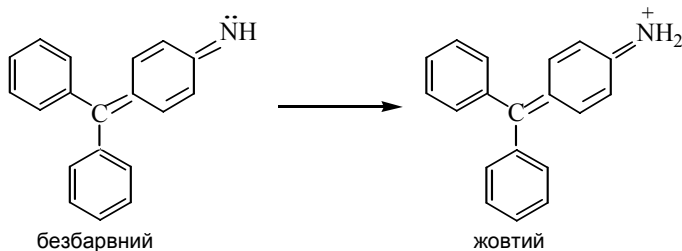
Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon_{\text{макс}}$
C ₆ H ₅ NH ₂	230	8600
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	203	7500
C ₆ H ₆	203,5	7400

Іонізація ЕА замісників. Іонізація карбонільної і хінонімінної груп ($>C=O$ та $>C=NH$) відбувається в кислому середовищі і полягає в приєднанні протона до атомів кисню або нітрогену за рахунок їх неподілених пар електронів:

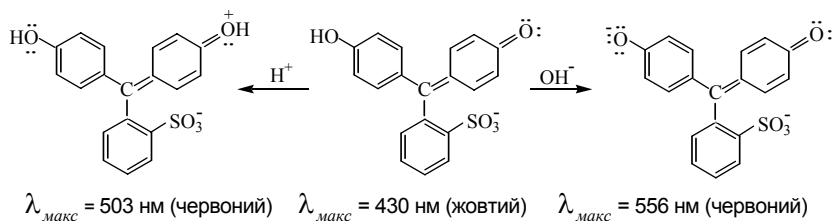


Процес супроводжується перетворенням нейтральної молекули в катіон. Виникнення позитивного заряду на атомах кисню і нітрогену ЕА замісників посилює їх електроноакцепторну дію, що, в свою чергу, приводить до поглиблення забарвлення і збільшення його інтенсивності.

Наприклад, іонізація безбарвного фуксоніміну приводить до одержання жовтого забарвлення:

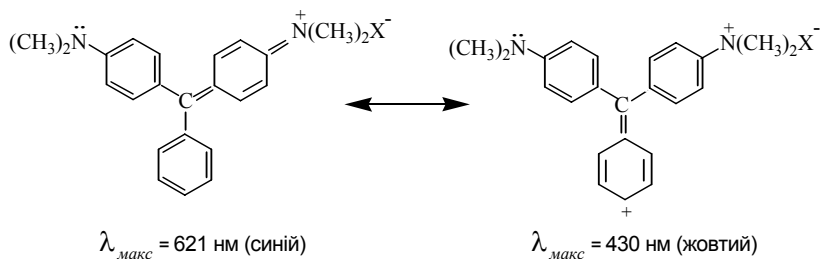


При наявності в молекулах барвників одночасно ЕД і ЕА замісників можливості іонізації збільшуються і, відповідно, зростає залежність забарвлення від рН середовища, наприклад, у сульфокислоти бензаурину:

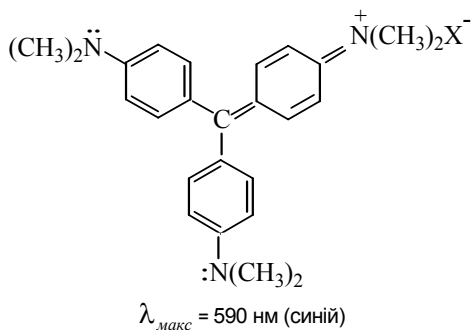


В складних хромофорних системах існують додаткові можливості зміщення π -електронів і появи додаткових смуг поглинання.

Так, барвник **Малахітовий зелений** в видимій області спектра характеризується смугами поглинання з $\lambda_{\text{макс}} = 621 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{макс}} = 430 \text{ нм}$. Видимий зелений колір є результатом змішування жовтого і синього кольорів:



При введенні третього ЕД замісника такої ж донорності обидві смуги зливаються в одну і колір підсилюється, як, наприклад, у **Крис-талічного фіолетового**:

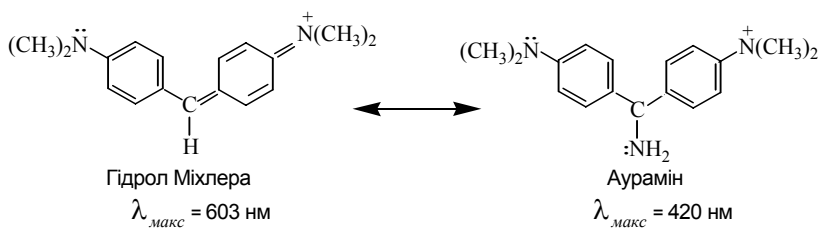


Останній, взаємодіючи з одним молекулом кислоти, змінює колір на зелений (подібний *Малахітовому зеленому*), з двома молекулами – забарвлюється в жовтий колір (подібний диметилфуксоніміну) за рахунок іонізації двох диметиламіногруп.

Третє положення теорії барвності. Іонізація молекул органічних сполук, яка приводить до посилення електронодонорності ЕД замісників і електроноакцепторності ЕА замісників супроводжується батохромним зсувом і збільшенням інтенсивності забарвлення. Іонізація, яка приводить до зниження електронодонорності замісників, виявляє протилежну дію.

1.6. Конкуруючі спряжені системи

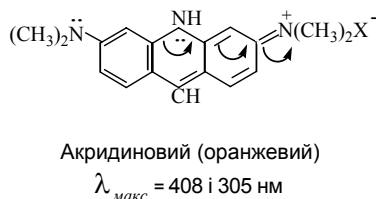
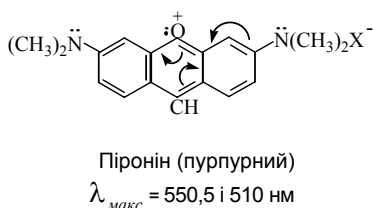
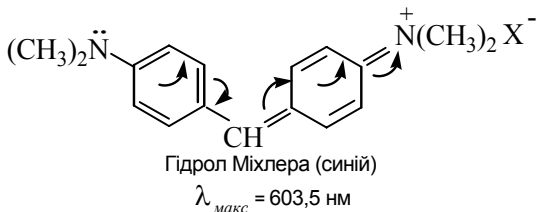
Введення в молекулу з ланцюгом спряжених подвійних зв'язків з ЕД та ЕА замісниками на її кінцях нового ЕД замісника, приводить до того, що на більш близькій відстані від ЕА замісника з'являється нова пара рухливих, неподілених електронів. Останні вступають у взаємодію з ЕА замісниками більш коротким ланцюгом спряження, ніж з першим ЕД замісником. Утворена конкуренція зменшує постійне зміщення електронів на ділянці між кінцевим і новим ЕД замісниками. За своєю дією це рівнозначно укороченню ланцюга спряження і тому приводить до гіпсохромного зсуву. Так, заміна атома гідрогену біля центрального атома карбону в гідролі Міхлера на аміногрупу в *Аураміні* супроводжується зміною кольору від синього до жовтого:



Ацетилювання аміногрупи *Аураміну* до мінімуму зменшує донорність аміногрупи, в результаті цього колір стає таким самим, як і у заміщеного гідролу Міхлера.

Якщо в молекулу гідролу Міхлера ввести гетероатоми з неподіленими електронами (наприклад, оксигену або нітрогену) у вигляді містка між ароматичними залишками з ЕД і ЕА замісниками, то поряд з електронними переходами в первинному ланцюгу спряження з п'ять-

ма подвійними зв'язками (гідрол Міхлера) можливі переходи в системі з двома спряженими подвійними зв'язками (**Піронін**, **Акридиновий оранжевий**):



Четверте положення теорії барвності. При введенні в молекули органічних сполук нових замісників, замиканні нових циклів і т.п. змінюються конкуруючі спряжені системи. При цьому смуга поглинання зсувається в короткохвильову область і з'являються нові смуги поглинання, внаслідок чого спостерігається підвищення кольору і утворення забарвлення, яке є результатом складання доповнюючих кольорів.

1.7. Вплив просторових факторів

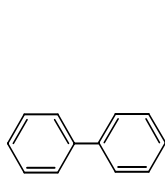
Значний вплив на поглинання світла органічними сполуками виявляють просторові фактори, які приводять до спотворення форми молекул. Спотворення форми має місце при порушенні площинності молекул і без нього.

Порушення площинності. Спряження кратних зв'язків досягається при плоскій (планарній) будові молекули, оскільки осі *p*-орбіталей при цьому паралельні і орбіталі перекриваються максимально. Спотворення площинності молекул зменшують ступінь їх взаємного перекривання. При цьому зменшується можливість переміщення π -електронів у ланцюгу спряження.

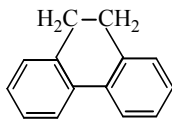
При повороті осей симетрії π -електронних хмар сусідніх атомів карбону на 90° однієї відносно другої перекривання електронних хмар повністю припиняється, що означає розрив в цьому місці ланцюга спряження. Однак і менше порушення площинної будови молекул проявляється на поглинанні світла – $\lambda_{\text{макс}}$ зсувається в короткохвильову область.

Вільне обертання. Найчастіше порушення площинності має місце внаслідок вільного обертання окремих частин молекул навколо С–С-зв'язку, наприклад, повертання бензольних ядер довкола біфенільного зв'язку в *n*-поліфенілах.

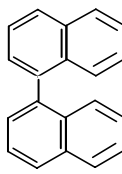
Через вплив просторових факторів біфеніл (I) і бінафтил (III), у яких можливий поворот відносно С–С-зв'язку, що порушує спряження двох ароматичних ядер, поглинають в більш короткохвильовій області, ніж відповідно дигідрофенантрен (II) і перілен (IV):



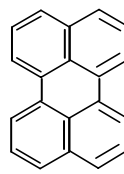
I
 $\lambda_{\text{макс}} = 251,5 \text{ нм}$



II
 $\lambda_{\text{макс}} = 267 \text{ нм}$

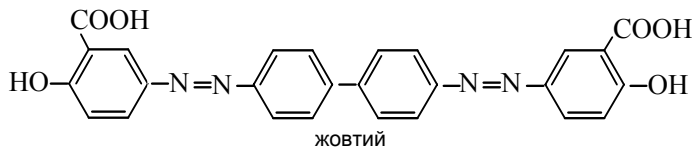


III
безбарвний

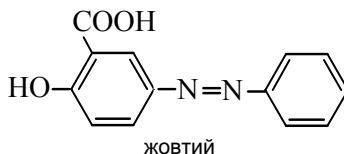


IV
жовтий

При порушенні площинності жовтий барвник, що містить чотири бензольних ядра і дві азогрупи



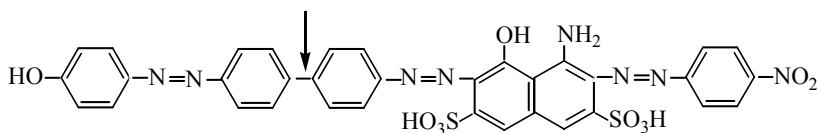
кольором майже не відрізняється від барвника, що містить два бензольних ядра і одну азогрупу



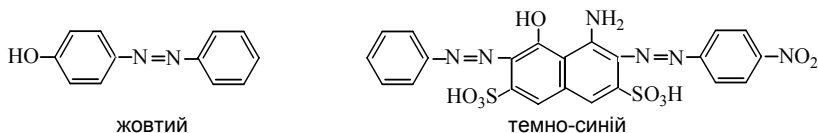
Це пояснюється розривом спряження в першій сполуці, через повертання відносно біфенільного зв'язку.

В складних системах, в яких порушено спряження (внаслідок вільного обертання відносно С–С-зв'язку або введення ізолюючих імінної або імідної групи, просторових труднощів і т.п.) спостерігається ефект внутрішньомолекулярного змішування кольорів. Спектр поглинання таких сполук адитивний, рівнозначний змішуванню відповідних барвників.

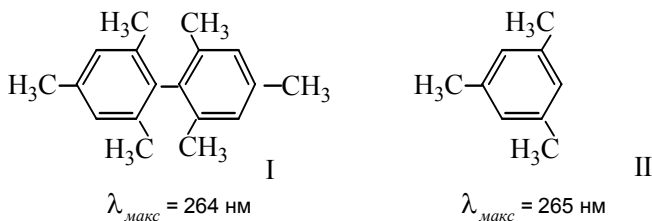
Наприклад, зелений колір трисазобарвника зумовлений порушенням ланцюга спряження в біфенілі внаслідок повертання довкола зв'язку С–С (вказано стрілкою):



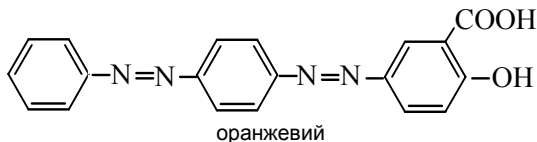
Такий самий колір одержується при змішуванні барвників, які утворились би при розриві молекули барвника за місцем зв'язку:



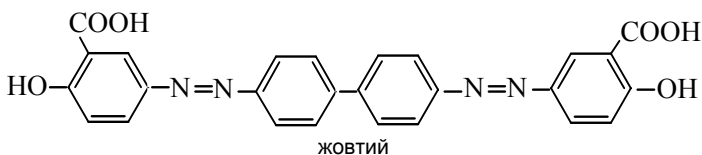
Просторові труднощі. При наявності поблизу простого С–С-зв'язку великих за розмірами замісників виникають просторові труднощі, які викликають повертання довкола цього зв'язку і закріплюють неплоску будову молекули. При цьому в димезитилі (I), через просторові труднощі, створеними метильними групами, два ядра повертаються на 90°, при цьому повністю порушується спряження і спектр його поглинання майже збігається зі спектром мезитилєну (II).



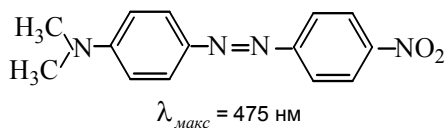
На відміну від C–C-зв'язку вільне обертання довкола C–N-зв'язку, де атом карбону належить ароматичному ядру, а атом нітрогену має неподілену електронну пару, ускладнене через взаємодію (спряження) цієї пари з π -електронами кільця. Тому молекули, в яких всі ароматичні ядра зв'язані азогрупами, мають плоску будову. Так, наведений нижче бісазобарвник має оранжевий колір більш



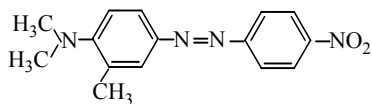
глибокий, ніж барвник, що містить чотири бензольних ядра, але π -електронна система роз'єднана поворотом довкола біфенільного зв'язку:



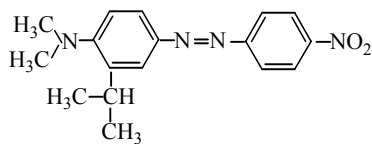
Хоча обертання довкола C–N-зв'язку ускладнене, все ж воно може викликатись просторовими труднощами, створюваними об'ємними замісниками. Наприклад, якщо в молекулу барвника



в орто-положення до диметиламіної групи вводити метильну або більш об'ємну ізопропільну групу, виникають просторові труднощі, які виводять диметиламіну групу з площини ароматичного кільця. Тому неподілена електронна пара нітрогену диметиламіної групи певною мірою виходить зі спряження з π -електронами кільця, що приводить до гіпсохромного зсуву:



$$\lambda_{\text{макс}} = 438 \text{ нм}$$



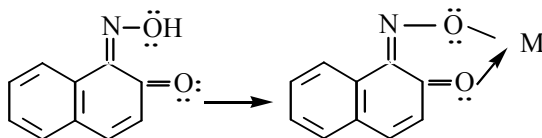
$$\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$$

П'яте положення теорії барвності. Порушення площинності молекули через вільне обертання довкола простого зв'язку або повороту довкола простого зв'язку під впливом просторових труднощів, приводить до часткового або повного роз'єднання окремих ділянок ланцюга спряження, а потім – до гіпсохромного зсуву.

1.8. Комплексоутворення з металами

Хромофорна система барвника, що містить групи, здатні утворювати комплексні сполуки з металами, при комплексоутворенні піддається змінам, які можуть впливати на колір барвника.

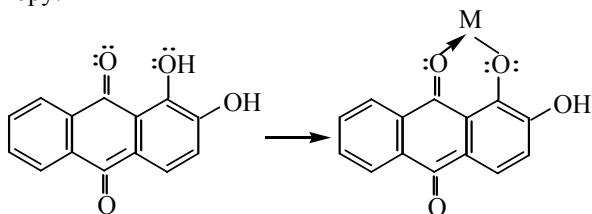
Комплексоутворення з поглибленням кольору. При утворенні внутрішньокмлексної сполуки атом металу (М) входить в стійкий п'яти- або шестичленний цикл. При цьому він зв'язується не менше ніж з двома різними атомами, причому хоча б один з них віддає йому неподілену електронну пару (донорно-акцепторний, або координаційний зв'язок), наприклад, 1-нітрозоз-2-нафтол:



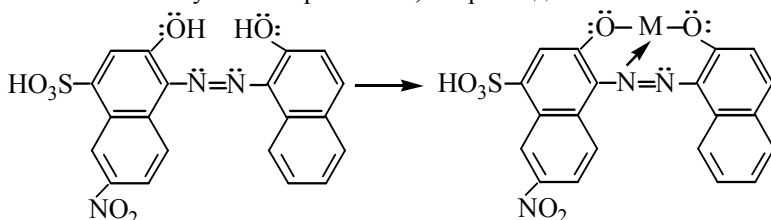
В цій комплексній сполуці електронна оболонка атома оксигену гідроксильної групи істотних змін не зазнає, а атом оксигену карбонільної групи, який віддає пару електронів атому металу, входить в систему спряження подвійних зв'язків, відповідальну за поглинання світла. Колір цієї сполуки поглиблюється від оранжевого до зеленого при комплексоутворенні з ферумом, до оливкового – з хромом і до червоно-коричневого – з кобальтом.

Значним поглибленням кольору супроводжується утворення внутрішньокмлексної сполуки **Алізарину**: від жовтого до червоного з алюмінієм, коричневого з хромом, фіолетового з ферумом. В цьому

випадку комплексоутворення також змінює електронну оболонку атома кисню, яка входить в спряжену систему, що є причиною поглиблення кольору:

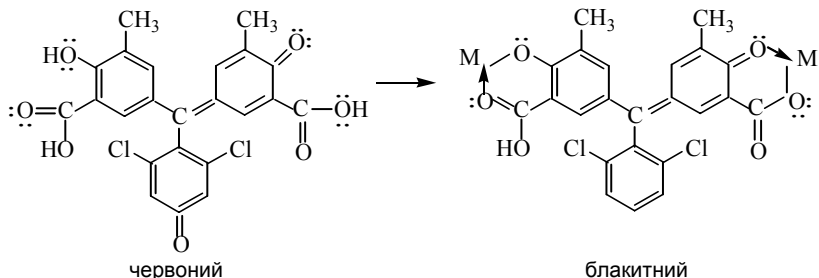


Поглиблення кольору відбувається при утворенні внутрішньо-комплексних сполук з азобарвниками, наприклад:



У випадку комплексоутворення з хромом колір барвника змінюється від коричнево-червоного до синювато-чорного.

Поглибленням кольору супроводжується і комплексоутворення триарилметанових барвників – похідних *o*-крезотинової кислоти. Так, внаслідок обробки солями хрому червоний колір наведеного барвника поглиблюється до блакитного:



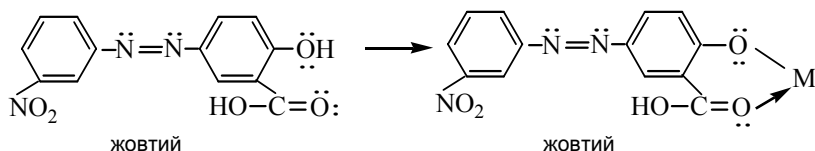
Як комплексоутворювачі найчастіше використовують хром(III), купрум(II), нікол(II), кобальт(II), ферум(III), алюміній(III). Атоми цих металів мають вакантні *d*-орбіталі, які і беруть участь в утворенні зв'язків при комплексоутворенні. При цьому відбувається

перенесення заряду від органічної молекули, що називається лігандом (донором), на атом металу (акцептор).

Зміна початкового кольору барвників буде мати місце у всіх випадках, коли атоми кисню або нітрогену, що входять в ланцюг спряження, віддають свою неподілену пару електронів металу-комплексоутворювачу.

Слід відзначити, що при комплексоутворенні з металами часто має місце незначне зміщення $\lambda_{\text{макс}}$ в довгохвильову область, а іноді спостерігається деякий гіпсохромний зсув. Однак у всіх випадках комплексоутворення супроводжується підвищенням інтенсивності поглинання і значним розширенням смуги поглинання, причому її границя зміщується в довгохвильову область, що й зумовлює суттєве поглиблення забарвлення барвника.

Комплексоутворення без поглиблення кольору. Якщо комплексоутворення відбувається за рахунок неподілених пар електронів атома, що не входять в систему спряжених подвійних зв'язків, то воно не впливає на колір барвника. Наприклад, барвники – похідні саліцилової кислоти, при комплексоутворенні майже не змінюють забарвлення:



В цьому випадку атом кисню, який віддав пару електронів атому металу, знаходиться в *m*-положенні до азогрупи і в спряженні участі не бере.

Шосте положення теорії барвності. Якщо при утворенні внутрішньокмлексної сполуки з металом координаційний зв'язок виникає за рахунок неподіленої пари електронів атома, який входить в систему спряжених подвійних зв'язків, відповідальну за поглинання світла, комплексоутворення супроводжується поглибленням кольору.

1.9. Колір та його вимірювання

Колір забарвлених тіл, як було вже наведено, характеризується спектром відбивання або поглинання падаючого на це тіло “білого” світла. Зорове відчуття не рівнозначне спектру поглинання або спектру відбивання, оскільки воно є результатом дії світлових променів на зо-

ровий апарат людського ока, що свідчить про відмінність фізичної і фізіологічної характеристик кольору. Всі кольори діляться на ахроматичні і хроматичні. До ахроматичних відносяться білі, сірі і чорні кольори. Фізичною характеристикою ахроматичних кольорів є спектральний склад випромінюваного, відбитого або пропущеного ними кольору. Всі ахроматичні тіла невибірково поглинають світлові промені.

Хроматичні кольори, на відміну від ахроматичних, характеризуються різним кольором (червоним, жовтим, блакитним і т.д.). За своїм спектральним складом вони бувають простими і складними. До простих належать так звані монохроматичні кольори, тобто кольори, утворені випромінюванням певної довжини хвилі. В залежності від довжини хвилі монохроматичні промені викликають відчуття різних кольорів.

До складних хроматичних кольорів належать кольори, які характеризуються різними довжинами хвиль, в тому числі і кольори, що містять у рівних кількостях всі довжини хвиль видимої частини спектра.

Колір – це характеристика світлового стимулу, який створює певне зорове відчуття. З погляду зорового відчуття хроматичний колір – тривимірна величина, яка характеризується такими трьома показниками: кольоровим тоном (λ), чистотою (P), світлотою (L).

Кольоровий тон – це якість хроматичного кольору, який можна порівняти до одного із спектральних кольорів.

Можливість подання складних хроматичних кольорів характеристикою “кольоровий тон” ґрунтується на тому, що, незважаючи на наявність у спектрі такого кольору кількох або множини монохроматичних променів, складний колір сприймається оком як певний кольоровий стимул, тобто як червоний, зелений і т.д., і в цьому відношенні складні кольори можна порівняти з монохроматичними кольорами. Останні характеризуються певною довжиною хвилі. Отже, складний колір може характеризуватися довжиною хвилі монохроматичного кольору, який має таке ж забарвлення, як і складний. Шляхом змішування монохроматичних кольорів з білим кольором і проектування цієї суміші на ахроматичний екран, можна одержати тотожні кольори (такі, що візуально не відрізняються) з будь-яким довільним хроматичним кольором. На підставі цієї схеми одержання кольорів можна дати визначення кольорового тону.

Кольоровий тон хроматичного кольору – це довжина хвилі такого монохроматичного кольору, змішування якого в певній пропорції з білим, при проектуванні на хроматичний екран, забезпечує одержання даного хроматичного кольору.

Чистота (насиченість) – це колориметрична величина, яка описує ступінь виявлення кольорового тону в кольорі. Визначення чистоти кольору, як і визначення кольорового тону, впливає зі схеми синтезу кольору, згідно з якою будь-який складний колір може бути одержаний шляхом змішування певного монохроматичного випромінювання з білим світлом. При цьому чистота кольору визначається як відношення яскравості монохроматичного випромінювання до загальної яскравості кольору:

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_{\lambda} + B_{\omega}} \cdot 100, \quad (1.8)$$

де B_{λ} – яскравість монохроматичного випромінювання;

B_{ω} – яскравість білого світла.

Найбільшу чистоту мають спектральні монохроматичні кольори, чистоту яких прийнято за 100 %.

Світлота кольору – це величина, що характеризує сприйняту оком яскравість світлового потоку, відбитого або пропущеного кольоровим тілом відносно падаючого світлового потоку (виражається в відносних одиницях):

$$L = \frac{\int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \rho(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda}, \quad (1.9)$$

де $\Phi(\lambda)$ – інтенсивність монохроматичного випромінювання падаючого світлового потоку;

$\rho(\lambda)$ – коефіцієнт відбивання монохроматичних променів;

$\varphi(\lambda)$ – функція спектральної чутливості ока. Спектральну чутливість ока слід враховувати тому, що око по-різному сприймає яскравість рівних за величиною монохроматичних випромінювань.

Ахроматичні кольори, на відміну від хроматичних, характеризуються однією величиною – світлотою (відносною яскравістю), яка є відношенням інтенсивності відбитого або пропущеного монохроматичного пучка при будь-якій довжині хвилі до інтенсивності падаючого світла. Світлота абсолютно чорного тіла дорівнює нулю, білого – одиниці. В системі кольорових випромінювань, прийнятій міжнародною комісією з освітлення (МКО), світлота збігається з координатою кольору u .

Встановлено, що нервова система ока має три види світлочутливих приймачів, які відрізняються спектрами чутливості (пігментами червоного, зеленого і синього кольорів). Складне за природою кольорове відчуття виникає в головному мозку при підсумовуванні цих трьох сигналів.

Взаємодія об'єктивних і суб'єктивних факторів, що визначають зорове відчуття кольору схематично наведена на рис. 1.8, який містить: a – спектр відбивання забарвленої поверхні зеленого кольору (одержаний за допомогою спектрофотометра); b – спектр випромінювання джерела світла, що освітлює зразок при візуальному спостереженні. Коли світло від цього джерела з енергією E потрапляє на поверхню зі спектром відбивання R , то випромінюванню з кожною довжиною хвилі λ , відповідає відбиванню деякої його частини з енергією E_λ .

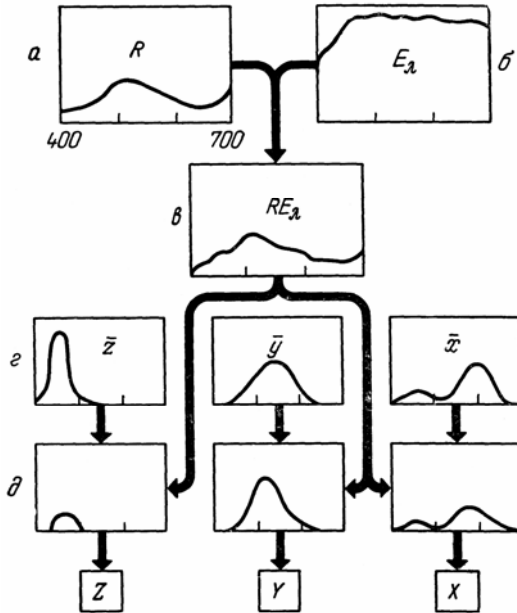


Рис. 1.8 – Схема механізму утворення зорового відчуття кольору

В око потрапляє випромінювання, відбите поверхнею, що характеризується енергією RE_λ ; β – спектр відбивання поверхні зеленого кольору, освітленої джерелом E . Це випромінювання потрапляє на світлочутливі нервові закінчення ока; z – спектральний розподіл чутливості трьох світлочутливих приймачів ока. Для нормального (“посереднього”) ока спектральний розподіл характеризується кривими $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. Крива $\bar{z}(\lambda)$ відповідає чутливості синього приймача, $\bar{y}(\lambda)$ – зеленого, $\bar{x}(\lambda)$ – червоного. Останній має невеликий додатковий максимум в синій області. Величини сигналів, одержуваних (і перетворюваних) головним мозком людини, визначаються площами під кривими, що зображені на рисунку 1.8, δ і дорівнюють добутку ординат кривих зображених на рисунку 1.8, z і відповідних ординат кривої, що зображена на рисунку 1.8, β . Ці величини можуть бути виражені трьома рівняннями:

$$X = \sum_{400}^{700} E_\lambda R_\lambda \bar{x}_\lambda; \quad Y = \sum_{400}^{700} E_\lambda R_\lambda \bar{y}_\lambda; \quad Z = \sum_{400}^{700} E_\lambda R_\lambda \bar{z}_\lambda. \quad (1.10)$$

Підсумовування проводиться для всієї видимої області спектра, від 400 до 700 нм, з інтервалами в 2...5 нм в залежності від необхідної точності.

В системі кольорових вимірювань, прийнятій МКО, величини X , Y , Z називають *координатами кольору*. Ці величини можуть подаватись відповідними точками в кольоровому просторі. Сукупність точок, які відповідають кольорам, що розрізняються оком, складає *кольорове тіло*.

Для повного графічного вираження розмаїття кольорів знадобилась би тривимірна система координат. Однак така система незручна для практичного користування, в зв'язку з чим обмежуються графічним визначенням барвності, тобто кольорового тону і чистоти кольору, двома з трьох координат барвності.

З цією метою кольорове тіло перетинається площиною, перпендикулярною до її вертикальної осі. При цьому одержується кольоровий трикутник (рис. 1.9).

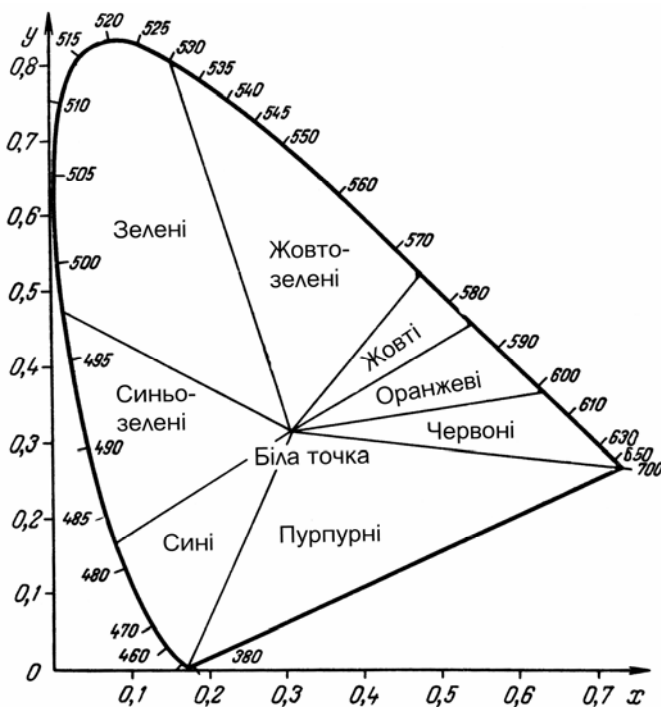


Рис. 1.9 – Кольоровий трикутник МКО

Він розміщений в координатних осях x , y і z , які називаються **координатами кольоровості**:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}. \quad (1.11)$$

Величина x є часткою X у сумі $X+Y+Z$; величина y – відповідно часткою Y і величина z – часткою Z . Сума координат кольоровості складає одиницю:

$$x + y + z = 1. \quad (1.12)$$

Всі реальні кольори даної світлоти розміщуються на площині, обмеженій кривою трикутної форми (рис. 1.10). На цій кривій знаходяться спектрально-чисті кольори. В нижній частині крива сполучена прямою лінією, яка обмежує область пурпурних кольорів, відсутніх у сонячному спектрі. Приблизно в середній частині трикутника розміщена область ахроматичних кольорів – білих, сірих, чорних. Середня точка W називається **білою точкою**. На прямій, що сполучає білу точку з будь-якою точкою кривої спектрально-чистих кольорів, розміщуються кольори однакового тону, але різної насиченості. **Кольоровий тон** визначається довжиною хвилі спектрально-чистого монохроматичного кольору, розміщеного на перетині прямої, яка сполучає точку, що відповідає даному кольору всередині кольорового трикутника (наприклад F) і білу точку W з лінією спектральних кольорів (див. рис. 1.10). Чим далі знаходиться точка F від білої точки W , тим більш насичений колір.

Під **насиченістю** розуміється пропорція чистого спектрального (хроматичного) кольору в даному кольорі.

Визначення **чистоти кольору** проводиться за допомогою ліній постійної чистоти, нанесених на кольорових графіках. Більш точно чистота може бути розрахована за формулою:

$$P = \frac{y(\lambda)(y - y_w)}{y[y(\lambda) - y_w]} = \frac{y(\lambda)(x - x_w)}{y[x(\lambda) - x_w]}, \quad (1.13)$$

де x , y – координати кольоровості вимірюваного кольору;

$x(\lambda)$, $y(\lambda)$ – координати кольоровості монохроматичного випромінювання, що мають однакову барвність з вимірюваним кольором;

x_w, y_w – координати кольоровості стандартного джерела світла. Величини $x(\lambda), y(\lambda)$ визначаються як відрізки на осях кольорового графіка для точки перетину прямої, що проходить через точку стандартного джерела світла W і точку вимірюваного світла F , з лінією спектральних кольорів.

Перехід від координат барвності до характеристик “кольоровий тон” і “чистота кольору” здійснюється за допомогою спеціальних графіків (див. рис. 1.10).

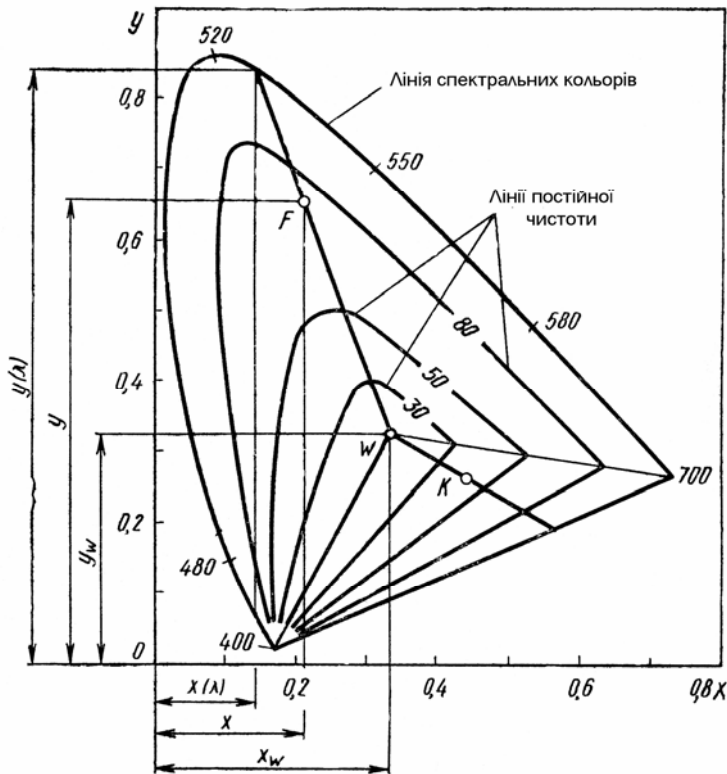


Рис. 1.10 – Графік переходу від координат барвності до координат “кольоровий тон” і “чистота кольору” (кольоровий графік МКО)

Оскільки колір залежить від спектрального складу джерела світла, що використовується для спостережень, то і кольоровий трикутник складається до певного (нормованого) джерела світла.

Синтезувати певний колір можна різними способами. Одним з них є одержання речовини певного хімічного складу. Різні кольори можна одержати також змішуванням певних вихідних кольорів. Існують адитивний і субтрактивний синтези кольору з вихідних компонентів.

Адитивним називають такий процес, при якому на світлочутливі елементи ока одночасно діють незалежні один від одного випромінювання (світлові потоки). У зоровому апараті відбувається складання світлових потоків і виникає відчуття певного кольору. Прикладом адитивного синтезу кольору є одночасне проектування на білий екран кількох променів різного кольору або швидке (300 об/с) обертання диска з секторами різного забарвлення. Різні кольори при цьому зливаються в один і диск здається однотонним.

Адитивний синтез ґрунтується на таких законах:

1. Кожному хроматичному кольору відповідає інший хроматичний, який при змішуванні з першим у певному співвідношенні дає ахроматичний колір (взаємодоповнюючі кольори).

При змішуванні доповнюючих кольорів в інших пропорціях утвориться один з хроматичних кольорів, але меншої насиченості.

2. При змішуванні недоповнюючих кольорів утворюються кольори, проміжні за кольоровим тоном між змішуваними кольорами.

Варто зауважити, що змішування кольорів, далеких один від одного за спектром, призводить до малонасиченого результуючого кольору. Чим ближче хорда, що сполучає точки сумарних кольорів, до центра, тим менш насичений результуючий колір (рис. 1.11).

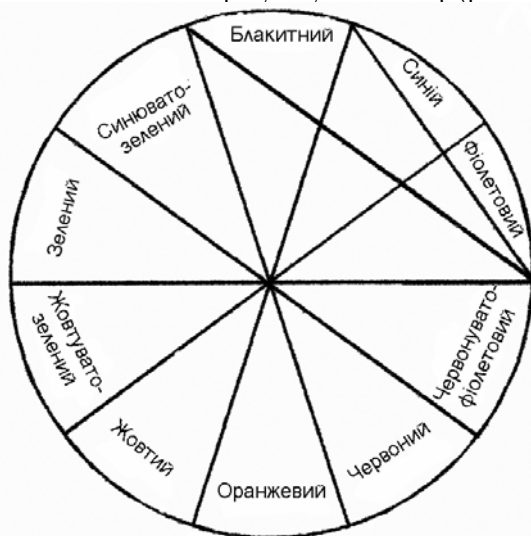


Рис. 1.11 – Кольоровий круг

Субтрактивний синтез – це синтез, при якому утворення кольору відбувається за рахунок вибіркового поглинання частини випромінювання з пучка падаючого на тіло світла. В цьому випадку колір утворюється шляхом віднімання компонентів. Потік білого світла (на рис. 1.12 позначений трьома кольорами – червоним, зеленим, синім) потрапляє на білий екран через комбінацію кількох прозорих світлофільтрів.

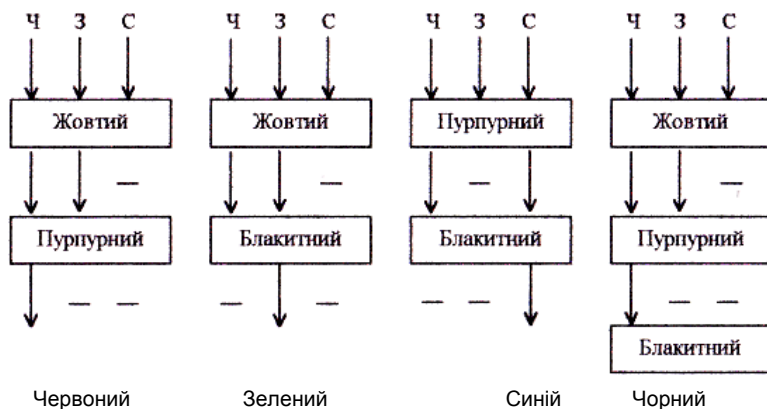


Рис. 1.12 – Схема субтрактивного синтезу кольору

Якщо біле світло пройде через жовтий і пурпурний світлофільтри, то жовтий буде поглинати промені синьої зони, а пурпурний – зеленої.

Червоні промені пропускаються обома світлофільтрами і в результаті око буде сприймати червоний колір.

При послідовному проходженні білого світла через жовтий і блакитний світлофільтри відповідно будуть поглинатись промені синьої та червоної зон спектра й пропускатись промені зеленої зони. Пурпурний і блакитний світлофільтри поглинають промені зеленої та червоної зон спектра та пропускають тільки промені синьої зони. Жовтий, пурпурний і блакитний світлофільтри поглинають все світло і створюють видимість чорного кольору.

Субтрактивний синтез є основою змішування барвників в процесі фарбування і вибивання текстильних матеріалів.

Для визначення результату субтрактивного синтезу необхідно знати спектральні характеристики однокольорових складових.

Характерним для субтрактивного синтезу є те, що результат змішування визначається не стільки тим, які промені пропускає барвник або шар, що входить до складу суміші, а ще й тим, які промені він поглинає.

В практиці важливішим є не колір барвника в розчинах, а інтенсивність кольору забарвлених матеріалів. Як правило, колір забарвлених матеріалів (тканин і т.п.) оцінюють за допомогою ока, яке є чутливим “інструментом” для оцінки відтінку та інтенсивності забарвлення. Порівняння проводиться з певним еталоном кольору. Для такої візуальної оцінки барвників певну кількість матеріалу забарвлюють еталоном (типовим зразком) і досліджуваним барвником. Еталоном забарвлюють кілька зразків матеріалу: для одного зразка кількість еталона дорівнює наважці досліджуваного барвника, для інших – на 5-10 % більше і менше. Потім досвідчений колорист, на око, порівнює забарвлені зразки (викраски), підбираючи рівні за інтенсивністю (концентрацією) забарвлення. Точність оцінки концентрації – 5 %. За викрасками однакової концентрації оцінюється чистота і відтінок досліджуваного барвника. Чистота, як правило, оцінюється термінами “чистіше”, “дещо”, “значно чистіше” або навпаки, “брудніше”, “мутніше”.

Відтінок, як правило, оцінюється так: для жовтого – зеленіше або червоніше еталона (дещо, значно червоніше); для оранжевого – жовтіше або червоніше; для червоного, яскраво-червоного, бордо – жовтіше або синіше; фіолетового – червоніше або синіше; синього і блакитного – червоніше або зеленіше; зеленого – жовтіше або синіше; коричневого, оливкового – жовтіше, синіше або червоніше; чорного – зеленіше, червоніше. Основний недолік методу візуальної оцінки кольору – умовність оцінки, неможливість виразити її в певних числах, залежність від індивідуальності колориста та умов освітлення.

Кількісна оцінка кольору може бути одержана тільки за допомогою вимірювальних приладів. З цією метою використовується фотоелектрична апаратура – спектрофотометри, колориметри і компаратори.

Спектрофотометри дозволяють одержати спектри відбивання забарвлених зразків. За допомогою спеціальних приладів – інтеграторів за кривими спектрів відбивання обчислюють координати кольору. В сучасних приладах ці розрахунки автоматизовані і координати кольору друкуються одночасно з реєстрацією спектрів відбивання. Останні застосовуються для розрахунку складу сумішей барвників, необхідних для одержання заданого кольору.

Вимірювання кольору за допомогою фотоелектроколориметрів (ФЕК) ґрунтується на тому, що випромінювання від джерела світла, відбите від досліджуваного зразка (або пропущене через нього),

сприймається фотоелектричним приймачем, величина фотострумів якого пропорційна координатам кольору зразка. Останнє досягається за допомогою трьох спеціальних світлофільтрів, які послідовно використовуються при вимірюванні.

Колориметр КНО-3 дозволяє безпосередньо вимірювати координати кольоровості і світлоту кольорового зразка.

Координати кольору твердих, рідких і порошкоподібних зразків можна визначити за допомогою фотоелектричних компараторів кольору типу ЕКЦ-1 і ФКЦ-ШМ. Координати кольору на цьому приладі вимірюють шляхом порівняння досліджуваного зразка з іншим, для якого координати кольору відомі.

За допомогою об'єктивної апаратури можна, зокрема, характеризувати концентрації і відтінки барвників, які використовуються для забарвлення волокнистих матеріалів, пластмас та інших речовин.

Для практичних цілей користуються систематизованими наборами забарвлених матеріалів і кольоровими атласами. Необхідний склад суміші волокон може бути встановлений за допомогою цього атласу і кольорових характеристик заданого кольорового зразка. Підбір необхідних кольорів і визначення їх кольорових координат здійснюється методом візуального порівняння з наступною екстраполяцією. Обмежені можливості цього методу пов'язані з тим, що людське око може розрізняти велику кількість кольорів і відтінків, а число зразків у атласі обмежене.

Поряд з оцінкою кольору в практичній роботі, при порівнянні відповідності кольору продукції еталонному зразку, виникає необхідність оцінити відмінність двох близьких кольорів з метою визначення загальної їх відмінності (або так званої різновідтіночності). Розроблені і використовуються декілька систем визначення кольорової відмінності барвників. За Шкловером малі кольорові відмінності (ΔE) визначають за формулою:

$$\Delta E = \sqrt{(C_{ap}\Delta n_{\alpha})^2 + (0,25C_{\beta p}\Delta n_{\beta})^2 + (0,2C_p\Delta n_y)^2}, \quad (1.14)$$

де C_{ap} , $C_{\beta p}$, C_p – коефіцієнти, які визначаються за допомогою номограми, Δn_{α} , Δn_{β} , Δn_y – кольорові характеристики зразка, одержані за допомогою електронного компаратора кольору.

Завдяки розвитку методів об'єктивної колориметрії органоліптичні методи замінюються методами розрахунку складу цих сумішей за допомогою ЕОМ. Вихідними даними є спектри відбивання відтво-

рюваного зразка і викрасок окремими барвниками, що використовуються в суміші, або відповідно кольорові характеристики зразка і викрасок. Метод ґрунтується на тому, що для сумісних барвників спостерігається адитивність спектрів. В пам'ять машини вкладаються також дані про способи фарбування, колір вихідного забарвленого матеріалу і т.д. При застосуванні спектрального методу розрахунку машина здійснює систематичні складання ординат спектрів відбивання барвників, вибраних як компоненти суміші, і зіставляє їх із спектрами відбивання зразка. При збіганні заданого і знайденого спектрів машина показує вміст компонентів у суміші. Проводиться пробне фарбування за рецептурою й у випадку необхідності здійснюється корекція (підгонка) викраски, також за допомогою машини. При незбіганні спектрів подається сигнал про непридатність даної суміші.

Швидкодіюча ЕОМ може розраховувати різні варіанти рецептів для відтворення даного кольору, а також характеризувати зміни ступеня візуальної кольорової відмінності між оригіналом і відтворюваним зразком при переході від денного до штучного освітлення.

В процесі розрахунків ординатами спектрів відбивання використовують функцію Кубелки-Мунка-Гуревича:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} - \frac{(1 - R_0)^2}{2R}, \quad (1.15)$$

де K – коефіцієнт поглинання світла (даної довжини хвилі);

S – коефіцієнт розсіювання;

R – коефіцієнт відбивання забарвленої тканини (при тій самій довжині хвилі);

R_0 – коефіцієнт відбивання незабарвленої тканини.

Таблиці значень Кубелки і Мунка містяться в посібниках з колориметрії. Крім того, сучасні реєструючі спектрофотометри автоматично враховують цю функцію в процесі запису спектрів поглинання і дозволяють вирахувати координати кольору забарвленої поверхні за спектрами відбивання.

2. ВИПУСКНІ ОПЕРАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ БАРВНИКІВ. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА БАРВНИКІВ

2.1. Випускні операції у виробництві барвників

Технічні барвники не бувають хімічно чистими продуктами, як правило, вони містять різні мінеральні або органічні домішки і гігроскопічно зв'язану воду (1...8 %). Тому технічні барвники, особливо азобарвники, містять не більше 50...60 % фарбувальної речовини.

Перед випуском барвника як товарного продукту на заводах проводять так звані випускні операції. До них належать: сушіння, переведення в тонкоподрібнений стан, надання йому однотипності або стандартності (певної концентрації і однакового відтінку).

В рідких випадках барвник, одержаний у реакції, випадає в осад. Частіше осад одержується при висолюванні натрієвих солей сульфокислот кухонною сіллю. Фільтрують його на нутч-фільтрах, барабанних вакуум-фільтрах або прес-фільтрах. Далі промивають на тих самих фільтрах розведеними розчинами кислоти або солі і сушать. Подрібнення барвників здійснюється на подрібнюючих апаратах: дезінтеграторах, кульових і колоїдних млинах. Подрібнений барвник піддається *установці на тип*, щоб надати барвнику передбачених колористичних властивостей. Ці властивості залежать від вмісту в технічному продукті хімічно чистого барвника, характеру домішок і т.п.

Якість барвника даної партії встановлюють шляхом порівняння з зразком стандартного барвника, умовно прийнятого як "тип". Для цього роблять пробні викраски досліджуванним барвником і стандартним зразком, а потім візуально або за допомогою кольорових компараторів порівнюють інтенсивність та відтінки викрасок.

Установлення барвника на *тип* проводиться такими способами. Для зменшення міцності одержаного барвника його змішують з різними солями, так званими розріджувачами (наприклад, NaCl , Na_2SO_4 та ін.). При наявності декількох партій однойменного барвника, які відрізняються за міцністю або відтінком, їх змішують у такому співвідношенні, щоб одержати типовий барвник. Якщо барвник відрізняється від типового тільки відтінком, до нього додають невелику кількість барвника того ж класу, але іншого кольору, що знову таки приводить до типового барвника.

Крім сухих порошоків барвники випускаються ще у формі *водних паст*. Паста повинна бути однорідною і містити барвник у тонкодисперсному стані. Щоб одержати пасту, готовий барвник після відділення на фільтрі, змішують з водою до потрібного вмісту барвника.

Для надання стійкості при зберіганні в пасту вводять диспергатори і домішки, які полегшують процес суспензійного фарбування.

У будівельній справі використовуються так звані **водоємультійні фарби**, в склад яких вводять подрібнені до 1 мкм органічні пігменти.

Пігменти, призначені для забарвлення пластмас і гуми в розплавленій масі, випускають, переважно, у вигляді діоктилфталатної пасти, композицій з різними латексами, гранулами на основі низькомолекулярного поліетилену.

До числа вимог, які ставляться до барвників, крім відповідності до **типу**, є вимога показника **стійкості викрасок** до світла, світлопогоди (атмосферної дії), прання, поту, валки, тертя та ін. Стійкість забарвлення до світла і світлопогоди визначають за восьмибальною шкалою оцінок.

2.2. Класифікація барвників

Найбільш поширеною є класифікація барвників, яка ґрунтується на подібності будови їх молекул, методів одержання і хімічних властивостей. Комбінуючи ці ознаки, всі синтетичні барвники можна поділити за **хімічною класифікацією** на такі групи:

1. Нітробарвники, що містять нітрогрупи.
2. Нітрозобарвники, що містять нітрозогрупи.
3. Азобарвники, що містять одну або кілька азогруп. До цього класу входять водорозчинні прямі, кислотні і активні барвники, а також нерозчинні в воді, утворювані на волокні (азоїдні) барвники, азопігменти та азолаки, жиророзчинні азобарвники.
4. Арилметанові барвники, що характеризуються наявністю хіноїдної групи і є похідними ді- та триарилметану. До них відносяться також ксантенові – похідні ксантену і акридинові барвники, що містять акридиновий цикл.
5. Хінакридонові барвники, що містять акридонове групування.
6. Хінонімінові барвники, що містять оксазинове, тіазинове та азинове кільця, а також барвники для хутра, чорний анілін (на волокні і в субстанції).
7. Антрахінонові барвники – похідні антрахінону.
8. Кубові поліциклічні барвники, що містять не менше двох карбонільних груп.
9. Індигоїдні барвники – **Індиго** і його похідні, **Тіоіндиго** і його похідні, несиметричні індигоїдні барвники.
10. Сірчисті барвники – барвники з невстановленою будовою, які характеризуються спільністю методів одержання і хімічних властивостей, водорозчинні сірчисті барвники.

11. Фталоціанінові барвники – похідні ізоіндолу, що містять 16-членне кільце, в якому чергуються атоми нітрогену і карбону. Цей клас містить пігменти, лаки, кубові барвники, барвники, утворювані на волокні, прямі барвники.

12. Поліметинові барвники характеризуються наявністю поліметинового ланцюга (принаймні, однієї метинової групи ($-\text{CH}=\text{}$) між двома гетероатомами).

13. АзOMETинові барвники, ізоіндоленіні характеризуються наявністю групування $> \text{C}=\text{N}-$.

14. Барвники, що не увійшли в попередні розділи: похідні 1,4-нафтохінону, флавону та ін.

Хімічна класифікація зручна і необхідна для вивчення хімії барвників, але вона не відображає технічних властивостей та призначення барвників і не вказує на практичні умови їх використання. Тому поряд з хімічною виникла так звана **технічна класифікація** барвників, яка дозволяє вільно орієнтуватися в питаннях застосування барвників для фарбування волокнистих матеріалів.

2.2.1. Розчинні барвники

Кислотні барвники містять сульфогрупи, рідше карбоксильні групи, іноді гідроксильні групи разом з нітрогрупами, випускаються у вигляді натрієвих солей. У водних розчинах вони дисоціюють з утворенням забарвленого аніона; споріднені до волокон, що мають амфотерний характер (вовна, шовк, капрон), забарвлюють їх водним розчином; на волокні утримуються за рахунок іонних зв'язків і ван-дер-ваальсівських взаємодій. Барвники не мають спорідненості до целюлозних волокон і не забарвлюють їх.

Протравні барвники містять замісники, здатні утворювати комплексні сполуки з металами. Вони мають незначну спорідненість з целюлозними волокнами і застосовуються для фарбування після попереднього просочування їх солями металів – протравами (солями алюмінію, хрому, феруму та ін.). У процесі фарбування відбувається утворення нерозчинної внутрішньоконплексної інтенсивно забарвленої сполуки – “лаку”. Колір викраски залежить не тільки від барвника, але й від характеру протрави. Забарвлення відрізняється високою міцністю.

Протравні барвники, що містять сульфогрупу, є одночасно і кислотними (кисотно-протравними). У процесі фарбування барвники реагують з волокном (солеутворення) і з протравою. У результаті утворюються глибокі і більш міцні забарвлення, ніж при фарбуванні звичайними кислотними барвниками. Барвник утримується на волокні завдяки іонним і координаційним зв'язкам.

Металомісткі барвники. Ці кислотні барвники містять атом металу і є комплексними сполуками складу 1:1 та 1:2. Ними фарбують білкові волокна в кислому або нейтральному середовищах, а поліамідні волокна в сильно кислому середовищі.

Прямі барвники, як правило, є розчинними в воді натрієвими солями органічних сульфокислот. На відміну від кислотних барвників вони мають більш складну будову, споріднені з целюлозними волокнами (бавовною, льоном, штучними волокнами з регенованою целюлозою – ацетатними, віскозними, мідно-аміачними та ін.) і забарвлюють їх безпосередньо з водного розчину в присутності електролітів (тому і називаються прямими). На волокні вони утримуються водневими зв'язками і ван-дер-ваальсівськими силами. Прямі барвники також споріднені з волокнами амфотерного характеру (шкірою, вовною, натуральним шовком і т.п.), можуть фарбувати їх у водному розчині при наявності кислот та утримуються на волокнах силами іонних і ван-дер-ваальсівських взаємодій.

Основні барвники є солями органічних основ. Компенсуючими аніонами, як правило, є хлорид-, бісульфат- і оксалатіони. У воді дисоціюють з утворенням забарвленого катіона, від чого і одержали назву катіонних барвників. Споріднені з вовною, шовком, поліамідними і поліакрилонітрильними волокнами, забарвлюють їх безпосередньо водним розчином, утворюючи солі з кислотними групами волокна та утримуються на ньому завдяки іонним зв'язкам. Спорідненості з целюлозними волокнами не мають, але можуть забарвлювати їх після кислотної протрави (таніном, синтетичними фенольними смолами та ін.). Через низьку стійкість до світла і водних обробок цей спосіб фарбування і друкування рідко використовується.

Активні барвники розчиняються в воді, містять активні атоми або групи, які в процесі фарбування взаємодіють з функціональними групами волокон з утворенням ковалентного зв'язку, за рахунок якого і утримуються на волокні. Утворення ковалентного зв'язку барвника з волокном забезпечує високу міцність одержаних забарвлень, особливо до мокрих обробок. Барвники використовуються для фарбування целюлозних, білкових і поліамідних волокон.

2.2.2. Нерозчинні барвники

Кубові барвники – це нерозчинні в воді барвники, які відновлюються натрій дитіонітом (гідросульфітом) у лужному середовищі з утворенням водорозчинної натрієвої солі лейкосполуки. Вона має спо-

рідненість з целюлозним волокном і використовується для його фарбування, після якого лейкосполука на волокні окиснюється киснем повітря до вихідного нерозчинного барвника. Кубові барвники, які відновлюються в слаболужному середовищі в м'яких умовах, фарбують білкові волокна.

Сірчисті барвники. Нерозчинні в воді барвники, що містять групування з атомів сульфуру, здатні відновлюватись натрій сульфідом з утворенням водорозчинної натрієвої солі лейкосполуки, яка має спорідненість до целюлозних волокон. Як і кубові барвники, використовуються тільки для фарбування целюлозних волокон.

Дисперсні барвники. Нерозчинні або слаботорозчинні в воді, фарбують гідрофобні волокна (синтетичні, ацетатні) з водних дисперсій. Вважають, що фарбування відбувається за рахунок розчинення дисперсних барвників у волокні (утворення твердого розчину).

Розчинні похідні нерозчинних барвників. Цю групу складають кубозолі, тіазолі і ціанали. Вони є розчинними похідними відповідно кубових, сірчистих і фталоціанінових барвників. Мають властивості розчинних барвників (кислотних, прямих, основних), фарбують целюлозні і білкові волокна відповідним способом з водних розчинів. Після фарбування їх перетворюють на волокні в вихідні нерозчинні барвники (кубові, сірчисті) або нерозчинні похідні, які відрізняються від вихідних барвників (ціаналових). Барвники утримуються на волокні внаслідок нерозчинності.

Нерозчинні барвники, які утворюються на забарвлених матеріалах. Ці барвники одержуються з проміжних продуктів безпосередньо на забарвленому матеріалі в момент фарбування. До них відносяться азобарвники, що одержуються сполученням діазосполук (діазолів, азоамінів) з азотолами (холодне фарбування); чорний анілін та його гомологи, барвники для хутра; фталоціанінові, перинові і деякі кубові барвники. Барвники закріплюються на матеріалі внаслідок нерозчинності.

Барвники, розчинні в органічних середовищах. Вони нерозчинні в воді, але розчиняються в жирах, спиртах, ацетоні і т.п. Використовуються для забарвлення вуглеводнів, жирів, восків, спиртів, синтетичних волокон у масі, пластмас, гуми.

Пігменти і лаки. Це забарвлені сполуки, нерозчинні в воді (пігменти) і нерозчинні в воді солі розчинних кислотних барвників (лаки). Використовуються для приготування фарб для пігментного вибивання на тканинах, типографських і малярних фарб, для фарбування пластмас, паперових і олівцевих мас та ін.

2.3. Номенклатура барвників

Назва барвників складається з узгоджених зі словом “барвник” двох або більше слів і додаткових позначень літерами. Ці слова вказують на належність барвника до тієї чи іншої групи за технічною класифікацією, на його колір, а іноді на хімічну будову. Додаткові позначення літерами уточнюють колористичні і хімічні властивості барвників. Наприклад, у назві барвника **Прямий жовтий Ч** слово **Прямий** вказує на належність цього барвника до складу прямих (субстантивних), **жовтий** – на основний колір барвника, а літера **Ч** означає червонуватий відтінок у його жовтому кольорі.

Для деяких представників різних класів і груп барвників збереглися старі, що історично склались, випадкові назви, які стали міжнародними, наприклад, **Індиго, Тіоіндиго, Родамін, Хрозоїдин, Конго червоний, Метиленовий блакитний, Сафранін, Фуксин** та ряд ін.

Таким чином, перше слово означає технічні властивості барвника (основний, кислотний, кубовий, сірчистий, протравний і т.п.), друге слово визначає основний колір барвника (червоний, синій, зелений, жовтий та ін.), третім показником у назві барвника є літера, яка вказує на відтінок до основного кольору барвника і на його особливі властивості. Крім того, в назву барвника входить показник про його концентрацію в порівнянні з **типом**.

Для позначення відтінку барвника використовуються позначення літерами. Більш виражені відтінки позначають цифрами перед літерою:

- Ж, 2Ж, 3Ж і т.д. – жовтуватий;
- Ч, 2Ч, 3Ч і т.д. – червонуватий;
- С, 2С, 3С і т.д. – синюватий;
- О – основний певного тону.

(Наприклад: **Кислотний зелений Ж, Прямий червоний 2С, Кислотний хром чорний О, Сірчистий зелений С** і т.д.)

Щоб вказати на спосіб застосування барвника, прийнято такі літери:

Х – для прямих барвників вказує, що міцність забарвлення зростає після обробки забарвленого волокна солями хрому; для кубових барвників – барвник здатний відновлюватись до лейкосполуки і забарвлювати волокно на холоді;

М – для прямих барвників вказує, що міцність забарвлення зростає після обробки забарвленого волокна солями купруму.

(Наприклад: **Прямий червоний Х, Прямий синій ЧМ**)

Для позначень, що вказують на хімічну будову барвника, прийнято такі літери:

Бс – для протравних барвників показує, що барвник випущений у формі бісульфітної сполуки, яка розчиняється в воді краще, ніж вихідний барвник;

Ц – для основних барвників означає, що барвник випущений у вигляді подвійної цинкової солі;

Б – для лаків означає барієву сіль;

К – для лаків означає кальцієву сіль;

М – для кислотних барвників вказує на вміст комплексно зв'язаного металу;

А – для пігментів означає їх використання для фарбування ацетатного волокна в масі;

Р – для гуми в масі;

ТД – для пігментного друкування;

Д – для кубових барвників, що фарбують суспензійним методом;

Ш – для кубових і активних барвників означає, що барвник використовується для фарбування вовни, для прямих – фарбування шубної овечої шкіри.

(Наприклад: *Алізариновий синій Бс*, *Метиленовий блакитний Ц*, *Лак рубіновий СК*, *Кислотний червоний М*)

Наявність у назві барвника літери Н означає, що це новий барвник, близький за властивостями до того, що випускався раніше. Наприклад, *Кислотний хром жовтий Н* (близький до *Кислотного хром жовтого*).

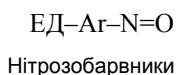
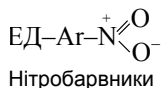
Для пігментів – після слова “пігмент” інколи (крім азопігментів) у назві підкреслюється належність його до того чи іншого класу: фталоціаніновий, антрахіноновий і т.д.

Оцінку світлостійкості забарвлень здійснюють за восьмибальною системою (8 – максимальне число балів). Оцінку стійкості до всіх інших обробок – за п'ятибальною шкалою (5 – відтінок не змінюється, 4 – дуже слабка зміна, 3 – значна, 2 – видима, 1 – велика зміна).

Стійкість забарвлень залежить від хімічної будови барвника, забарвлюваного матеріалу, концентрації викрасок, способу фарбування та інших факторів.

3. НІТРО- І НІТРОЗОБАРВНИКИ

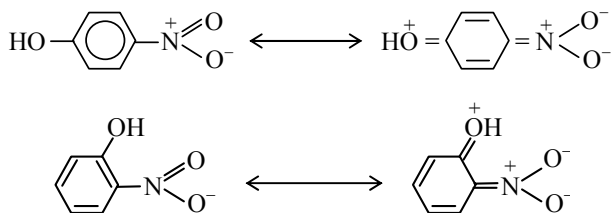
Нітро- і нітрозобарвники містять у бензольному ядрі електроноакцепторні нітро- і нітрозогрупи та спряжені з ними електронодонорні замісники:



3.1. Нітробарвники

У залежності від природи ЕД замісника нітробарвники діляться на нітрофеноли (нітронафтоли), ароматичні нітроаміни. Практичне застосування знаходять *о*-нітрофеноли, *о*-нітронафтоли і *о*-нітроаніліни.

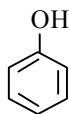
Перехід нітросполук у збуджений стан зв'язаний з виникненням хіноїдних структур:



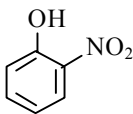
В утворенні хіноїдної структури бере участь тільки одна нітрогрупа, тому введення другої і третьої нітрогруп не впливає на колір сполуки. Тому і моно-, і ди-, і тринітрофеноли забарвлені в жовтий колір.

За технічною класифікацією нітробарвники відносяться до кислотних і дисперсних барвників.

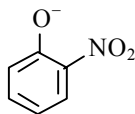
Нітрофеноли (нітронафтоли). Введення нітрогрупи в молекулу фенолу приводить до значного батахромного зсуву, а при іонізації молекули цей зсув посилюється.



$$\lambda_{\text{макс}} = 275 \text{ нм}$$

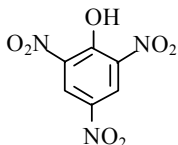


$$\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ нм}$$

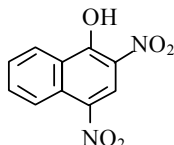


$$\lambda_{\text{макс}} = 416 \text{ нм}$$

Найдавнішими представниками нітрофенолів і нітронафтолів є пікринова кислота (2,4,6-тринітрофенол) та **Жовтий Марціуса** (2,4-дінітронафтол):



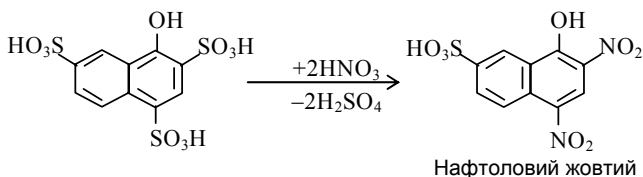
Пікринова кислота



Жовтий Марціуса

Раніше ці барвники використовувались для фарбування вовни та шовку в жовтий колір, тепер втратили своє значення як барвники через низьку стійкість забарвлень до мокрих обробок і гарячого прасування.

Введення в склад нітробарвника сульфогрупи надає йому розчинності в воді і покращує стійкість до прасування та мокрої обробки. Так, **Нафтоловий жовтий** одержують дією на 2,4,7-трисульфонафтол розведеної нітратної кислоти:



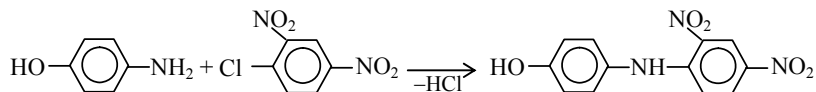
Нафтоловий жовтий – кислотний барвник, через низьку стійкість викрасок у текстильній промисловості майже не використовується. Його застосовували для підфарбовування харчових продуктів, а у вигляді бар'єсової солі – для забарвлення паперової і олівцевої маси.

Пікринова кислота використовується як вихідний продукт для одержання пікرامінової кислоти (2,4-динітро-6-амінофенолу), яка є важливим проміжним продуктом при синтезі хромових барвників.

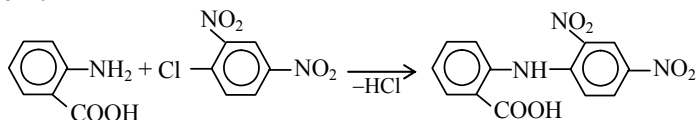
Нітроамінобарвники. Такі барвники містять як ЕД замісник аміногрупу, яка має сильніші донорні властивості, ніж гідроксигрупа, тому вони забарвлені в жовті, жовто-коричневі і коричневі кольори.

У порівнянні з нітрофенолами та нітронафтолами нітроамінобарвники дають більш стійкі викраски і використовуються в текстильній промисловості. Переважно це похідні *о*-нітродифеніламіну. При

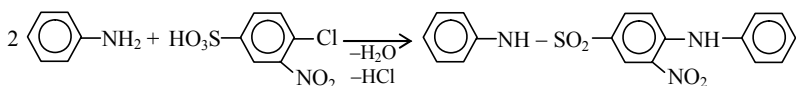
конденсації 2,4-динітрохлорбензолу з 4-амінофенолом одержують **Дисперсний жовтий стійкий 2Ч**, який фарбує ацетатний шовк:



Продукт конденсації 2,4-динітрохлорбензолу з антраніловою кислотою має значну яскравість та світлостійкість і після висадження барій сульфатом і алюміній гідроксидом може використовуватись як пігмент:

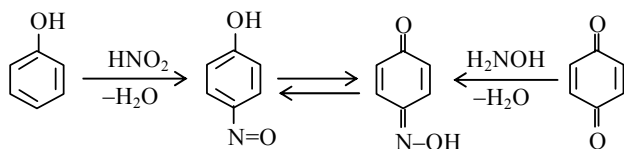


Конденсацією аніліну з 4-хлор-3-нітробензол-сульфо кислотою одержують **Артизил прямий жовтий СЦВ**, який дає тривкі викраски на ацетатному та поліефірних волокнах:



3.2. Нітрозобарвники

Нітрозобарвники є похідними *о*-нітрузофенолів або *о*-нітрузо-нафтолів. Одержують їх нітрузуванням фенолів або нафтолів. Але аналогічні продукти одержуються при взаємодії бензо- або нафтохінонів з гідроксиламіном:



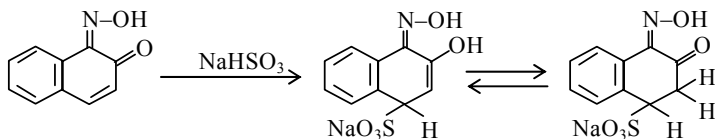
Взагалі нітрозобарвники мають слабе, малоінтенсивне забарвлення (від жовтого до коричнево-жовтого) і як барвники не використовуються.

За технічною номенклатурою нітрозобарвники належать до протравних і використовуються тільки для вибивання на тканинах.

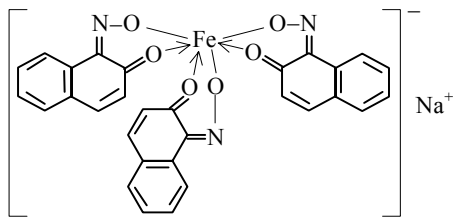
Але до їх числа входять також пігменти, лаки і кислотні барвники. Колір одержаного лаку, що є комплексною сполукою барвника з металом, значною мірою залежить від природи металу.

Для одержання комплексних сполук практичне значення мають 2-гідрокси-1-нітрозонафталін та деякі його похідні.

З солями феруму він утворює комплекс зеленого кольору, з солями хрому – оливкового, з солями кобальту – червоно-коричневого кольору. Його бісульфітне похідне одержується дією натрій бісульфіту і випускається під назвою **Протравний зелений Бс**:



Бісульфітна сполука розчинна в воді, розкладається в лужному середовищі з утворенням вихідного 2-гідрокси-1-нітрозонафталіну. При фарбуванні або вибиванні на бавовняній тканині, протравлений сіллю феруму, утворюється хелатний комплекс, до складу якого входять три молекули 2-гідрокси-1-нітрозонафталіну і по одному атому феруму та натрію. Такому складу відповідає аніонний комплекс, відомий під назвою **Залізний лак** або **Пігмент зелений** забарвлений у темно-зелений колір, який характеризується високою світлостійкістю. **Пігмент зелений** нерозчинний у воді, органічних розчинниках, стійкий до дії світла, високої температури і знаходить застосування в лакофарбувальній і поліграфічній галузях промисловості, в виробництві кольорових олівців, фарбуванні пластмас, гуми, шпалер і т.п.



Внутрішньокмплесна сполука 2-гідрокси-1-нітрозонафталін-6-сульфокислоти з сіллю феруму є кислотним барвником (**Кислотний зелений 4Ж**). Цей барвник розчинний у воді, застосовується для фарбування вовни, шовку, для підфарбовування мила, а у вигляді нерозчинної барієвої солі (лаку) – в поліграфічній і лакофарбувальній галузях промисловості та виробництві шпалер.

4. АЗОБАРВНИКИ

Азобарвники є самою численною і найбільш важливою групою органічних барвників, які дають всю гаму кольорів – від жовтого до чорного. Вони складають майже третину всього виробництва барвників, а за кількістю марок стоять на першому місці серед решти класів барвників.

Азобарвники вигідно відрізняються від інших груп доступністю сировини, нескладною технологією фарбування, різноманітністю властивостей і кольорів і, нарешті, порівняно невисокою вартістю. Основними користувачами азобарвників є такі важливі галузі промисловості, як текстильна, поліграфічна, лакофарбувальна і т.д. Ними можна фарбувати всі види природних, штучних і синтетичних волокон, пластмас, шкіри, паперу, гумових виробів і т.д.

Для одержання більшості азобарвників використовуються дві послідовні реакції: діазотування первинних ароматичних амінів (діазоскладових) і азосполучення (сполучення одержаної діазонієвої солі з азоскладовими (ароматичними і гетероароматичними сполуками, що містять ЕД замісники).

4.1. Діазотування

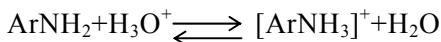
Реакцією діазотування називають взаємодію первинного ароматичного аміну з нітритною кислотою за наявності мінеральної кислоти, в результаті чого утворюється сіль діазонію. На практиці для одержання нестійкої нітритної кислоти використовують її натрієву сіль (натрій нітрит). Рівняння реакції діазотування в загальному вигляді записується так:



де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{HSO}_4$ і т.д.

Як правило, мінеральної кислоти береться більше двох еквівалентів. У кінці реакції діазотування розчин повинен мати кислу реакцію (за Конго), що відповідає $\text{pH} \leq 3$. Надлишок кислоти необхідний для запобігання утворенню діазоаміносполук і для забезпечення стійкості солі діазонію.

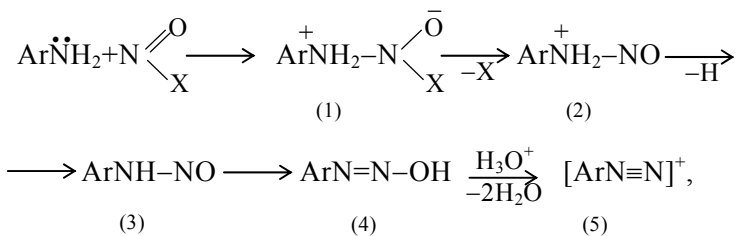
Для кожного аміну існує оптимальне значення pH , при якому відбувається діазотування, яке є реакцією електрофільного заміщення. Первинний амін вступає в реакцію діазотування в вільному (неіонізованому) стані. Його концентрація в кислому водному розчині визначається рівновагою:



Ця рівновага залежить від основності аміну: чим менша основність, тим сильніше рівновага зсувається в бік вільного аміну.

Швидкість діазотування амінів залежить від їх будови, характеру замісників і природи аніонів кислот, які беруть участь у реакції. Аміни, що містять в ароматичному ядрі ЕА замісники (NO_2 , SO_3H , COOH , Cl та ін.) діазотуються швидко і майже повністю. Повільно діазотуються аміни, що містять ЕД замісники (CH_3 , OH , OCH_3 та ін.).

Першою стадією реакції діазотування є повільне приєднання атакуючої електрофільної частинки ON-X до атома нітрогену аміногрупи за рахунок вільної електронної пари (1), потім швидко утворюється протонований N-нітрозамін (2), який переходить у нейтральний N-нітрозамін (3). Останній зазнає прототропного перегрупування в діазогідрат (4), який під дією гідроксоній катіона перетворюється в діазоній катіон (5):

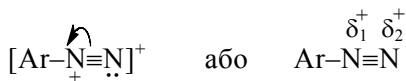


де $\text{X} = \text{OH}_2^+$, NO_2 , Cl , Br .

Для амінів, добре розчинних у воді і в слабких розчинах кислот, застосовують “прямий” спосіб діазотування: до їх охолоджених водних розчинів додають розчин натрій нітриту. У випадку діазотування важкорозчинних моноаміносультфокислот або моноамінокарбонічних кислот використовують “зворотний” порядок діазотування: суміш розчинів натрій нітриту і солі аміносультфокислоти вносять в охолоджену сульфатну або хлоридну кислоту.

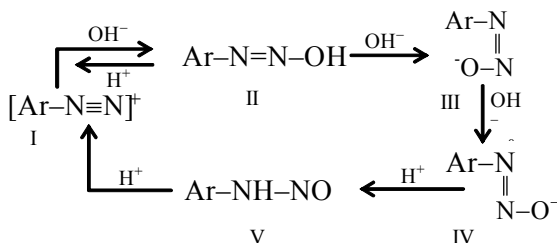
Температура діазотування залежить від стійкості діазосполук. Як правило, діазотування ведеться при $0...5^\circ\text{C}$ і в деяких випадках (в аміноантрахінонах і деяких аміносультфокислотах) – при $20...30^\circ\text{C}$. При підвищенні температури на 10°C швидкість реакції діазотування зростає в $2...2,5$ рази, а швидкість розкладу діазосполуки – в $3,1...3,5$ рази.

Кінцевим продуктом реакції діазотування є діазокатіон $[\text{Ar-N} \equiv \text{N}]^+$. Позитивний заряд не зосереджений на атомі нітрогену, зв'язаному з арильним залишком, а розподілений між двома атомами нітрогену:

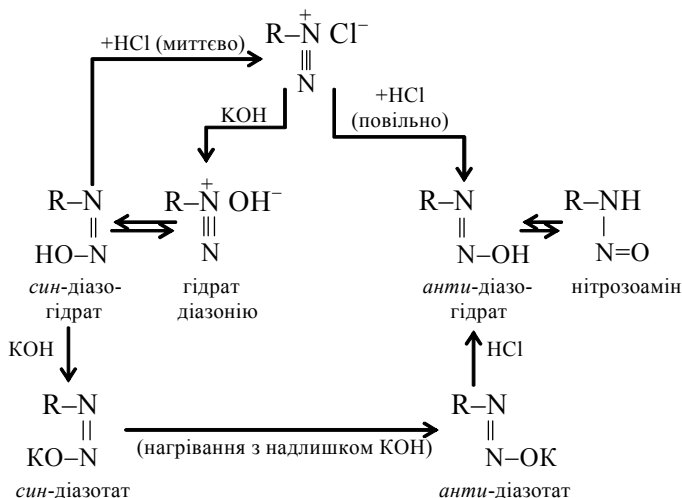


Величина позитивного заряду δ_2 залежить від характеру і положення замісників в арильному залишку.

Під впливом середовища і замісників діазосполуки зазнають ряд перетворень, у результаті яких змінюються їх властивості. У лужному середовищі діазокатіон (I) переходить у діазогідрат (II), а в сильнолужному середовищі утворює діазотат-аніон, який може існувати в двох ізомерних формах – *цис*- (*син*-) – і *транс*- (*анти*-). Сам *син*-діазотатаніон (III) нестійкий, він перетворюється в *анти*-діазотат-аніон (IV), особливо легко при нагріванні, а *анти*-діазотат-аніон – стійкий. У кислому середовищі він переходить у нітросоамін (V), а потім у діазокатіон:



Перетворення солі діазонію цілком задовільно пояснюється схемою, запропонованою А. Ганчем:



Подальші дослідження діазосполук показали, що погляди Ганча на будову діазосполук потребують деяких доповнень і змін.

Стійкість діазосполук також залежить від характеру замісників. ЕА замісники сприяють зростанню стійкості діазосполук, а ЕД замісники – її зниженню. Умовно всі діазосполуки можна розбити на три групи. До першої групи відносять діазосполуки з ЕА замісниками. Їх стійкість різко спадає в нейтральному середовищі, але в кислому і лужному середовищах вони стійкі. Друга група містить діазосполуки досить стійкі в кислому і нейтральному середовищах, але, на відміну від першої групи, в лужному середовищі стійкість їх не зростає. Стійкість діазосполук третьої групи низька в усіх середовищах.

4.2. Азосполучення

Реакцією азосполучення (сполучення) називають взаємодію діазокатіона з речовинами, в яких заміщується атом гідрогену або замісник при атомі карбону, в результаті чого утворюється азосполука:



де $\text{X} = \text{OH}$ або Cl ; ЕД найчастіше $-\text{NH}_2$, $-\text{NHAlk}$, $-\text{N(Alk)}_2$, $-\text{NHAr}$, $-\text{OH}$.

Амін, з якого одержують активну діазосполуку, називають *діазоскладовою* реакції азосполучення або активною компонентою, іншу сполуку називають *азоскладовою* або пасивною компонентою.

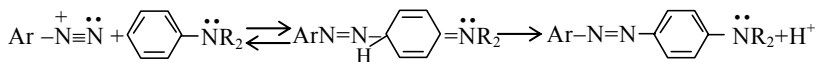
Місце знаходження азогрупи при азосполученні визначається: а) характером замісників в ядрі азоскладової, б) активністю діазоскладової, в) величиною рН середовища, г) температурою.

Як правило, азогрупа (залишок діазосполуки) вступає за відношенням до аміно- або гідроксигрупи азоскладової в *пара*-положення, а якщо воно зайняте або блоковане сусідніми групами – в *орто*-положення.

При підвищенні температури крім *n*-ізомеру частково утворюється *o*-ізомер.

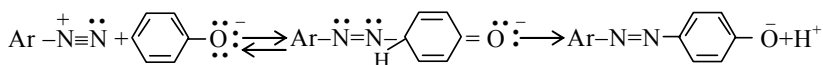
Азосполучення належить до реакцій електрофільного заміщення. Діазосполуки беруть участь в цій реакції у формі солей діазонію, вони є електрофільними реагентами. Азосполучення аміносполук проводять у кислому середовищі ($\text{pH} = 3,5 \dots 7,0$), тому що в лужному середовищі утворюються не азо-, а діазоаміносполуки. Сполучення ведуть при температурі $15 \dots 25^\circ \text{C}$.

Активною формою аміносполук у реакції сполучення є вільний (неіонізований) амін. Механізм сполучення з амінами можна виразити схемою:



Азосполучення фенолів і нафтолів відбувається в лужному середовищі (pH = 7,1...8), оскільки активність іонізованої форми азоскладової приблизно на 10-20 порядків вища, ніж неіонізованої. При більш високому pH середовища активна форма діазосполуки перетворюється в антидіазотат. Сполучення ведуть при 5...20 °С.

Механізм сполучення з фенолят-іонами можна виразити схемою:



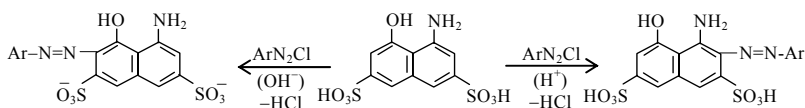
Повільною стадією реакції сполучення є приєднання діазокатіона до азоскладової. Друга стадія – відщеплення протона – проходить швидко.

Азоскладові за їх реакційною здатністю в реакціях азосполучення можна розмістити в такий ряд:



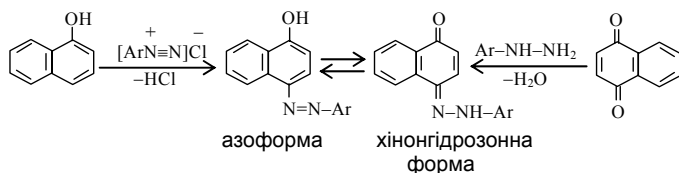
Швидкість реакції азосполучення залежить від природи замісників у молекулі азоскладової. ЕД замісники (OH, NH₂, CH₃, OCH₃) прискорюють реакцію, а ЕА замісники (Cl, Br, NO₂, COOH, SO₃H) – сповільнюють її. Що стосується діазосполук, то найбільш реакційноздатною формою є діазогідрат. Однак ця форма найменш стійка. При сполученні відбуваються два конкуруючих процеси: сполучення діазогідрату з азоскладовою і його розклад. У процесі синтезу повинні бути забезпечені умови найбільш повного перебігу першого процесу.

Амінонафтолсульфоокислоти (наприклад, Аш-кислота) в кислому середовищі сполучаються з діазосполуками як аміни, а в лужному середовищі – як феноли або нафтоли:



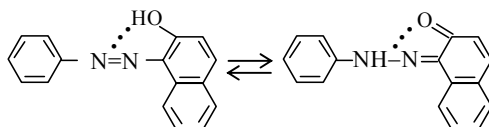
4.3. Будова і таутомерія азобарвників

Хімічна поведінка азобарвників визначається їх будовою. Аміно- і гідроксигрупи ведуть себе по-різному в залежності від положення відносно азогрупи. Так, *o*-аміноазосполуки не діазотуються і важко ацилюються, тоді як *n*-ізмери вступають у такі перетворення. Набагато важче розчиняються в розчинах лугів *o*-гідрок시아зосполуки, ніж *n*-ізмери. Таким чином, можна зробити висновок, що OH і NH₂ групи взаємодіють з азогрупою. Для дослідження були проведені реакції:

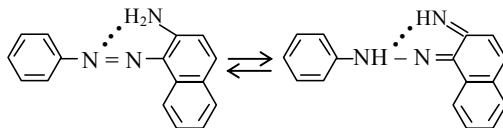


Один і той же барвник був одержаний двома різними способами, що доказує існування двох таутомерних форм (азо- і хінонгідрозонної) та розкриває поставлені вище питання:

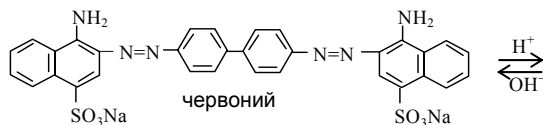
а) кетони не розчиняються в лугах:

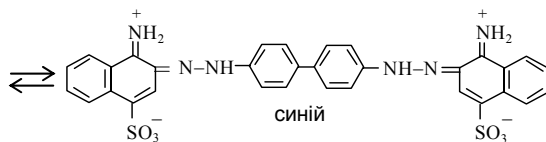


б) іміни не піддаються діазотуванню:

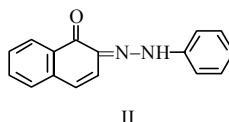
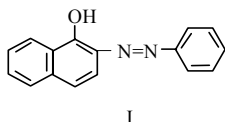


Азогідрозонна таутомерія лежить в основі індикаторних властивостей багатьох барвників, наприклад, **Конго червоного**:



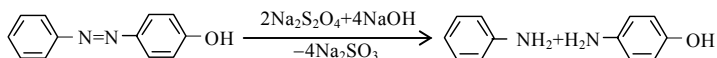


Співвідношення таутомерних форм залежить від природи замісників у молекулі та від середовища. Так, наприклад, бензолазо-1-нафтол у воді та в піридині існує в азоформі (I), у нітробензолі – в хінонгідрозонній формі (II), у бензолі – у вигляді суміші двох форм.



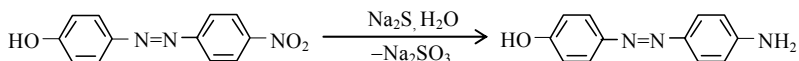
4.4. Хімічні властивості азобарвників

Азобарвники, під дією сильних відновників (цинку, стануму, ошурків феруму з хлоридною кислотою, натрій гідросульфїту з лугом, полісульфїду і т.п.), розщеплюють азогрупу з утворенням двох аміногруп:

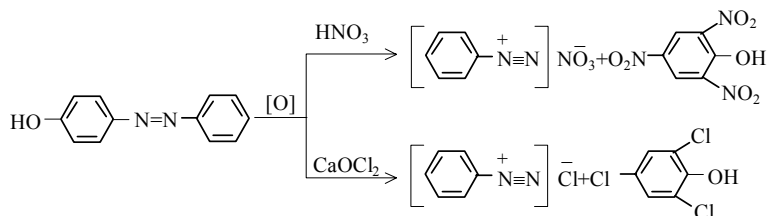


Одержується вихідний амін, взятий для діазотування, і азоскладова, що додатково містить аміногрупу. Відновлювальне розщеплення використовується для витравного вибивання в опоряджувальному виробництві при ситцевививанні, для встановлення будови і кількісного аналізу азобарвників, а також для одержання важкодоступних амінів.

М'які відновники, наприклад, натрій сульфід, не діють на азогрупу, що дозволяє використовувати реакцію як метод перетворення нітро- в амінопохідні:



При дії на азобарвники окиснювачів відбувається їх розщеплення, внаслідок чого одержуються вихідні діазосполуки і азоскладова, що містить додаткові замісники. Якщо окиснювачем брати нітратну кислоту, то це нітрогрупа, якщо хлорне вапно – то атоми хлору:



Незаміщені ароматичні азосполуки є слабкими основами. Введення нових азогруп приводить до збільшення основності азосполуки. Водорозчинні форми таких барвників здатні фарбувати білкові волокна з утворенням іонних зв'язків.

Якщо аміногрупа в азобарвниках здатна діазотуватись, то ними можна фарбувати волокно з наступним діазотуванням і азосполученням утвореної діазосполуки з новою азоскладовою. Цей метод використовується для збільшення стійкості викрасок до мокрих обробок.

При введенні в аміноазобарвники карбоксильної і сульфогруп знижується їх основність і зростають кислотні властивості. Барвники краще розчиняються в воді і фарбують білкові волокна (вовну, шовк, поліамідне волокно).

Кислотні властивості азобарвників, що містять гідроксильні групи, виражені слабо, але вони посилюються при наявності нітрогруп. Тому такі барвники можуть бути використані як кислотні.

Нерозчинні в воді азобарвники, що містять гідроксильну та аміногрупи, можуть бути використані як дисперсні барвники для штучних і синтетичних волокон.

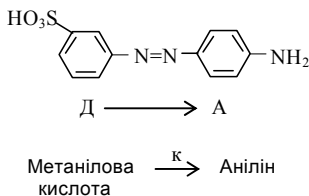
Барвники, що містять групування, здатні утворювати внутрішньокмплесні сполуки, використовуються як протравні, хромові і металомісткі для покращення стійкості забарвлення.

4.5. Класифікація азобарвників

Через складність і громіздкість структури азобарвників запропоновано скорочений спосіб зображення будови, при якому відображаються вихідні проміжні сполуки, порядок азосполучення і рН середовища, за допомогою стрілок. При цьому напрямок стрілки завжди спрямований у бік азоскладової: $\text{Д} \longrightarrow \text{А}$, де Д – діазоскладова, А – азоскладова. Над стрілкою розміщується цифра, що вказує на порядок азосполучення, а літери “к” або “л” означають середовище – кисле або лужне.

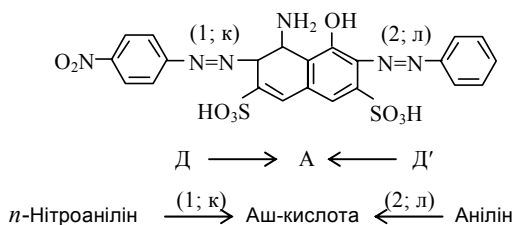
4.5.1. Хімічна класифікація

За числом азогруп барвники діляться на моно-, біс-, трис- і поліазобарвники (якщо число азогруп більше трьох). Для прикладу будову моноазобарвника **Кислотного жовтого** можна зобразити так:

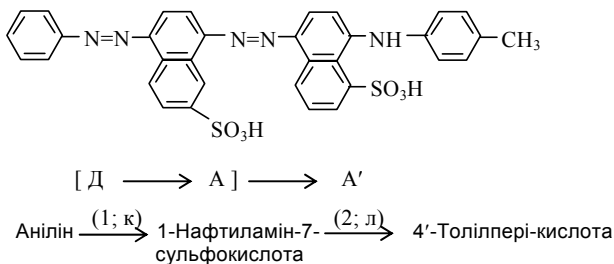


Бісазобарвники, в залежності від послідовності реакцій при їх одержанні і будови діазоскладових, діляться на первинні та вторинні.

Первинні бісазобарвники одержують послідовним сполученням двох однакових або різних діазоскладових з однією азоскладовою, наприклад, **Кислотний синьо-чорний**:



Вторинні несиметричні бісазобарвники одержують з *n*-аміноазобарвників діазотуванням барвника (як аміну) з наступним сполученням з новою азоскладовою, наприклад, **Кислотний синій 3**:



Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)S(=O)(=O)O

$A \xleftarrow{\quad} D \xrightarrow{\quad} A$

Нафтіонова $\xleftarrow{(\kappa)}$ Бензидин $\xrightarrow{(\kappa)}$ Нафтіонова
 кислота кислота

$$\begin{array}{l} \text{a) } \quad \begin{array}{c} \mathcal{D} \longrightarrow A \longleftarrow \mathcal{D}''; \\ \uparrow \\ \mathcal{D}' \end{array} \quad \text{б) } [(\mathcal{D} \longrightarrow A) \longrightarrow A'] \longrightarrow A''; \\ \text{в) } [A \longleftarrow \mathcal{D} \longrightarrow A'] \longleftarrow \mathcal{D}'; \quad \text{г) } [A \longleftarrow \mathcal{D} \longrightarrow A'] \longrightarrow A''. \end{array}$$

1. Кислотні.
2. Кислотні хромові (протравні азобарвники для вовни).
3. Прямі і прямі, що діазотуються.
4. Нерозчинні, що утворюються на волокні.
5. Основні.
6. Лакові і лаки.
7. Азопігменти.
8. Жиро- і спироторозчинні.
9. Азобарвники для ацетатного волокна і хімічних волокон.
10. Активні.

4.5.3. Колір, будова та фарбуючі властивості азобарвників

У групі азобарвників є барвники всіх кольорів: жовтий, червоний, фіолетовий, синій, зелений, коричневий, чорний. Існує ряд закономірностей залежності між будовою і кольором азобарвників:

- збільшення числа азогруп у молекулі барвника приводить до поглиблення кольору;

- заміна бензольних ядер у молекулі барвника на конденсовані ядра (нафталін, антрацен і т.д.) приводить до значного поглиблення кольору;

- збільшення числа ЕД замісників ($N(Alk)_2$, $NHAlk$, NH_2 , OH , $OAlk$ і т.д.) приводить до поглиблення кольору;

- включення в молекулу азобарвника сульфо- і карбоксильної груп не впливає на його колір; в той самий час накопичення нітрогруп приводить до певного поглиблення кольору.

Основні азобарвники використовувались (тепер не використовуються через низьку світлостійкість) для фарбування бавовни, протравленої таніном. Кислотні барвники використовуються для фарбування тваринних волокон.

Азобарвники, здатні утворювати комплексні солі з металом (хромом) при обробці зафарбованої вовни розчином тривалентного хрому, мають назву протравних барвників для вовни (ті, що хромуються). Кислотними однохромовими (метахромовими) називають такі, фарбування якими відбувається одночасно з хромуванням (однованне фарбування).

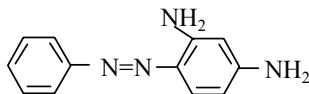
Біс- і поліазобарвники здатні безпосередньо зафарбовувати бавовну з нейтральної ванни, відомі як прямі, або субстантивні. Крім бавовни вони фарбують віскозне, мідно-аміачне і ляне волокно.

Широке поширення знайшов метод “льодяного” фарбування з утворенням нерозчинних барвників (пігментів) безпосередньо на волокні.

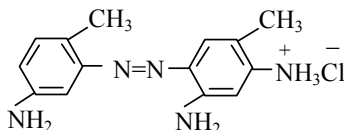
4.5.4. Основні азобарвники (аміноазобарвники)

Молекула основного азобарвника містить одну або кілька вільних або заміснених (алкільованих) аміногруп. При цьому барвник не містить водорозчинних сульфо- і карбоксильної груп. Оскільки барвники практично нерозчинні в воді, їх використовують у формі солей-хлоридів. Області застосування – шкіряна і паперова промисловість, у текстильній промисловості вони тепер не використовуються.

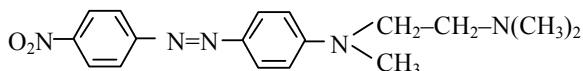
Серед основних барвників можна відзначити хризоїдин – жовтий барвник, що одержують сполученням діазотованого аніліну з *m*-фенілендіаміном:



Основний коричневий 24 одержують сполученням діазотованого *m*-толуїлендіаміну з самим *m*-толуїлендіаміном:

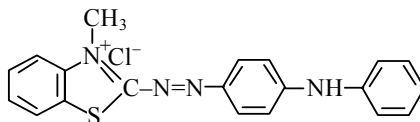


Він використовується в шкіряній і паперовій промисловості. В останній час деякі групи основних барвників одержали широке застосування для фарбування поліакрилонітрильних волокон (нітрону). Якщо аміногрупа в складі основних азобарвників знаходиться не в ароматичному ядрі, а в боковому ланцюгу, або в гетероциклі, то основність таких азобарвників значно зростає. Так, азобарвник **Основний оранжевий**:



на поліакрилонітрильному волокні дає світлостійкі забарвлення, які стійкі до мокрих обробок.

Основність барвника ще більше зростає при наявності в боковому ланцюгу четвертинної амонієвої групи. Так, моноазобарвник, одержаний сполученням діазотованого *N*-метиламінобензтіазолу з дифеніламіном, має синій колір:



4.5.5. Кислотні азобарвники

Ці азобарвники використовуються, головним чином, для фарбування вовни і шовку, поліамідних волокон, деякі – для фарбування шкіри. Вони містять одну або кілька сульфогруп, а тому є сильними кислотами. Рідко вони містять карбоксильні або гідроксильні групи, підсилені нітрогрупами. До цієї групи відносяться також барвники, що містять сульфамідні і сульфалкільні групи. Їх кислотні властивості ви-

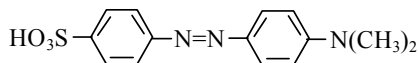
ражені слабше, ніж у барвників з сульфогрупами. Барвники випускаються в вигляді натрієвих солей сульфокислот. Важливими властивостями кислотних барвників є *егалізаційна* здатність (здатність рівномірно покривати тканину), *стійкість до валки* (ущільнення тканин, зв'язане зі зміною лінійних розмірів у лужному середовищі), розчинність у воді, спорідненість до білкових волокон, стійкість до мокрих обробок, світлостійкість. Висока егалізаційна здатність барвників зумовлена помірною спорідненістю до волокна і відносно високою розчинністю барвника. Стійкість до валки навпаки тим більша, чим менша спорідненість барвника до шерстяного волокна і чим менша розчинність у воді.

Всі кислотні моноазобарвники умовно можна розділити на три групи: звичайні, хромові і металомісткі.

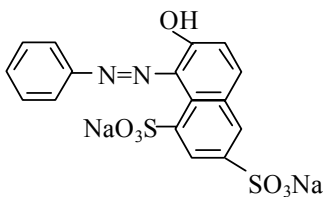
Звичайні барвники містять одну або кілька сульфогруп, випускаються в вигляді натрієвих солей сульфокислот і мають широку кольорову гаму. Вони менш світлостійкі в порівнянні з хромовими і металомісткими, але більш яскраві.

У залежності від будови вихідних напівпродуктів моноазобарвники діляться на чотири групи.

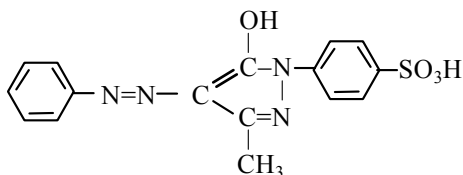
1. Похідні азобензолу, наприклад, **Метилоранж**, який використовується як індикатор:



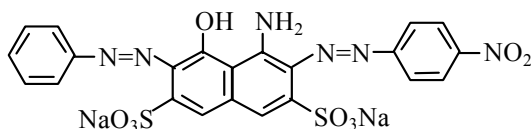
2. Похідні азонафталіну, наприклад, **Кислотний оранжевий світлостійкий**, який фарбує вовну і шовк:



3. Похідні піразолону, наприклад, **Кислотний жовтий світлостійкий**, який має підвищену світлостійкість:



4. Похідні Аш-кислоти, наприклад, *Кислотний синьо-чорний*:

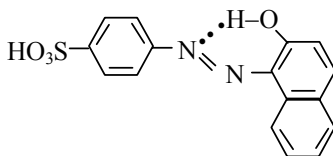


У суміші з *Кислотним бордо* і *Кислотним оранжєвим* він утворює *Сумішний чорний для вовни*.

Спорідненість до волокна в кислотних барвників залежить від характеру волокна. Вона зростає в ряду: вовна → шовк → поліамідне волокно. За однакових інших умов вона збільшується при зменшенні розчинності барвників у воді, а саме, при зменшенні числа сульфогруп або заміні їх на сульфамідні-, ациламіно- та важкі алкільні залишки (C_4-C_{12}).

Стійкість барвників до світла залежить від їх будови. Руйнування барвників під дією світла (“вицвітання”) є фотохімічним окисним або відновним процесом. Фотохімічному окисненню легше всього піддаються менш хімічностійкі сполуки, які в своїх молекулах містять “вразливі” місця в вигляді рухливих атомів і нетривких зв’язків.

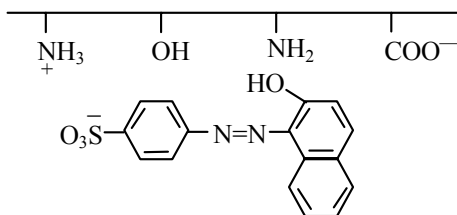
В органічних барвниках рухливими атомами є атоми гідрогену в аміно- і гідроксильних групах, а нетривкими зв’язками – зв’язки в хіноїдних ядрах. Підвищенню світлостійкості барвників сприяє зниження рухливості атомів гідрогену або зменшення можливості утворення хіноїдних структур. Зниження рухливості атомів гідрогену відбувається у всіх випадках, коли гідрокси- і аміногрупи знаходяться в *орто*- або *пері*- положеннях до азогрупи. Атоми гідрогену цих груп беруть участь в утворенні водневих зв’язків з атомами нітрогену азогруп, наприклад:



Утворення внутрішньомолекулярних водневих зв’язків у барвниках призводить до значного зниження їх кислотних властивостей. Зменшення числа рухливих атомів гідрогену досягається ацилюванням, алкілюванням аміногруп і гідроксигруп, а також заміщенням атомів гідрогену в цих групах при комплексоутворенні (хромові і метало-місткі барвники). Алкілювання і арилювання гідроксигруп і ацилю-

вання аміно- і гідроксигруп та утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків ускладнює таутомерні перетворення азобарвників у хінонгідразонну форму.

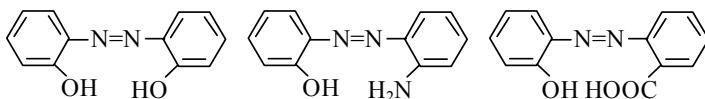
Барвники споріднені до амфотерних волокон (вовни, шовку, поліамідного волокна) і забарвлюють їх водним розчином (з кислотною ванною). У процесі фарбування барвник вступає в реакцію солеутворення з основними групами цих волокон і утримується на них завдяки іонним і ван-дер-ваальсовим взаємодіям:



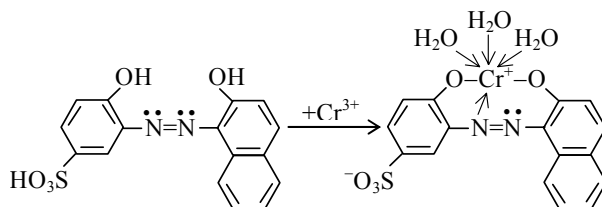
Хромові барвники (протравні барвники для вовни). До цієї групи належать барвники, здатні утворювати комплексні сполуки з тривалентним хромом. Хромування складається з обробки тканини або волокна калій біхроматом. Хромування можна проводити перед, після і одночасно з фарбуванням. Барвники, які використовуються для фарбування з попереднім і наступним хромуванням, називаються **хромовими**, а ті, що утворюють комплекс у процесі фарбування – **однохромовими**.

Барвники містять сульфогрупи і розчинні в воді. Вони фарбують білкові волокна як звичайні кислотні барвники, але здатні утворювати комплекси з металами і завдяки цьому міцно закріплюються на волокні. Фарбування ведуть з кислотною ванною (pH = 4...6). Одержані забарвлення виключно стійкі до всіх видів фізико-хімічного впливу, хоча і не відрізняються яскравістю відтінків. Вони знаходять широке застосування для фарбування вовни, добре фарбують у темні (глибокі) тони, використовуються для вибивання на натуральному шовку і розпису тканин методом “батік”. Деякі барвники використовуються для фарбування хутра і шкіри.

Для одержання комплексних сполук використовуються моноазобарвники різної будови, але всі вони повинні містити групування, здатні утворювати комплексну сполуку. При цьому комплекс з хромом може утворюватись за участю азогрупи і без неї. У першому випадку в *о,о'*-положеннях відносно азогрупи повинні знаходитись дві гідроксильних, гідроксильна і аміно-, гідроксильна і карбоксильна групи:



Розглянемо утворення комплексу на основі **Хромового фіолетового Ч**, який одержується сполученням діазотованої *o*-сульфофоскислоти-*o*-амінофенолу з β -нафтолом:

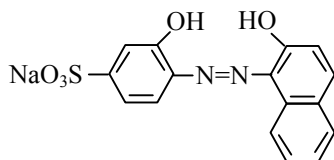


У внутрішній координаційній сфері хромового комплексу цього барвника хром зв'язаний з трьома молекулами води, одним атомом нітрогену і двома негативно зарядженими атомами оксигену.

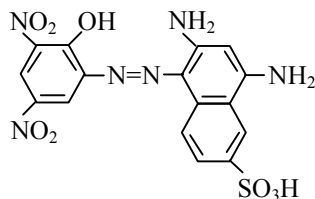
Таким чином, один позитивний заряд іону хрому нейтралізується негативним зарядом сульфогрупи.

Для одержання хромових барвників похідних *o*-амінофенолів як діазоскладову використовують 4-хлор-2-амінофенол, 4-нітро-2-амінофенол, 2-амінофенол-4-сульфофоскислоту, 1-аміно-2-нафтол-4-сульфофоскислоту та ін.; як азоскладу – похідні 1- і 2-нафтолів та ін.

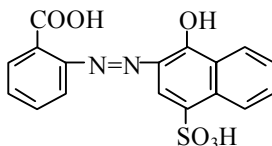
Приклади найбільш важливих представників цієї групи:



Хромовий синьо-чорний

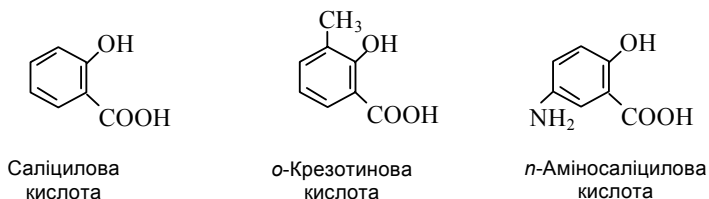


Хромовий коричневий Ч

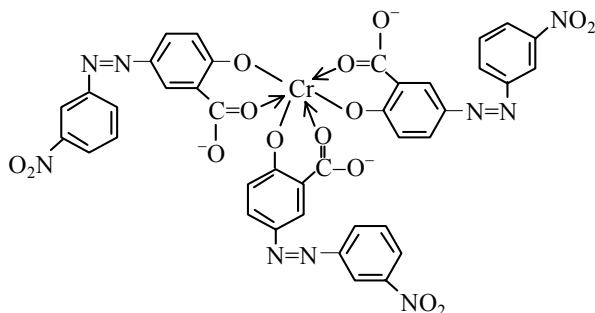


Хромовий бордо С

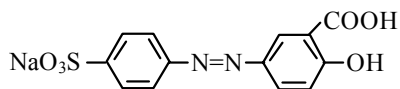
Хромові комплекси барвників, похідних саліцилової кислоти, побудовані без участі азогруп. В цьому випадку як азоскладову використовують саліцилову і *о*-крезотинову кислоти або як діазоскладову – *п*-аміносаліцилову кислоту:



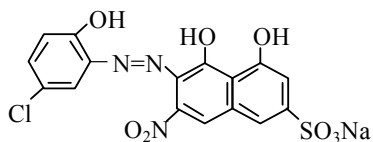
Як приклад можна розглянути хромовий комплекс **Протравного жовтого**:



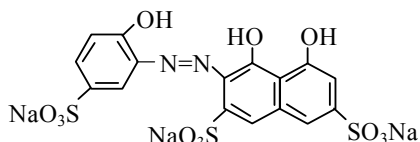
Найбільше значення серед барвників цієї групи має **Хромовий жовтий Ч**, який одержують сполученням діазотованої сульфанілової кислоти з саліциловою кислотою:



Хромові барвники – похідні хромотропової кислоти мають більш глибокі кольори, ніж саліцилової кислоти. Найбільш важливі з них **Хромовий темно-синій** (одержаний сполученням діазотованого 4-хлор-2-амінофенолу з хромотроповою кислотою) і **Хромовий синій Ч** (з діазотованої 2-амінофенол-4-сульфо кислоти і хромотропової кислоти):

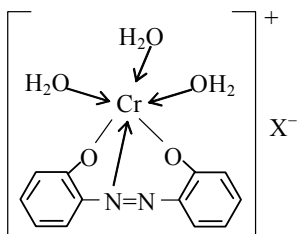


Хромовий темно-синій

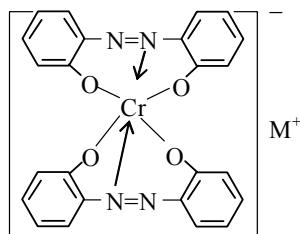


Хромовий синій 4

В залежності від співвідношення “метал : барвник”, утворюються комплекси складу 1:1 або 1:2, наприклад:

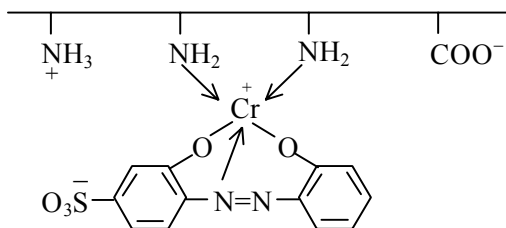


Катіонний комплекс 1:1



Аніонний комплекс 1:2

В утворенні на волокні комплексу складу 1:1 беруть участь барвник, іон металу і волокно:

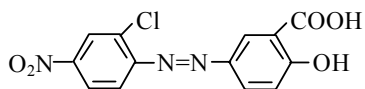


Цим пояснюється різке підвищення стійкості забарвлень до валки, мокрої обробки і світла.

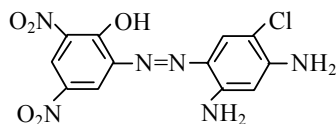
При всіх перевагах, використання хромових барвників пов'язане з такими незручностями:

- 1) двованний спосіб фарбування;
- 2) необхідність фарбування в кислій ванні при високій температурі впродовж тривалого часу, що ослабляє волокно;
- 3) труднощі “підгонки” забарвлення під зразок через різку зміну його відтінку після хромування.

Такі незручності виключаються при використанні **однохромових (метахромових)** барвників. При їх використанні фарбування і хромування проходять одночасно, в одній ванні, в слабнокислому середовищі. Для одержання рівномірних забарвлень у ванну вносять амоній хромат, який при нагріванні поступово перетворюється в кислий хромат. Аміак, що виділяється при гідролізі, знижує концентрацію кислоти, так що ванна стає слабкислою. Однохромові барвники містять у молекулі не більше однієї сульфогрупи або взагалі не містять її. Кислотні властивості зумовлюються наявністю гідроксильних груп, посиленних нітрогрупами, наприклад, **Однохромовий оранжевий 4Ч**, одержаний сполученням діазотованого 2-хлор-4-нітроаніліну з саліциловою кислотою і **Однохромовий коричневий 3**, одержаний сполученням пікرامінової кислоти з хлор-м-фенілендіаміном:



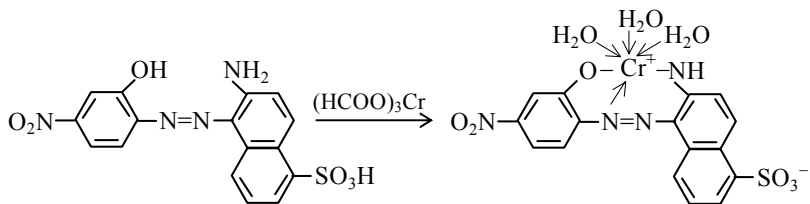
Однохромовий оранжевий 4Ч



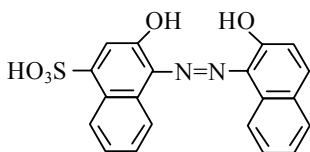
Однохромовий коричневий 3

Металомісткі барвники. Процес фарбування ще більше спрощується, якщо комплекс з металом утворюється не в процесі фарбування, а в процесі виробництва. Хромове фарбування супроводжується втратою (до 25...30 %) механічної міцності. Використання металомістких барвників вирішує цю проблему. Крім того, вони дають більш яскраві відтінки, у своєму маркуванні містять літеру “М” – металомісткі. Ці барвники є хромовими і кобальтовими комплексами *o,o'*-гідроксиаміноазобарвників із співвідношенням “метал : барвник”, рівним 1:1 та 1:2.

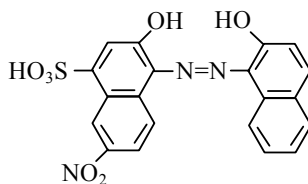
Комплекси складу 1:1 містять одну сульфогрупу, фарбують з сильнокислої ванни при додаванні до 10 % сульфатної кислоти від маси забарвлюваного матеріалу ($\text{pH} = 0,5...2,4$). Для покращення вирівнюючої здатності додаються “вирівнювачі”, що дозволяє знизити концентрацію кислоти до 4...5 %. Ці барвники використовують для фарбування вовняних тканин, трикотажу, фетру, килимової пряжі, поліамідного волокна і сумішей поліамідного волокна з вовною в середні та світлі тони. Зі збільшенням інтенсивності забарвлення стійкість до мокрих обробок і тертя знижується. Металомісткі барвники мають вищу світлостійкість і стійкість до мокрих обробок, ніж звичайні барвники. Прикладом такого барвника є **Кислотний зелений ЖМ**, який одержують хромуванням моноазобарвника на основі діазоскладової – 2-аміно-5-нітрофенолу і азоскладової – 2-амінонафталін-5-сульфокислоти:



З інших хромомістких моноазобарвників слід відзначити такі (наводяться формули вихідних барвників):

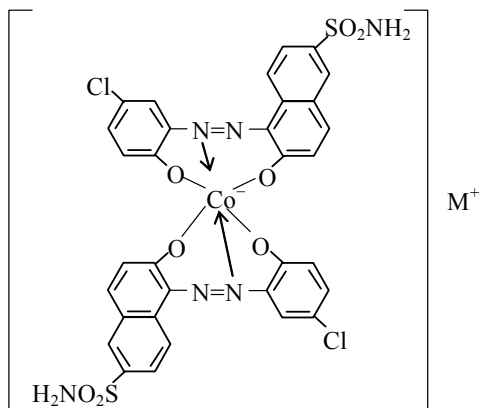


Кислотний синій 3М



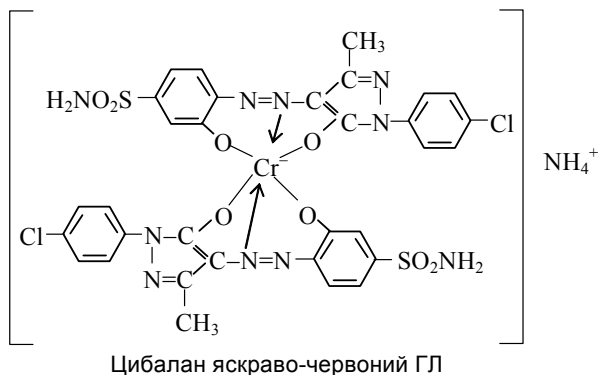
Кислотний чорний М

Комплекси складу 1:2 містять сульфамідні або метилсульфонільні групи, які надають барвникам розчинності в воді. Вони фарбують з нейтральної або слабкислої ванни ($\text{pH} = 5,0 \dots 6,5$), у своєму маркуванні крім літери “М” мають літеру “Н” (нейтральна ванна) і рекомендуються для фарбування вовни в вигляді волокна, чесальної стрічки, пряжі, тканин і змішаних волокон. Такі умови фарбування значно скорочують час фарбування і приводять до меншого ослаблення матеріалу. Ці барвники більш світлостійкі, ніж складу 1:1.



Кислотний рубіновий H2CM

Прикладами таких барвників є **Кислотний рубіновий Н2СМ**, який одержують хромованням моноазобарвника на основі 2-аміно-4-хлор-фенолу і 2-нафтол-6-сульфаміду з сіллю кобальту в лужному середовищі та **Цибалан яскраво-червоний ГЛ** на основі 2-амінофенол-5-сульфаміду і 1-(4'-хлорфеніл)-3-метил-5-піразолону з тривалентним хромом:



Вибір середовища при фарбуванні комплексами складу 1:1 та 1:2 залежить від їх стійкості. Комплекси 1:1 стійкі в кислому середовищі, комплекси 1:2 стійкі тільки в слабокислому і нейтральному середовищах.

4.5.6. Прямі (субстантивні) азобарвники

Прямими або субстантивними, називають барвники, які здатні фарбувати бавовняні волокна і віскозу безпосередньо з нейтральної або слаболужної ванни в присутності електролітів, а також натуральний шовк, капрон, напіввовну. Здатність прямих барвників фарбувати рослинні волокна зумовлена їх спорідненістю до цих волокон або субстантивністю.

Прямий або субстантивний за відношенням до целюлози барвник повинен задовольняти таким вимогам:

1. Молекула барвника повинна мати спряжену систему подвійних зв'язків і здатність приймати лінійну структуру. Число спряжених подвійних зв'язків повинно бути не меншим восьми.

Спорідненість барвників до целюлози тим вища, чим довший ланцюг спряження, який містить у собі ЕД та ЕА замісники.

2. Молекула барвника повинна бути компланарною. При наявності лінійності молекули барвника з достатньо розвинутою системою спряження, між барвником і целюлозою виникають міжмолекуляр-

ні ван-дер-ваальсівські взаємодії, оскільки молекули целюлози також лінійні і площинні. Однак сили міжмолекулярної взаємодії недостатні для утримання барвника на волокні (2-2,5 кДж/моль).

3. До складу молекули барвника повинні входити групи, здатні до утворення водневих зв'язків з гідроксильними групами целюлози.

Водневі зв'язки утворюють гідрокси-, аміно-, ациламіно-, карбодіамідні, азотогрупи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}- \end{smallmatrix}$, $\text{O}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}- \\ \diagdown \\ \text{NH}- \end{smallmatrix}$, $-\text{N}=\text{N}-$), а також атоми, що мають неподілені пари електронів – гетероатоми $\ddot{\text{S}}$, $\ddot{\text{P}}$, $\ddot{\text{O}}$, $\ddot{\text{N}}$).

Водневі зв'язки в десять разів міцніші ван-дер-ваальсівських.

4. Барвник повинен містити групи, які надають йому розчинності в воді, насамперед, сульфогрупи, рідше карбоксильні, і випускається в вигляді натрієвих солей.

Чим більша кількість сульфогруп, тим вища розчинність барвників у воді. Барвник повинен містити мінімальну кількість груп, які сприяють розчинності.

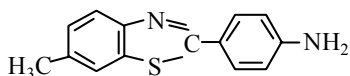
5. Інтервали між групами, які утворюють водневі зв'язки, повинні відповідати довжині елементарної ланки целюлози, тобто 1,03 нм.

6. Бажано, щоб групи, які сприяють розчинності ($-\text{SO}_3\text{Na}$), розміщувались по один бік, а групи, що утворюють водневі зв'язки – по другий бік площини молекули барвника.

Прямі барвники прості в користуванні, комбінуються один з одним, мають добру егалізаційну здатність. Разом з тим, їм властиві такі недоліки: 1) неяскраві забарвлення; 2) забарвлення (у середніх і темних тонах) не стійкі до мокрої обробки; 3) ряд марок має низьку світлостійкість.

В залежності від спорідненості молекули барвника до целюлози, викликаній наявністю характерних угруповань, прямі барвники діляться на такі групи:

1. Тіазолові (похідні 6-метил-2(4'-амінофеніл) бензтіазолу)

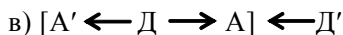
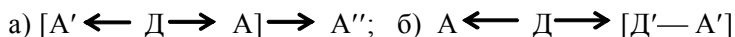


2. Барвники з ізольованими хромофорами:

- а) похідні 4,4'-діаміностильбену;
- б) похідні діамінодіарилсечовини.

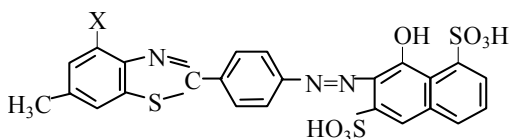
3. Похідні ароматичних діамінів.

4. Біс- і поліазобарвники будови:



Прямі моноазобарвники. Серед прямих моноазобарвників певне значення мали тільки тіазолові і похідні І-кислоти.

Тіазолові барвники тепер практично не застосовуються для фарбування волокнистих матеріалів. Раніше деяке використання знаходили такі прямі тіазолові барвники:



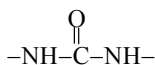
$X = H$ – **Прямий рожевий Ж.**

$X = CH_3$ – **Прямий еріка Б.**

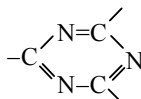
Прямі бісазобарвники з ізольованими хромофорами. Біс- і поліазобарвники внаслідок високої стійкості викрасок є одними з найбільш цінних азобарвників. Видовження ланцюга спряження приводить до поглиблення кольору поліазобарвників, в результаті чого вони забарвлені в сині, темно-зелені, коричневі і чорні кольори. Яскраві червоні і зелені кольори тут відсутні. Якщо ж ланцюг спряження розривати ізольовуючими групами, то накопичення таких груп не викликає батахромного зсуву, а колір барвника стає адитивним, що рівнозначно забарвленню тканини сумішшю тих моно- і бісазобарвників, які розділені в молекулі поліазобарвника. Ізольовуючими групами, що найчастіше використовуються, є:



амідна група



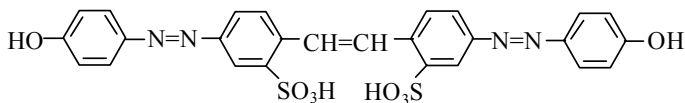
карбамідна група



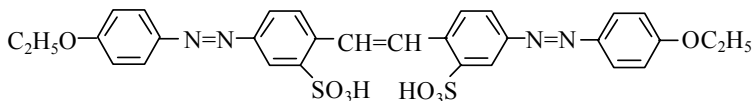
триазинова група

Похідні стильбену. В цих барвниках спряження порушене наявністю двох сульфогруп в *о,о'*-положенні ароматичних ядер відносно $-CH=CH-$ зв'язку. Наприклад, **Яскравий жовтий** одержують діазо-

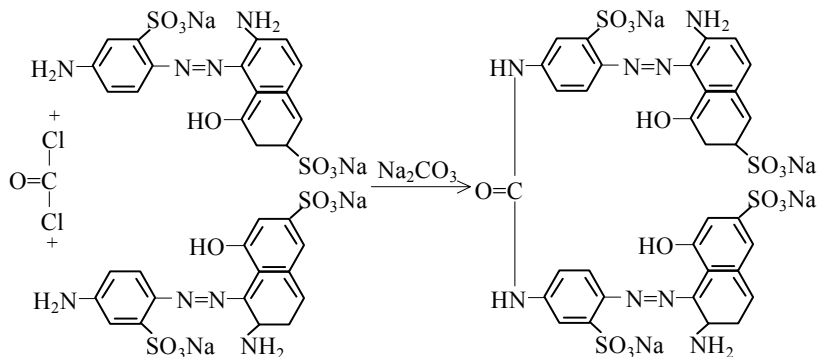
туванням 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфо-кислоти з наступним сполученням з двома молекулами фенолу:



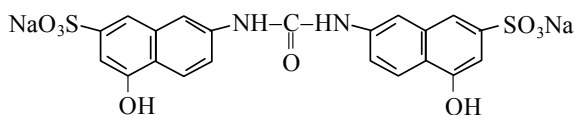
Цей барвник, у результаті наявності вільних гідроксигруп у *n*-положеннях до хромофору, нестійкий до лугів. Цей недолік відсутній у хризопеніну, який одержують етилюванням **Яскраво-жовтого** хлористим етилом:



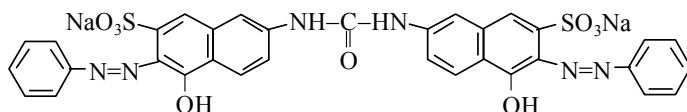
Похідні діамінодіарилсечовини (фосгеновані бісазобарвники) характеризуються високою світлостійкістю і стійкістю до мокрих обробок. Практичне значення мають жовті, рожеві і червоні барвники. Фосгеновані бісазобарвники одержують двома способами. За першим методом фосгеноють *n*-аміноазосполуки. Так одержується **Прямий рожевий світлостійкий С**:



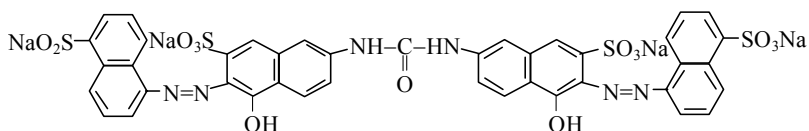
У другому методі важливі барвники цієї групи одержують з використанням азоскладової **Яскраво-червоної кислоти** (продукту фосгеноування І-кислоти):



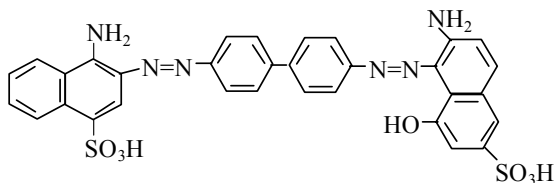
Наприклад, **Прямий яскраво-оранжевий**, одержують сполученням у лужному середовищі двох молекул діазотованого аніліну з молекулою яскраво-червоної кислоти:



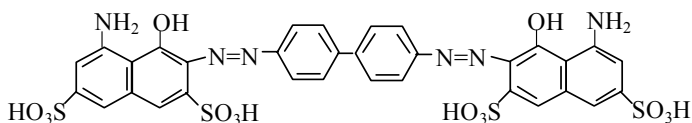
Прямий червоний 2С одержується з яскраво-червоної кислоти і діазотованої 1-нафтиламін-5-сульфокислоти:



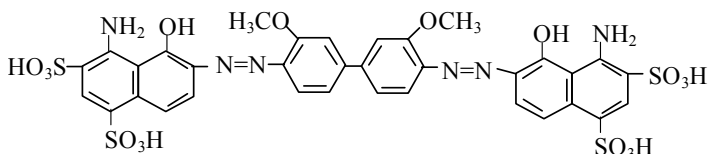
Похідні ароматичних діамінів. Ці барвники містять майже всю кольорову гаму – від жовтих і червоних до синіх, блакитних і чорних. Переважно ці барвники є похідними бензидину. Аміногрупи молекули бензидину, що належать різним бензольним ядрам, діазотуються одночасно, але з різною швидкістю. Так само проходить і азосполучення. Спочатку воно проходить по одній діазогрупі, потім – по другій. Прикладом барвників похідних бензидину є розглянутий раніше **Конго червоний**. Якщо в молекулі **Конго червоного** замінити одну молекулу нафтіонової кислоти на молекулу гамма-кислоти, одержиться **Прямий бордо**:



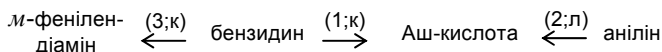
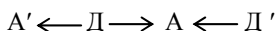
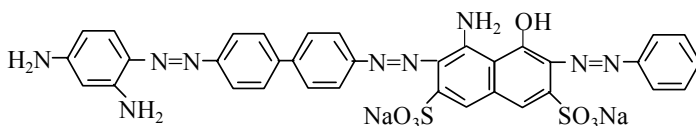
Сполученням діазотованого бензидину з двома молями Аш-кислоти одержують **Прямий блакитний 4**:



Червонуватий відтінок пояснюється утворенням домішок продукта сполучення за аміногрупою. Для одержання чисто-блакитного кольору барвника слід в *орто*- і *пара*- положення до аміногрупи ввести замісники. Прикладом може бути **Прямий чисто-блакитний**, який одержують сполученням діазотованого *о,о'*-діанізидину з 1-аміно-8-гідрокси-2,4-дисульфонафталіном:



Прямий чорний 3 одержують за схемою:



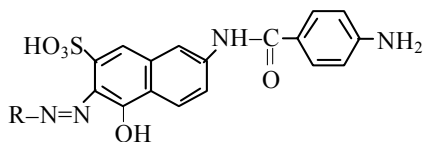
Введення замісників, здатних віддавати протон (NH_2 , OH) в *о,о'*-положенні до азогрупи, приводить до поглиблення кольору, проте такі барвники мають недолік – їх колір може змінюватись при зміні рН середовища в результаті таутомерного переходу азоформи в хінонгідразонну форму.

Нині до барвників, похідних бензидину, втрачений інтерес через їх канцерогенність.

4.5.7. Азобарвники, діазотовані на волокні

Введення в молекули барвників ациламіногрупи підвищує їх спорідненість до целюлози, але при цьому знижується стійкість до мокрих обробок. Стійкість до прання зростає, якщо такі барвники продіазотувати безпосередньо на волокні з наступним азосполученням.

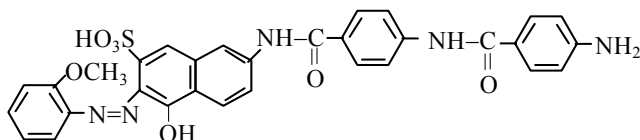
Барвники цієї групи – похідні 2-(*n*-амінобензоїл)-5-нафтол-7-сульфоїкислоти, інша назва – *n*-амінобензоїл-І-кислоти:



Аміногрупа, що діазотується, не спряжена з азогрупою, оскільки ланцюг спряження розірваний групуванням $-\text{CO}-\text{NH}-$. Після нанесення на волокно ці барвники діазотуються та вступають в азосполучення з азоскладовими, які називають проявниками, і якими можуть бути:

- а) фенілметилпіразолон – для фарбування в жовтий і зелений кольори;
- б) *m*-фенілендіамін, 2,4-толуїлендіамін – для коричневих, сірих і чорних кольорів;
- в) 2-нафтол – для оранжевих, червоних, синіх, коричневих і чорних кольорів.

Після фарбування колір вихідного барвника дещо поглиблюється. Такі барвники використовуються для фарбування бавовни і віскози. Одним з простіших представників діазотованих моноазобарвників є **Прямий діазояскраво-червоний**, який одержують з діазотовано-го *o*-анізідину і 2-[(*n*-амінобензоїламіно)-бензоїламіно]-5-нафтол-7-сульфоїкислоти:

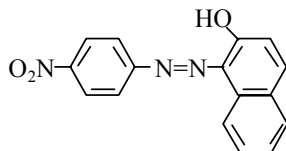


Цей барвник має значну субстантивність; після діазотування на волокні і сполучення з 2-нафтолом він утворює яскраво-червоний колір та дає міцні викраски.

Якщо в вихідній діазоскладовій *o*-анізідин замінити на анілін, отримаємо **Прямий діазооранжевий**, який використовується для фарбування бавовняного волокна, штучного і натурального шовку після діазотування та сполучення з 2-нафтолом.

4.5.8. Нерозчинні азобарвники, утворені на волокні

Нерозчинні в воді азобарвники можна одержувати безпосередньо на волокні. Вперше азобарвник *пара*-червоний був одержаний на волокні в 1890 р. при сполученні діазотованого 4-нітроаніліну з 2-нафтолом:

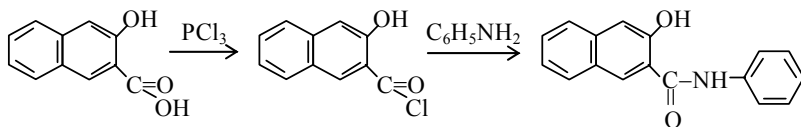


Метод одержання забарвлення полягає в тому, що тканину спочатку плюсують (просочують лужним розчином азоскладової), а потім протягують через лужний розчин діазосполуки. Процеси діазотування і азосполучення відбуваються при понижений температурі (раніше при охолодженні льодом), тому такий спосіб фарбування одержав назву “льодяного”, його широкому поширенню перешкодила складна технологія фарбування, а також нестійкість діазосполук, які одержували безпосередньо на текстильних фабриках.

Два важливих нововведення дали можливість розширити використання цього методу для гладкого фарбування і вибивання на тканинах. Це, по-перше, розробка способів одержання стійких діазосполук, які можуть вироблятися на аніліно-фарбувальних заводах у сухому вигляді або у вигляді сухих паст надходити на текстильні фабрики, і, по-друге, використання замість 2-нафтолу ариламідів 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти (азотолів).

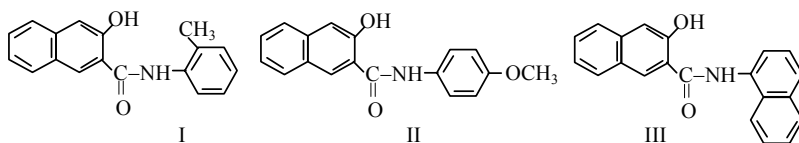
У даний час до числа компонентів, які утворюють барвники на волокні, входять: 1) азоаміни (діазоскладові), 2) азотолі (азоскладові), 3) діазолі (діазоскладові), 4) діазоаміноли. Менше значення мають діазотолі і рапідозолі.

Азотолі в більшості випадків є арилідами 2-гідроксинафта-лін-3-карбонової кислоти, які одержують ацилюванням різних ароматичних і гетероароматичних амінів. Найпростіший представник – **Азотол А** одержується за такою схемою:

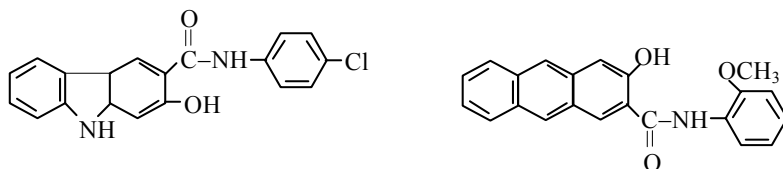


Використовуючи замість аніліну інші ароматичні аміни, одержали цілий ряд азотолів, які при азосполученні з різними діазосполуками дозволяють синтезувати стійкі та яскраві барвники, що було недоступно при використанні азоскладової 2-нафтолу. Другою важливою перевагою азотолів перед 2-нафтолом є їх значно вища спорідненість до волокна (субстантивність). Прикладами таких азотолів можуть бути

Азотол ОТ, *Азотол ПА*, *Азотол АНФ* відповідно на основі *о*-толуїдину (I), *п*-анізидину (II), 1-нафтиламіну (III):



Азотолі на основі 2-гідроксинафталін-3-карбонової кислоти використовуються, головним чином, для одержання яскравих оранжевих, червоних, бордових, каштанових і шоколадних кольорів. Жовті, зелені, коричневі і чорні кольори одержують, використовуючи азотолі на основі інших гідроксикарбонових кислот. Наприклад, *Азотол Ч* є похідним 2-гідроксикарбазол-3-карбонової кислоти; *Азотол З* – похідним 2-гідроксиантрацен-3-карбонової кислоти:



Літери в назвах цих азотолів вказують на колір найбільш важливих барвників, що одержуються на їх основі.

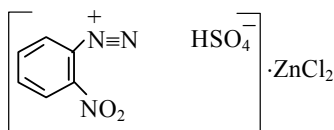
Всі азотолі мають субстантивні властивості, тобто здатність фарбувати целюлозні волокна, але різною мірою. Появі субстантивності азотолів сприяє наявність гідроксильної групи поряд з ациламідною. Азотолі, одержані на основі ізомерних гідроксикарбонових кислот, субстантивних властивостей не мають. Субстантивність азотолів залежить також від молекулярної маси: вона зростає зі збільшенням молекулярної маси. Таким чином, найменш субстантивним (таким, що найлегше змивається) є *Азотол А*.

Другим компонентом (діазоскладовою) для одержання барвників на волокні є первинний ароматичний амін, який називається *азоаміном*. До назви азоаміну, як правило, додаються слова і літери, які вказують на колір і відтінок найбільш важливого барвника, який утворюється за участю даного азоаміна, наприклад: *Азоамін червоний Ж* (*п*-нітроанілін); *Азоамін жовтий О* (*о*-хлоранілін); *Азоамін червоний 4С* (5-нітро-2-амінотолуол), *Азоамін синій О* (4-аміно-4'-метоксидифеніламін).

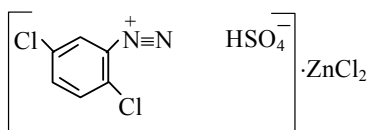
Проте внаслідок технічних незручностей азоаміни використовуються дуже рідко і в обмеженій кількості. Найбільш зручною формою амінів для опоряджувального виробництва є стійкі форми діазосполук, які випускаються, як азогени. Їх характеристика: стійкість при нагріванні до 50...60 °С, до довготривалого зберігання та ударів і поштовхів, легкість підготовки до азосполучення. За останньою ознакою діазосполуки діляться на активні і пасивні.

Активними стійкими діазопрепаратами є солі діазонію (діазолі), які відрізняються природою компенсуючого іону або подвійної солі діазонію і хлориду металу. Найбільш важливі серед них – хлориди і сульфати діазонію, арилсульфокислоти, подвійні солі з солей важких металів і борфториди. Вони можуть одержуватись різними способами. Один з них полягає в тому, що розчин діазосполуки в сульфатній кислоті випаровують до сироподібної маси, до якої додають безводний натрій сульфат для зв'язування залишку води. Після розчинення і підлучення одержують діазосполуку в активній формі.

За другим методом для одержання стійких діазосполук використовується їх здатність утворювати подвійні солі з деякими солями металів і комплексними кислотами. Тобто, ароматичний амін діазотують і додають до охолодженого водного розчину цинк хлориду і кухонної солі. До одержаного осаду подвійної цинкової солі діазосполуки, після фільтрування і віджимання, додають безводний натрій сульфат і одержують сухий препарат, що містить подвійну цинкову сіль і кристалогідрат натрій сульфату, наприклад:



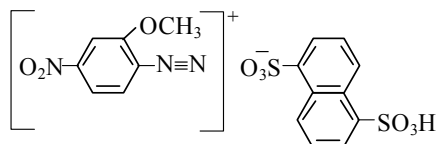
Діазоль оранжевий О



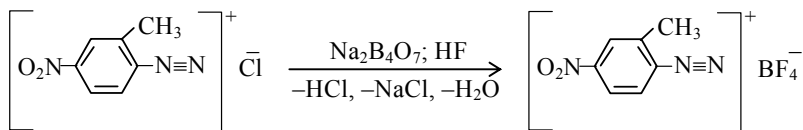
Діазоль яскраво-червоний 2Ж

Такі солі краще за інші розчиняються в воді.

Третій спосіб одержання стійкої діазоскладової передбачає додавання до розчину діазосполуки ароматичних сульфокислот (переважно 1,5- і 1,6-дисульфонафталіну та ін.). Прикладом може служити **Діазоль рожевий О**:

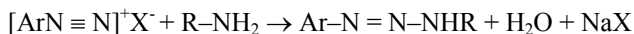


Обмежене використання знаходять борфториди діазонію, які одержують при обробці хлоридів діазонію бурою і фторидною (плавиковою) кислотами. Так одержують *Діазоль червоний 4С*:



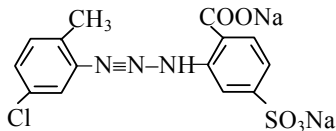
Активні діазопрепарати не потребують спеціальної обробки для підготовки до азосполучення. Для цього їх достатньо розчинити в воді.

Пасивні стійкі препарати не здатні вступати в реакції сполучення без попередньої обробки. Серед пасивних форм найважливішими є діазоаміносполуки (діазоаміни або триазени). Одержують їх при взаємодії діазосполук з первинними і вторинними амінами в нейтральному або слаболужному середовищі:

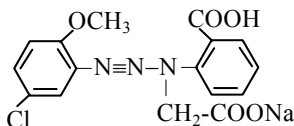


Аміни, які використовуються для одержання діазоамінів, називають стабілізаторами. Найчастіше стабілізаторами використовують саркозин (метиламінооцтову кислоту), сульфоантранілову та фенілгліцин-*о*-карбонову кислоти.

Діазоаміни переважно переводять в активну до сполучення форму (сіль діазонію) обробкою розчинами чи парами мінеральних або органічних кислот. Наприклад, *Діазоамін червоний С* одержують з *Азоаміну червоного С* стабілізацією 5-сульфоантраніловою кислотою:

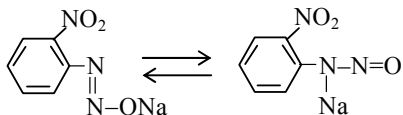


Діазоаміносполуки, одержані на основі фенілгліцин-*о*-карбонової кислоти, розщеплюються водяною парою. Наприклад, *Діазоамін червоний Ч*:



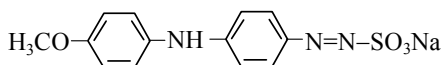
Нейтральне проявлення можливе в тих випадках, коли стабілізаторами є слабкі кислоти.

Змішуванням діазосполук з нагрітим розчином їдкого лугу одержують іншу форму пасивних діазосполук – **антидіазотати**, які можуть таутомерно переходити в **нітрозоаміни**, наприклад, **Нітрозоамін оранжевий О**:



Такі форми діазосполук пасивні до азосполучення, стійкіші за солі діазонію, а при підкисленні парами мінеральних або органічних кислот перетворюються в активні форми.

Ще однією пасивною формою діазосполук є **діазосульфони**, які є натрієвими солями діазосульфокислот. Одержуються вони при обробці солей діазонію натрій сульфідом у нейтральному або слаболужному середовищі. Прикладом таких сполук є діазосульфонат **Азоамін синього О**:



Під дією водяної пари або окиснювача відбувається відщеплення SO_3Na , діазосульфонат переходить в активну до азосполучення форму. Діазосульфонати одержують з тих сполук, які не дають стійких діазотатів або не утворюють діазоаміносполук, наприклад, з похідних дифеніламіну.

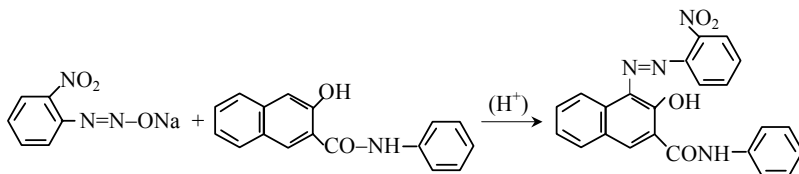
Більш досконалим методом одержання нерозчинних барвників на волокні є використання готових стійких сумішей діазо- і азоскладових, які реагують між собою тільки за певних умов.

Повні фарбуючі суміші – це механічні суміші еквівалентних кількостей азотолу і стійкої діазосполуки – компонентів, необхідних для утворення нерозчинних барвників на волокні.

Такі готові суміші випускають під назвами діазотолів, діазоамінолів і рапідозолей.

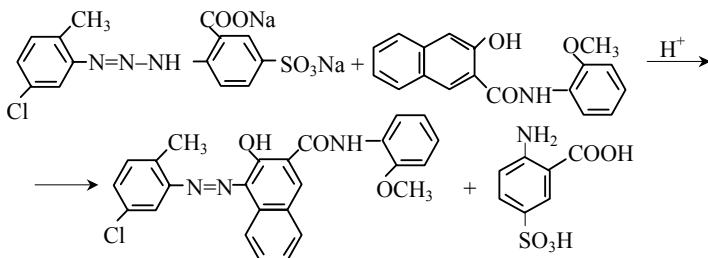
Діазотолу – це суміші азотолів з антидіазотатами (нітрозоамінами). Діазосполука в таких сумішах не реагує з азоскладовою. Вибивання на тканині зводиться до того, що суміш діазотолу, загустки, натрій гідроксиду (для розчинення азотолу), змочувачів і розчину натрій біхромату (для підсилення яскравості забарвлення) наносять на бавовняну тканину, висушують і пропускають через дозрівач (камеру,

заповнену парою оцтової кислоти). При цьому антидіазотат переходить в активну форму і швидко реагує з азоскладовою. Після дозрівача тканину промивають і висушують. Наприклад, **Діазотол оранжевий 2Ч**:



Діазотолі чутливі до дії карбондиоксиду і вологи, тому вони нестійкі для зберігання і тепер не знаходять використання.

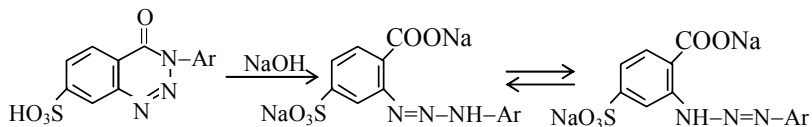
Діазаміноли – це суміші азотолів зі стійкими діазаамінами. При проявленні в дозрівачу (під дією пари мурашиної або оцтової кислот) утворюється барвник. Наприклад, **Діазаамінол червоний 2Ж** – це суміш **Діазааміну червоного С** з **Азотолом ОА**:



Регенований аміностабілізатор вимивається з тканини при промиванні. Недоліком цього методу є те, що проявлення в дозрівачу відбувається в кислому середовищі, що потребує корозійностійкої апаратури. Тому проявлення кольору діазаамінолами здійснюють у нейтральному середовищі в присутності діетиламіноетанолу. Стабілізатори можуть бути антранілова, метилантранілова кислоти та їх похідні.

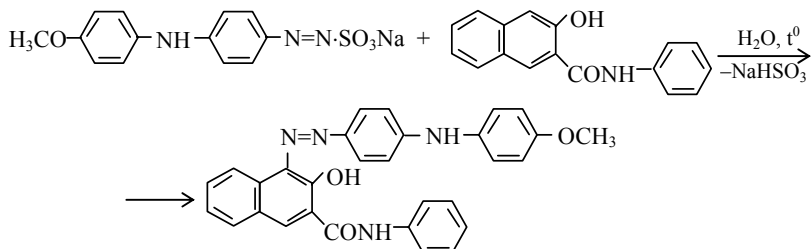
Фірма “Франкорол” (Франція) випускає діазааміноли, які проявляються в нейтральному середовищі, під назвою **Нейтрогени**; фірма “Байєр” (ФРН) – під назвою **Рapidогени-54**; фірма “Циба” (Швейцарія) – під назвою **Цибанейтрени**. Стабілізуючим аміном вони використовують фенілгліцинкарбонову кислоту.

У вітчизняній текстильній промисловості використовуються **Пологени** (суміші азотолів з триазонами) виробництва Польщі. При вибиванні або гладкому фарбуванні їх розчиняють у лугах. При цьому триазони гідролізуються з утворенням діазааміносполук:



Після обробки водяною парою **Пологени** ведуть себе як діазо-аміноли, що проявляються в нейтральному середовищі.

Рapidозолі – це суміші лужних солей азотолів з діазосульфонатами $R-N=N-SO_3Na$, які одержують при обробці нейтральних розчинів діазосполук натрій сульфідом, наприклад, **Рapidозоль синій ІБ** – це суміш діазосульфонату **Азоаміну синього О** з **Азотолом А**:



У паровому дозрівачу діазосульфонати розщеплюються і в результаті азосполучення з азотолом утворюють на волокні нерозчинні азобарвники.

4.5.9. Азопігменти

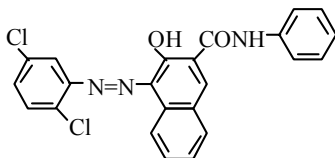
Нерозчинні в воді азобарвники називають азопігментами. Вони використовуються в лакофарбувальній, поліграфічній, гумовій промисловості; для фарбування в масі віскози, пластмас (полівінілхлориду), у поверхневому фарбуванні шкіри, а також при виготовленні олівців, шпалер, для фарбування автомобілів і т.п. Певне застосування азопігменти знаходять і в текстильній промисловості для вибивання на різних тканинах. Вони не мають спорідненості до волокон, тому їх закріплюють на волокнах за допомогою спеціальних матеріалів, що утворюють на тканині плівку, в якій розподіляється барвник. Пігментні друкарські фарби готують простим змішуванням складових компонентів. Пігменти і друкарські фарби на їх основі можна змішувати в будь-яких співвідношеннях, що дозволяє розширити кольорову гаму. Предмети вибивання характеризуються яскравістю і рівномірністю покриття.

Пігменти відрізняються високою фарбуючою здатністю. Забарвлення, навіть у світлих тонах, стійкі до світла і мокрих обробок. Вони рекомендуються для вибивання на декоративних тканинах і фарбування галантерейних виробів (завісів, штор, тентів, носовичків, краваток і т.п.). Високодисперсними пігментами можна забарвлювати віскозу в масі. Такі пігменти з розміром частинок менших 2 мкм у назві мають літеру В.

Залежно від області використання до пігментів ставляться різні вимоги. Однак незалежно від специфічних вимог всі вони повинні бути світлостійкими, не розчинятись в органічних розчинниках, витримувати високу температуру нагрівання, мати високу міграційну стійкість, покривність та ін. Оптимальні розміри частинок пігменту 1-2 мкм. Пігмент оранжевого кольору одержують з 2,4-динітроаніліну і 2-нафтолу, червоного – з 4-нітроаніліну і 2-нафтолу, бордового кольору – з 1-нафтиламіну і 2-нафтолу:



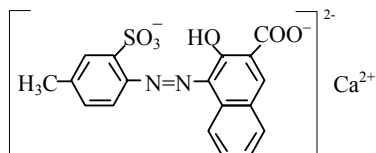
Ціннішими є пігменти з більш яскравими відтінками та більш високою світлостійкістю, практично повністю нерозчинні в органічних розчинниках, з високою фарбувальною здатністю, одержуються при використанні азоскладової азотолів. Наприклад, **Пігмент яскраво-червоний 2С**, який одержують з діазотованого 2,5-дихлораніліну і **Азотолу А**:



При заміні **Азотолу А** на **Азотолу ОА** (о-анізидин) і ДМА (2,5-диметоксианілін) одержуються відповідно **Пігмент яскраво-червоний ЧЖ** і **Пігмент коричневий О**.

4.5.10. Азолаки

Властивості пігментів можуть надаватись деяким розчинним у воді барвникам шляхом переведення їх в водонерозчинні солі і комплексні сполуки (лаки). Переважно це кальцієві, барієві, рідше марганцеві, солі кислотних барвників. Вони знаходять застосування аналогічне пігментам. Прикладом може бути лак **Рубіновий СЧ** – кальцієва сіль барвника на основі 2-гідроксинафталін-3-карбонової кислоти і *n*-толуїдин-*o*-сульфоїкислоти:

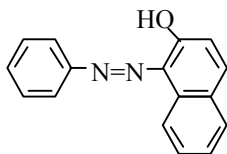


Широко відомі лаки різних відтінків (червоні, бордо), які випускаються під назвами: **Перманент червоний**, **Перманент бордо** і т.п. Це кальцієві, барієві, марганцеві солі барвників на основі діазотованої 2-хлор-5-аміно-4-сульфоїкислоти толуолу або 2-хлор-4-аміно-5-сульфоїкислоти толуолу та 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти. Вони мають високу світло- і термостійкість при дуже яскравих відтінках.

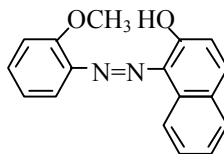
Використовувати азолаки для вибивання на тканинах не рекомендується.

4.5.11. Жиророзчинні барвники

Жиророзчинні барвники нерозчинні в воді, оскільки не містять сульфо- і карбоксильних груп. На відміну від азопігментів вони не містять атомів хлору і нітрогруп. Використовуються для забарвлення жирів, восків, взуттєвої пасти, спиртових лаків, “органічного скла”. Жиророзчинні барвники нестійкі до міграції. Кольори їх обмежуються переважно жовтими, оранжевими, червоними, коричневими і чорними. Прикладом можуть служити **Жиророзчинний оранжевий** і **червоний С**, які одержують азосполученням діазотованих аніліну і *o*-анізидину з 2-нафтолом:



Жиророзчинний
оранжевий



Жиророзчинний
червоний С

4.5.12. Дисперсні барвники

Дисперсні барвники нерозчинні або малорозчинні в воді, але добре розчинні в органічних розчинниках. Фарбування ними відбувається з водної суспензії, в якій вони знаходяться в дрібнодисперсному стані (з чим і пов'язана назва барвників). Ці барвники знаходять широке застосування для фарбування ацетатного шовку, поліамідного волокна (капрону) і поліефірного волокна (лавсану). Практичне значення для фарбування ацетатного волокна з водних дисперсій мають барвники, розчинні в ацетаті целюлози, який екстрагує такі барвники з водного середовища. Розчинності барвників в ацетаті целюлози сприяють такі фактори: їх низька молекулярна маса, нейтральний або основний характер, наявність гідрокси- або аміногрупи в молекулі. Для підвищення стійкості водних суспензій і покращення розчинності барвників у воді в фарбувальну ванну вводять поверхнево-активні речовини. Випускаються такі барвники в вигляді порошків і паст. У більшості марок барвників основна маса частинок має розмір до 2 мкм, але можуть бути і частинки до 15 мкм. До складу паст, які використовуються для фарбування і вибивання на тканинах, входять також диспергатор, змочувач, антифриз і вода.

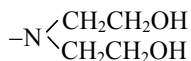
Існують чотири групи дисперсних азобарвників для хімічних волокон:

1. Дисперсні барвники для ацетатних і синтетичних волокон.
2. Дисперсні діазобарвники.
3. Азоацети.
4. Дисперсні барвники для капрону.

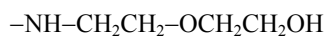
Дисперсні барвники для ацетатного шовку і синтетичних волокон мають або низькі молекулярні маси, або містять такі групи, наприклад, гідроксикаліламіні, які сприяють переходу барвників у колоїдний стан у процесі фарбування:



моноетаноламінна
група



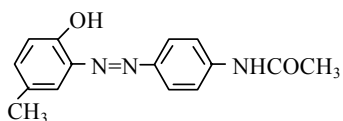
діетаноламінна
група



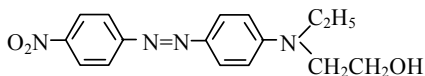
етанолгідроксиетаноламінна
група

У колоїдному стані вони сорбуються ацетатним волокном.

Прикладами дисперсних барвників можуть бути **Дисперсний жовтий 3**, який одержують азосполученням N-ацетил-*n*-фенілендіаміну і *n*-крезолу та **Дисперсний яскраво-червоний Ж** – сполученням *n*-нітроаніліну і N-етил-N-гідроксиетиланіліну:

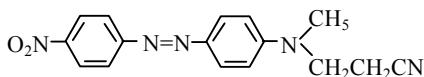


Дисперсний жовтий 3

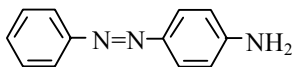


Дисперсний яскраво-червоний Ж

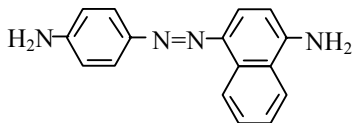
Змінюючи характер діазо- і азоскладових шляхом введення ЕД і ЕА замісників, одержують дисперсні барвники – похідні азобензолу від жовтого до зеленувато-синього кольорів. При наявності в молекулі барвника ціаноетильних і карбометоксильних груп покращується стійкість забарвлення до сублімації, наприклад, *Дисперсний рубіновий*:



Дисперсні діазобарвники. Дисперсні моноазобарвники, які містять вільну аміногрупу в *n*-положенні до азогрупи, здатні діазотуватись, наприклад, *Дисперсний діазо-бордо* і *Дисперсний діазо-чорний С*:



Дисперсний діазо-бордо

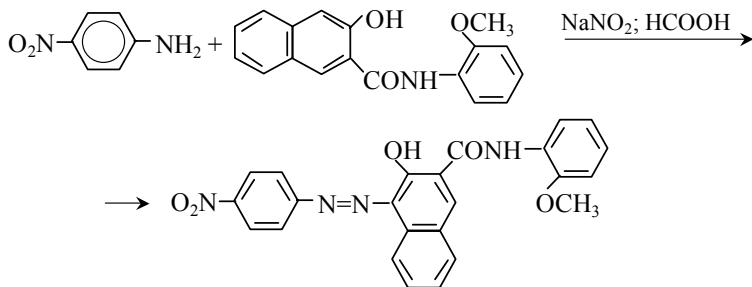


Дисперсний діазо-чорний С

Вони, як і всі наведені дисперсні барвники, забарвлюють хімічні волокна з водної суспензії, а далі барвник діазотують на волокні і вводять у реакції сполучення з азоскладовими, які називають проявниками. Проявниками використовують фенол, 2-нафтол, похідні піразолону та ін. У назві барвника вказують колір, який виникає після проявлення на волокні. Процес фарбування такими барвниками складніший, ніж при фарбуванні дисперсними моноазобарвниками, але забарвлення більш стійкі. Одержані на волокні барвники відносяться до бісазобарвників, оскільки містять дві азогрупи.

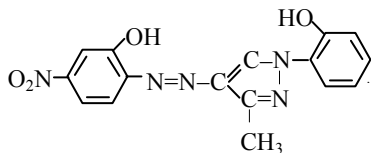
Азоацет-барвники. Азоацетами називають барвники, які одержують на ацетатному і поліефірному волокнах з ароматичних амінів та азотолів. Процес фарбування полягає в тому, що суспензію первинного ароматичного аміну (азоаміну) і азотолу наносять на тканину при 70...80 °С з однієї ванни. Після цього амін діазотують на тканині. Одержані діазосполуки вступають у реакції азосполучення з азотолом у присутності ацетату натрію.

За іншим методом готують суміш з азоаміну, етиленгліколю і натрій гідроксиду, замішану на воді. Тканину, просочену цією сумішшю при 50...60 °С, кладуть у ванну, що містить натрій гідроксид, натрій сульфат, змочувач і натрій нітрит. Ацетатний шовк витримують у ванні біля години, після чого ванну підкислюють мурашиною кислотою і після витримки тканину промивають водою. Так, з **Азоацету червоного Ж** (суміш *n*-нітроаніліну і **Азополу ОА**) одержується барвник червоного кольору:



При фарбуванні поліефірного волокна лавсану азоацети наносять на волокно в присутності так званих переносників (*o*- і *n*-гідроксибіфенілів, саліцилової кислоти та ін.), які викликають набухання волокна і полегшують дифузію азоацету.

Хромові, рідше кобальтові, комплексні сполуки *o,o'*-дигідроксиазобарвників, що не містять сульфогруп, використовуються для фарбування ацетатного, поліамідного і поліефірного волокон у масі. Для фарбування ацетатної маси використовують барвники, розчинні в ацетоні. “Прядіння” ацетатного волокна проводиться з ацетонового розчину. Прикладом таких барвників є **Спирторозчинний бордо**, який одержують з 2-аміно-5-нітрофенолу і фенілметилпіразолону:



Барвники для капрону. Для забарвлення готового капронового волокна з водних середовищ використовують хромові комплекси моноазобарвників, похідних *o*-амінофенолів, що не містять водорозчинних сульфоамідних груп. Вони випускаються у високодисперсному стані і сорбуються капроновим волокном з водної суспензії.

Діазоскладовими при синтезі більшості з цих барвників є нітро-о-амінофеноли, азоскладовими – фенілметилпіразолон і 2-нафтол.

Барвники цієї групи є тонкодисперсними металомісткими азобарвниками (комплекс складу 1:2). В їх назву входить позначення “МП” (металомісткі для поліамідів). Барвники дають рівне, яскраве і міцне забарвлення.

Для фарбування поліамідних волокон у масі створений спеціальний асортимент барвників, розчинних у капролактамі (капрозолі). Це хромові і кобальтові комплекси азобарвників складу 1:2, наприклад, хромовий комплекс барвника ***Спирторозчинного бордо – Капрозолъ оранжевий Ж***. Капрозолі наносять на полімерну кришку методом “опудрювання” (тобто, перемішуванням гранул полімера з барвником). Далі полімер розплавляють, а розплав подають у “прядильну” машину.

Забарвлене в масі волокно за своїми властивостями не відрізняється від незабарвленого. При цьому методі використовується в 2-3 рази менше барвника, ніж при фарбуванні волокна. Одержані забарвлення стійкі до світла і фізико-хімічної дії.

4.5.13. Активні моноазобарвники

Активними називаються такі барвники, які в процесі фарбування целюлозних, білкових і подібних їм волокон утворюють з ними ковалентний зв’язок; у результаті барвник стає складовою частиною волокна, що забезпечує високу міцність забарвлення. Енергія розриву ковалентного зв’язку складає 215...300 кДж/моль. Барвники інших класів, наприклад, прямі барвники, утримуються на волокні за рахунок водневих зв’язків (енергія 25...30 кДж/моль) і ван-дер-ваальсівських сил (енергія 2,5...3,0 кДж/моль).

Активні барвники вперше були виготовлені в 1956 р. англійською фірмою “Ай-Сі-Ай”. Вони вигідно відрізняються від барвників інших класів своєю вартістю і простотою використання. Порівняно з прямими (субстантивними) барвниками вони більш стійкі до мокрих обробок і до світла, більш яскраві, не вимагають додаткових обробок. Порівняно з азобарвниками, які утворюються на волокні (“льодяні” азобарвники), вони більш стійкі до тертя, до мокрої обробки і до світла в забарвленнях світлих тонів. Порівняно з кубовими барвниками вони відрізняються яскравістю, глибоким і рівним забарвленням тканин. Перед пігментами активні барвники мають ту перевагу, що дають забарвлення, більш стійкі до тертя і при фарбуванні не вимагають допоміжних речовин. Все це сприяло інтенсивним розробкам методів їх синтезу.

Одержані забарвлення добре витравляються і тому барвники знайшли широке застосування в фарбуванні фонів під витравне вибивання. Вони стійкі до органічних розчинників і тому використовуються для фарбування виробів, які піддаються хімічній.

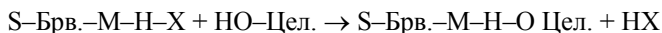
Активні барвники характеризуються наявністю активних атомів або груп атомів, здатних у процесі фарбування взаємодіяти з функціональними групами волокнистих матеріалів (переважно аміно- і гідроксильними групами). У загальному вигляді їх можна представити формулою:



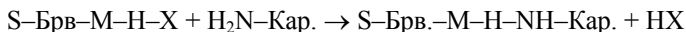
де S – водорозчинні групи, Брв. – хромофорна система, M – мостикова група, яка сполучає хромофор з активною групою H-X, H – носій реакційноздатної групи, X – реакційноздатна група, яка заміщує атоми водню гідроксильної і аміногруп волокна.

Водорозчинною групою є сульфогрупа, реакційноздатною групою – атом хлору, сульфоксигрупа та інші групи.

Взаємодію активного барвника з волокном можна зобразити схемою:

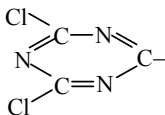


Забарвлення шерсті, в основі якої знаходиться каротин, що містить аміногрупи, активним барвником зображується так:

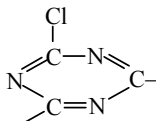


Нині серед випущених активних барвників відомі азобарвники, антрахінонові, оксазинові, кубові, фталоціанінові нітробарвники та ін. Ковалентний зв'язок цих барвників з волокном здійснюється через ряд груп, які є носіями реакційноздатної групи. За характером цих груп активні барвники можна розділити на триазинові, пірамідинові вінілсульфонові, сульфамідоалкілсульфатні та ін. Хромофорна система мало впливає на міцність ковалентного зв'язку, тому вибір цієї системи досить широкий.

Триазинові барвники. Триазинові активні барвники в своїй молекулі містять дихлортриазинову (проціони) і монохлортриазинову групу (Аш-проціони і цибакрони).

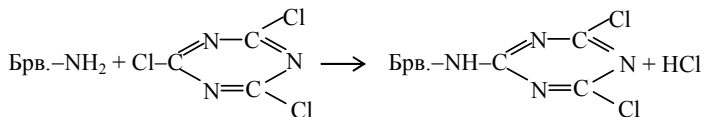


дихлортриазинова група



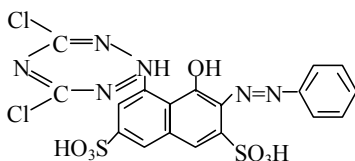
монохлортриазинова група

Дихлортриазинові активні барвники можна одержати двома методами: дією ціанурхлориду на барвник, що містить аміногрупи:

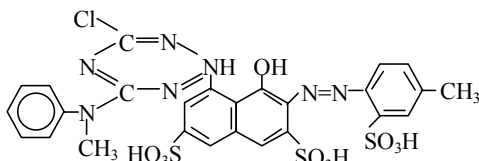


або введенням дихлортриазинового залишку в діазо- або азоскладову з наступним діазотуванням і азосполученням.

Прикладами дихлортриазинових активних барвників є **Активний яскраво-червоний 5CX** (дихлортриазиновий барвник) і **Активний яскраво-червоний 6C** (монохлортриазиновий барвник);

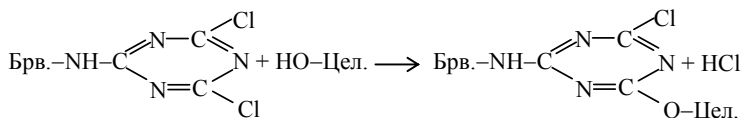


Активний яскраво-червоний 5 CX

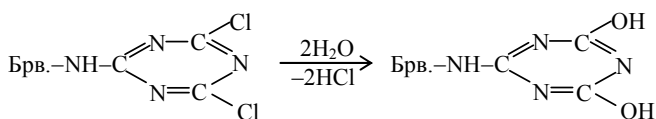


Активний яскраво-червоний 6C

Вони утворюють ковалентний зв'язок з целюлозним волокном за схемою:

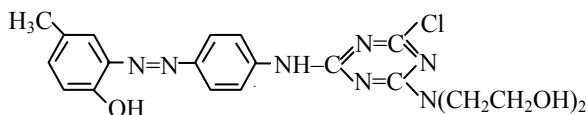


Одночасно проходить реакція гідролізу і утворюється барвник з гідроксильними групами, який не фіксується на волокні:

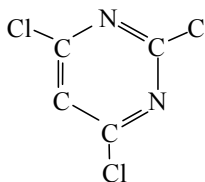


Основна реакція, тобто утворення зв'язку барвника з волокном, перебігає з більшою швидкістю, ніж побічна (гідроліз). Гідролізований барвник виводиться з забарвленого матеріалу. Спорідненість до волокна в активних барвників приблизно в два рази менша ніж у прямих барвників, що сприяє відмиванню гідролізованого барвника з забарвленого матеріалу.

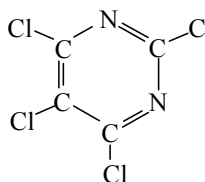
Активні барвники для поліамідних волокон повинні містити характерні для дисперсних барвників гідрокиалкільні групи і активну групу, наприклад, монохлортриазинову, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок з поліамідом волокна. До таких барвників відноситься, наприклад, *Процинайл жовтий*:



Піримідинові барвники. Носієм активного атома хлору в цих барвниках є ядро піримідину. Якщо для одержання барвників використовується трихлорпіримідин, то їх називають дихлорпіримідиновими, якщо тетрахлорпіримідин – трихлорпіримідиновими:

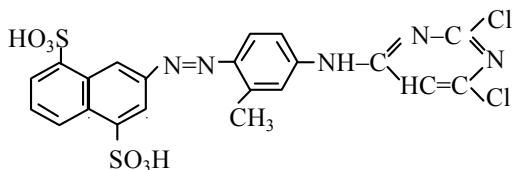


2,4,6-трихлорпіримідин



2,4,5,6-тетрахлорпіримідин

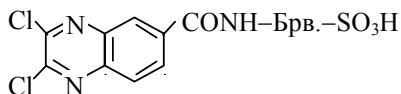
Заміна атома хлору в триазиновому циклі на атом карбону приводить до зміни електронної густини в циклі, тому в трихлорпіримідині активність атомів хлору значно нижча порівняно з ціанурхлоридом. Тому синтез піримідинових барвників потребує більш жорстких умов і каталізатора. Прикладом може бути червонувато-жовтий активний барвник на основі 2-амінонафталін-4,8-дисульфокислоти і м-толуїдину з трихлорпіримідином:



Трихлорпіримідинові барвники більш реакційноздатні по відношенню до целюлози, ніж дихлорпіримідинові, і більш стійкі до лужного гідролізу, ніж триазинові барвники. Друкарські фарби на основі піримідинових барвників значно стійкіші, ніж фарби на основі триазинових.

В умовах фарбування з фіксацією при високій температурі в реакції з волокном беруть участь два атоми хлору трихлорпіримідинового барвника. При цьому може відбуватись зшивання макромолекул целюлози з утворенням сітчастої структури, як і при фарбуванні дихлор-триазиновими барвниками.

Хіноксалінові барвники. Циклічним залишком цих активних барвників є залишок хіноксаліну, що містить два активних атоми хлору. Їх одержують ацилюванням моноазобарвників, що містять аміногрупу, хлорангідридом дихлорхіноксалінкарбонової кислоти, наприклад, *Левафіксовий Е*:

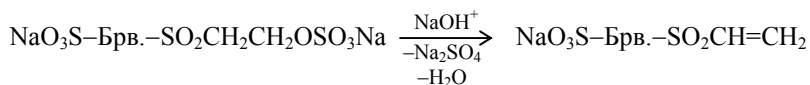


Такі барвники дуже стійкі до гідролізу, активні в реакції з волокном і досить цінні для використання у вибиванні на тканинах.

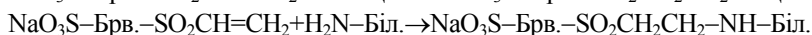
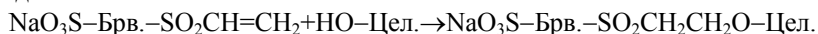
При періодичному способі фарбування ($t = 40^\circ\text{C}$) з волокном реагує один атом хлору. При термічній фіксації забарвлення в реакції бере участь і другий атом хлору.

Вінілсульфонові барвники. Ці барвники вперше випущені в ФРН під назвою "Ремазоли". Вони містять сульфоксиетилсульфову групу ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$).

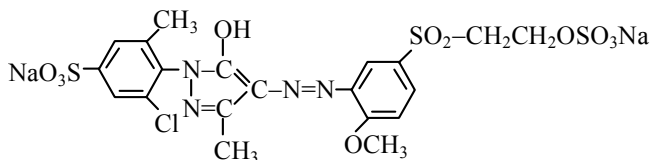
Процес фарбування вінілсульфоновими барвниками відбувається в дві стадії. На першій – неактивна форма барвника в лужному середовищі, в якому ведеться фарбування, переходить в активну вінілсульфову форму. Луг каталізує реакцію відщеплення:



На другій стадії вінілсульфонова група барвника реагує з гідроксильною або аміногрупою забарвлюваного волокна і гідроксильними групами води. Реакція проходить за схемою нуклеофільного приєднання:

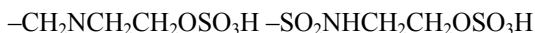


Активність вінілсульфенової форми барвника зумовлена впливом сильної електронпоакцепторної сульфенової групи на вінільну. Особливістю цих барвників є висока стійкість їх водних розчинів, при відсутності лугів стає низькою спорідненість до волокна. Прикладом цих барвників є *Ремазольовий жовтий*:

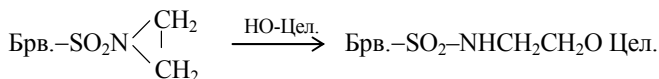
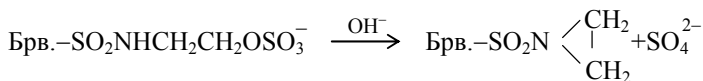


Реакційною здатністю вінілсульфенові барвники поступаються дихлортриазиним, але переважають монохлортриазині.

Близькими за будовою до вінілсульфенових барвників є левафіксові барвники, що містять сульфоксиетиламідну або сульфоксиетилсульфамідну групи:



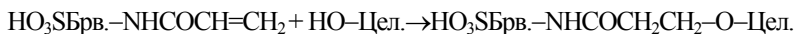
На відміну від ремазолів вони не містять сульфогрупи в ароматичних ядрах, а розчинності їм надає сульфоестерна група. Вони більш реакційноздатні, ніж ремазольові. Як і в випадку ремазольових барвників, процес фарбування ними в лужному середовищі включає дві стадії. На першій барвник під впливом лугу перетворюється в активну форму, що містить етиленімінове кільце. На другій стадії активна форма вступає в реакцію з целюлозою:



Вибирання з фарбувальної ванни у левафіксових барвників вище, ніж у інших активних барвників.

Акриламідні барвники містять акриламідну ($-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$) групу і відомі під назвою "Примазини".

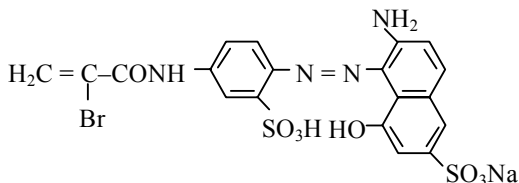
Активність барвників у реакції з нуклеофільними реагентами є наслідком впливу електрооакцепторної карбонільної групи на вінільну:



Примазини одержують взаємодією барвників, що містять вільну аміногрупу з хлорангідами акрилової або хлорпріпіонової кислоти. Вони забарвлюють целюлозні, білкові і поліамідні волокна з високими показниками міцності забарвлення. Реакційна здатність цих барвників нижча, ніж у вінілсульфонових.

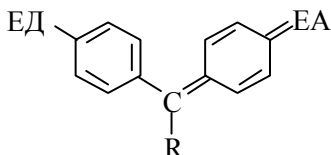
Нерозчинні дисперсні акриламідні барвники фарбують поліамідні волокна з водної суспензії. Вінілові полімери (полістірол, поліметилметакрилат) фарбують у процесі їх одержання з мономерів.

Існують активні акриламідні барвники, які використовуються для фарбування вовни. Вони містять α -бромакрилоїламіно- або хлор-ацетиламіногрупи. Прикладом перших є **Ліназолевий червоний**, який одержують з α -бром-4-акрилоїламіноанілін-2-сульфокислоти і гамма-кислоти:



5. АРИЛМЕТАНОВІ БАРВНИКИ

Арилметановими називаються барвники, хромофорна система яких характеризується наявністю ЕД і ЕА замісників у *пара*-положенні ароматичних залишків, зв'язаних через центральний атом карбону:



Якщо $R = H$, Alk – це діарилметанові, якщо $R = Ar$ – триарилметанові барвники.

ЕД замісниками є аміно- і гідроксильна групи, ЕА замісниками – хінонімінна ($=C=NH$) і карбонільна ($=C=O$) групи.

Практичний інтерес представляють триарилметанові барвники (ТАМБ). За технічною класифікацією ці барвники можна поділити на **основні**, ті, що мають основний характер; **кислотні**, ті, що мають кислотний характер; **лаки**, ті, що здатні до шлакоутворення, та **протравні**, ті, що утворюють тривкі забарвлення після обробки солями металів.

Таким чином, ТАМБ можна поділити на групи згідно схеми (рис. 5.1):

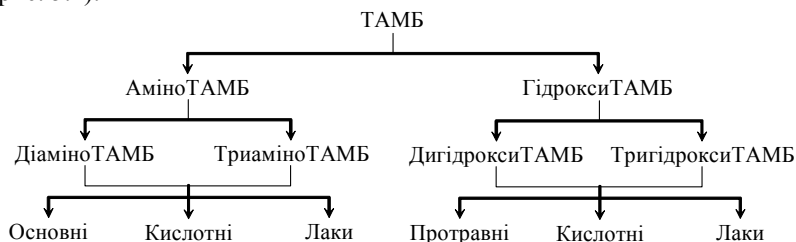


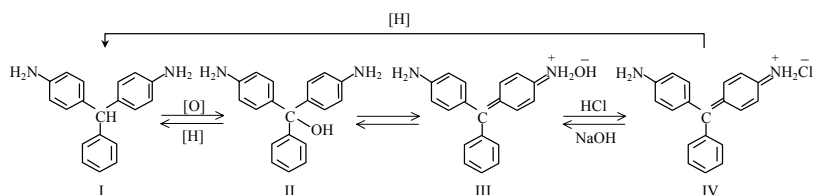
Рис. 5.1 – Класифікація триарилметанових барвників

Близькими до арилметанових є ксантенові і акридинові барвники.

До групи ТАМБ належать найбільш яскраві і чисті за відтінком барвники. Водночас ТАМБ мають суттєві недоліки – низьку світлостійкість і стійкість до водної обробки. Тому їх не використовують як барвники для бавовняних тканин та замінюють барвниками інших класів, які мають належну яскравість і одночасно високу стійкість.

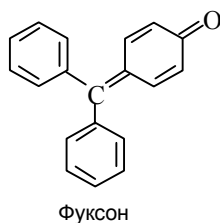
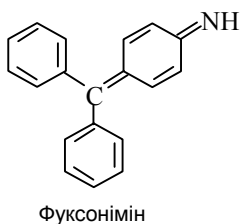
Арилметанові барвники є солями органічних катіонів і компенсуючих аніонів: в основних барвниках – це аніони хлоридної, сульфатної, щавлевої та інших кислот, а в кислотних – аніонні групи (сульфо- або карбоксильні).

В основі ТАМБ лежить безкольоровий трифенілметан. При введенні в *п*-положення до центрального атома карбону трифенілметану електронодонорних аміно- і гідроксильної груп утворюється також безбарвна лейкосполука (I). Лейкосполуки окиснюються в похідне трифенілкарбінолу. Якщо замісник – аміногрупа, та таке похідне трифенілкарбінолу називається **карбінольною основою** (II). Під дією кислот вона через стадію амонійної основи (III) перетворюється в барвник (IV), що видно зі схеми:



Як видно зі схеми, можливий і зворотний процес. Так, у лужному середовищі барвник перетворюється в карбінольну основу, яка при відновленні перетворюється в лейкосполуку. Лейкосполука отримується і при відновленні барвника.

Хромофорною системою в аміноТАМБ прийнято фуксонімін, а в гідроксиТАМБ – фуксон:



Наступні аміно- або гідроксигрупи, що вводять у молекулу барвника, є ЕД або ЕА замісниками. Забарвлення залежить від природи замісників і поглиблюється в такому ряду:

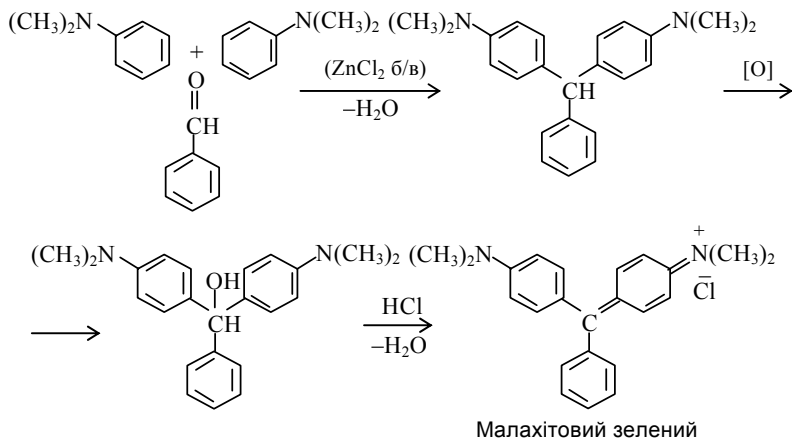


5.1. Амінотриарилметанові барвники

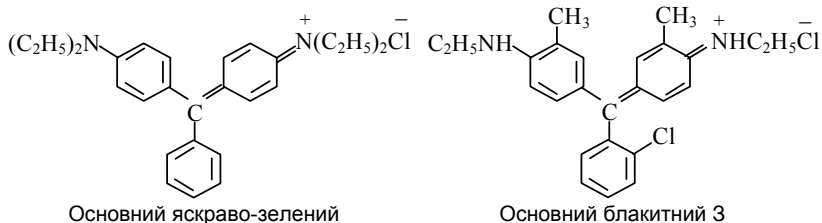
Діамінотриарилметанові барвники. До цієї групи барвників, що фарбують у кольори від зеленого до блакитного, за технічною номенклатурою належать основні та кислотні барвники. Основні фарбують безпосередньо шовк і бавовну після сурм'яно-танінової протрави, кислотні – вовну з кислотою ванни.

Основні барвники групи Малахітового зеленого. Найпростіший барвник цієї групи **Фіолетовий Дейбнера** є похідним діамінотриарилметану, який через низьку стійкість та яскравість не використовується. Алкілювання аміногруп приводить до поглиблення кольору. Такі барвники одержуються бензальдегідним і бензгідрольним способами.

Бензальдегідний спосіб ґрунтується на тому, що бензальдегід або його заміщені сполуки конденсують з первинними або вторинними ароматичними амінами, які не містять замісника в *пара*-положенні. Як конденсуючі агенти використовуються безводний цинк хлорид, сульфатна, хлоридна та шавлева кислоти. Окиснювачем лейкосполук використовують PbO_2 ; MnO_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі.

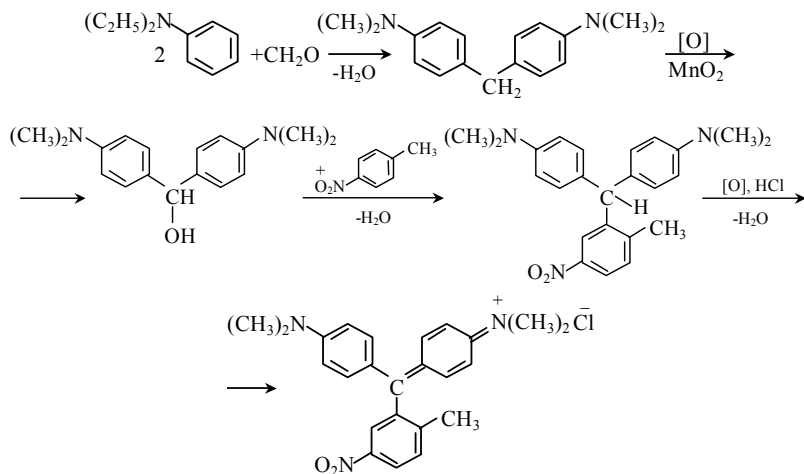


Якщо замість *N,N*-диметиланіліну в конденсацію брати *N,N*-діетиланілін, одержується **Основний яскраво-зелений**, спиртовий розчин якого має назву **Діамантовий зелений**, має сильні бактерицидні властивості. При заміні *N,N*-диметиланіліну на моноетил-*о*-толуїдин, а бензальдегіду на *о*-хлорбензальдегід одержується **Основний блакитний 3**:

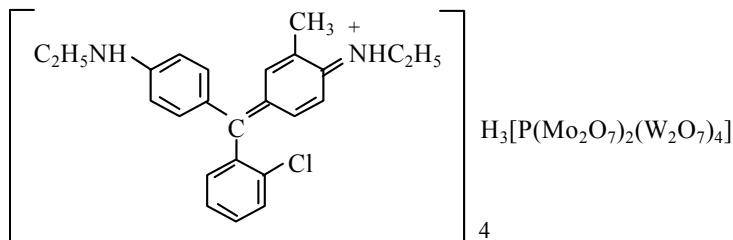


Обидва барвники здатні фарбувати шовк і бавовну (після протрави).

У **бензгідрольному методі** центральний атом карбону вводиться за допомогою формальдегіду. Взаємодіючи з амінами формальдегід утворює похідне дифенілметану, яке окиснюється до симетричного бензгідролу, а потім конденсується з ароматичними амінами та іншими сполуками, що містять активний атом гідрогену. Так, наприклад, одержують **Основний бірюзовий**:



Лаки основних барвників. При обробці основних ТАМБ гетерополікислотами – фосфорномолібденовою $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, фосфорновольфрамовою $H_7[P(W_2O_7)_6]$, кремнемолібденовою $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, а також змішаними кислотами утворюються нерозчинні солі – лаки, за рахунок заміни атома гідрогену на забарвлений катіон. Найчастіше використовуються змішані гетерополікислоти $H_7[P(Mo_2O_7)_2(W_2O_7)_4]$. Наприклад, лак на основі **Основного бірюзового**:

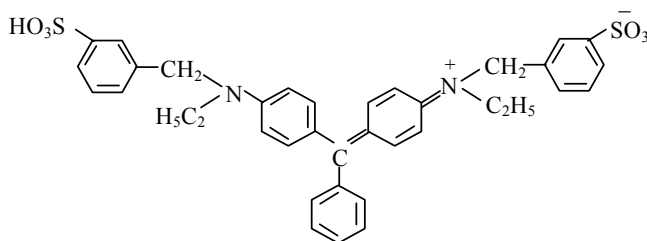


Лаки дають таку ж чистоту і яскравість відтінків, як і барвники, але, на відміну від них, мають високу світлостійкість. Лаки широко використовуються в поліграфії, для виготовлення художніх фарб, кольорових олівців, для фарбування паперу, шпалер, розпису по склу і т.д.

Кислотні трифенілметанові барвники. При введенні в молекулу аміноТАМБ кислотних груп (наприклад, сульфогруп) барвник набуває кислотних властивостей і може фарбувати вовну та шовк, як і всі кислотні барвники. Кислотні групи вводяться в барвник з аміном або з бензальдегідом. Практичний інтерес представляють барвники з двома кислотними групами. Одна з них своїм позитивним зарядом компенсує позитивний заряд катіона, друга утворює розчинні солі з металами і в процесі фарбування вступає в солеутворення з основними групами білкових речовин.

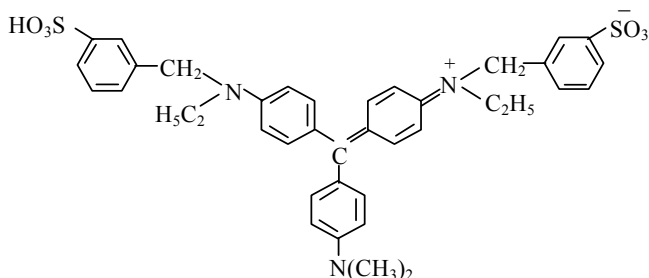
Барвники з однією кислотною групою погано розчиняються в воді і нестійкі до дії лугів. Введення другої кислотної групи підвищує розчинність барвника в воді, що зменшує його стійкість до мокрої обробки. Такі барвники застосовуються для фарбування шкіри. Барвники, що містять одну сульфогрупу в *о*-положенні до центрального атома карбону, більш стійкі до прання.

Барвник **Кислотний зелений** одержують конденсацією N-етил-N-(*м*-сульфобензил) аніліну з бензальдегідом. На відміну від основних, останньою стадією синтезу кислотних ТАМБ є дегідратація



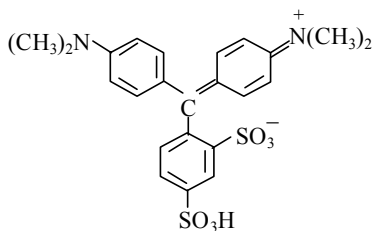
Кислотний зелений

карбінольних основ під дією сульфатної кислоти і утворення внутрішнього комплексу. При заміні бензальдегіду на N,N-диметиланілін бензгідрольним методом одержують **Кислотний фіолетовий С**:



Кислотний фіолетовий С

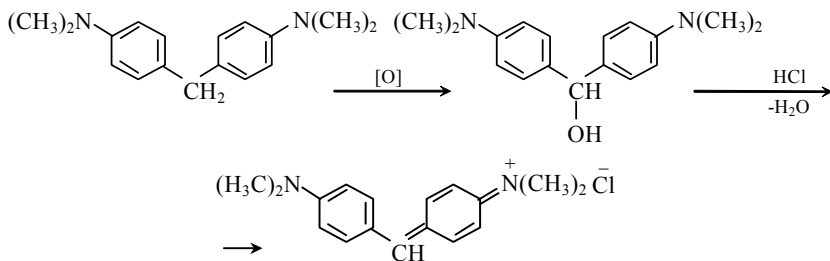
Конденсацією 2,4-дисульфокислоти бензальдегіду з N,N-диметиланіліном одержують **Кислотний яскраво-блакитний 3**:



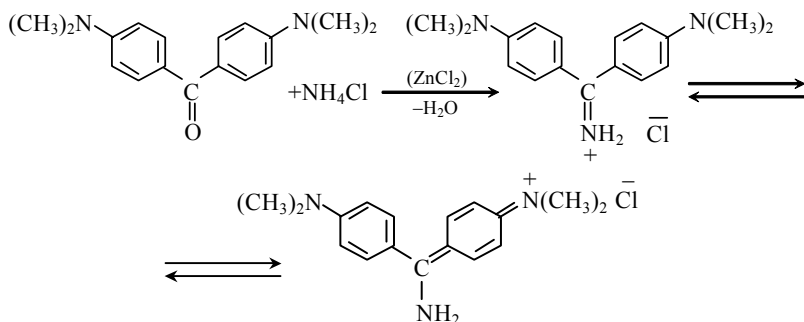
Кислотний яскраво-блакитний 3

5.2. Діарилметанові барвники

В основі цих барвників лежить безбарвний дифенілметан, який здатний легко окиснюватись за центральним атомом карбону. Так, 4,4'-біс-(диметиламіно)-дифенілметан окиснюється до відповідного бензгідролу. Останній, при взаємодії з кислотою, втрачає гідроксильну групу і перетворюється в сіль (гідрол Міхлера) синього кольору ($\lambda_{\text{макс}} = 603,5 \text{ нм}$):



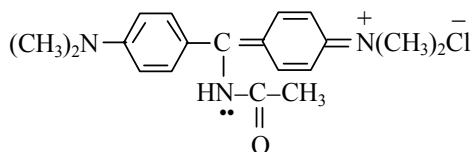
Гідрол Міхлера нестійкий і не знаходить практичного застосування. При заміні атома гідрогену при центральному атомі карбону в гідролі Міхлера на аміногрупу одержується **Аурамін** – сполука жовтого кольору ($\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$). Одержують його конденсацією кетону Міхлера з амоній хлоридом:



Колір підвищується в результаті введення в ланцюг спряження другого ЕД замісника.

Аурамін – типовий основний барвник, фарбує безпосередньо вовну і шовк, а бавовну після танінової протрави в чистий і яскравий жовтий колір. Крім того, він може фарбувати папір, дерево і шкіру. Останнім часом інтерес до **Аураміну** втрачений через його канцерогенність.

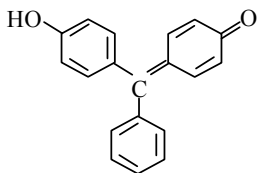
Ацилювання аміногрупи **Аураміну** приводить до втрати її електронодonorності. У результаті цього забарвлення знову поглиблюється до синього, як і у гідролу Міхлера:



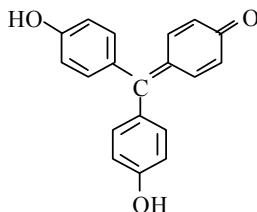
Аурамін легко гідролізується при 70°C з утворенням кетону Міхлера.

5.3. Гідрокситриарилметанові барвники

Як в аміноТАМБ, так і в гідрокситаМБ глибоке забарвлення спостерігається при наявності гідроксигруп в *пара*-положенні відносно центрального атома карбону. Найпростішими представниками гідрокситаМБ є **Бензаурин** та **Аурин**, які не знаходять практичного застосування:



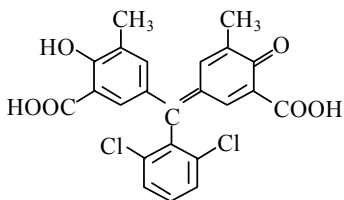
Бензаурин



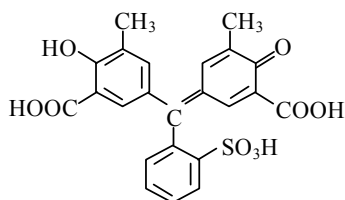
Аурин

При дії на них лугом має місце іонізація за гідроксильною групою, при дії кислоти – за карбонільною групою, при цьому колір в обох випадках поглиблюється до червоного.

Практичне застосування знайшли блакитні, сині, фіолетові протравні барвники для вовни – похідні саліцилової, *o*-крезотинової і 1-гідроксинафталін-2-карбонової кислот. Наявність карбоксильної групи в гідроксиТАМБ зумовлює достатню розчинність та кислотність, і, отже, спорідненість до білкових волокон, а наявність ОН-групи в *o*-положенні до СООН надає здатності до комплексоутворення. Такі барвники фарбують вовну і шовк кислотно-протравним методом. Одержані забарвлення світлостійкі і стійкі до мокрих обробок. А оскільки фарбування практично проводиться після хромової протрави, то їх називають хромоксановими. Найбільш цінними з них є **Кислотний хром чисто-блакитний** (одержується конденсацією 2,6-дихлорбензальдегіду з *o*-крезотиновою кислотою) і **Хромоксанціанін Р** (одержується конденсацією *o*-сульфобензальдегіду з *o*-крезотиновою кислотою):



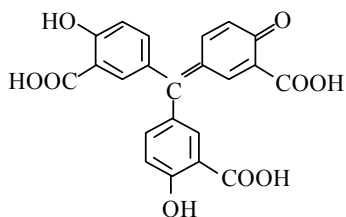
Кислотний хром чисто-блакитний



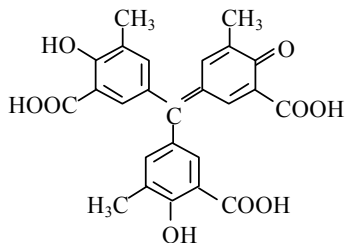
Хромоксанціанін Р

Обидва барвники фарбують вовну в глибокий червоний колір, який після хромування переходить у чисто блакитний. Барвники мають помірну світлостійкість.

З тригідроксиТАМБ практичний інтерес представляють **Хромовий фіолетовий** і **Хромоксан фіолетовий**, які одержують з саліцилової і *o*-крезотинової кислот бензгідрольним методом. Після хромування вони дають світлостійкі і стійкі до прання забарвлення:



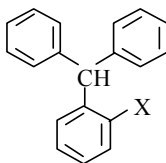
Хромовий фіолетовий



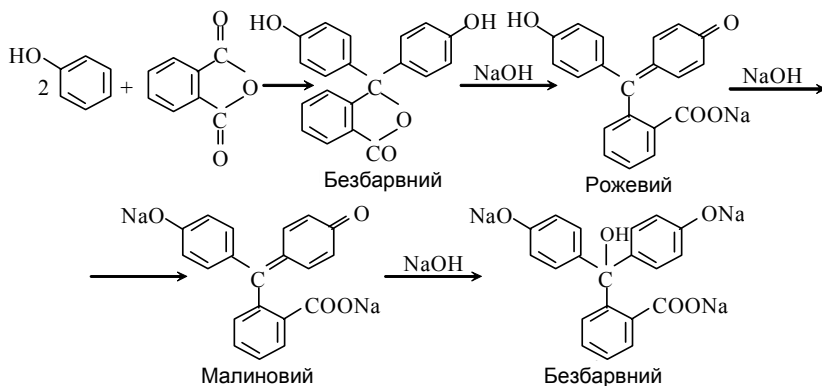
Хромоксан фіолетовий

5.4. Барвники групи фенолфталеїну

ГідроксиТАМБ, що містять в *o*-положенні до центрального атома карбону карбоксильну або сульфогрупу, називають фталеїновими. Їх можна розглядати як похідні трифенілметан-*o*-карбонової кислоти або трифенілметан-*o*-сульфокислоти ($X=\text{COOH}$, SO_3H):

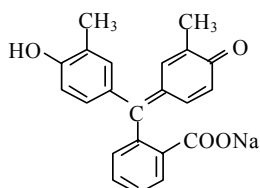


При конденсації фталевого ангідриду з фенолом одержується фенолфталеїн, який у лужному середовищі утворює спочатку рожевого кольору мононатрієву сіль, а потім малинового кольору – динатрієву сіль. Під дією концентрованого лугу динатрієва сіль перетворюється в безбарвну тринатрієву сіль карбінолу:

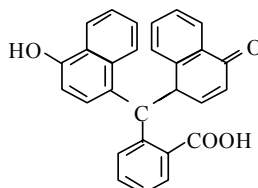


Через високу чутливість фталеїнових барвників до рН середовища вони не використовуються як барвники для фарбування. **Фенолфталеїн** використовується як індикатор (перехід забарвлення відбувається при рН = 8,2...10).

Поряд з фенолфталеїном використовуються його похідні – **Крезолфталеїн** (при заміні фенолу на *о*-крезол), **α -Нафтолфталеїн** (при заміні фенолу на α -нафтол):



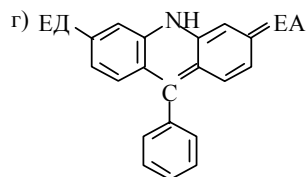
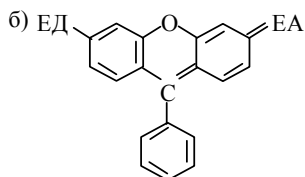
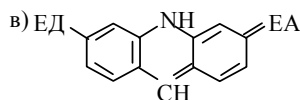
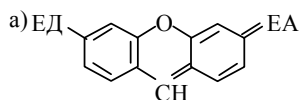
Крезолфталеїн



α -Нафтолфталеїн

5.5. Ксантенові та акридинові барвники

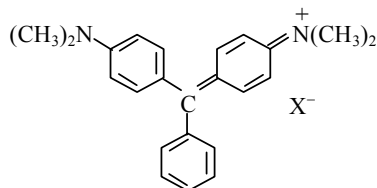
Подібну до арилметанових барвників хромофорну систему мають ксантенові і акридинові барвники; вони містять гетероциклічне ядро, утворене за рахунок оксигенного або нітрогенного (у вигляді іміногрупи) містка в *о,о'*-положенні до центрального атома карбону:



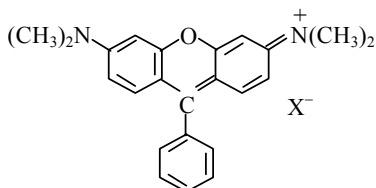
Ксантенові барвники

Акридинові барвники

Атоми оксигену і нітрогену в гетероциклі підвищують колір барвників у порівнянні з арилметановими, наприклад:



Зелений



Червоний

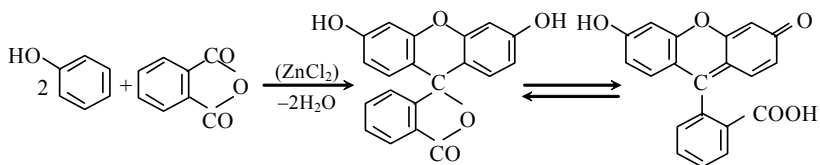


5.5.1. Ксантенові барвники

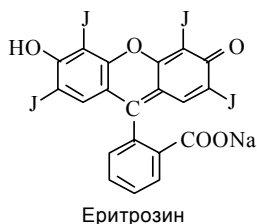
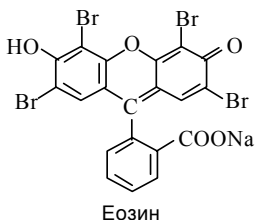
Практичне застосування знаходять похідні фенілксантену, що містять в *o*-положенні до центрального атома карбону карбоксильну або сульфогрупу. Вони є аналогами фталейнових барвників, але на відміну від них не змінюють колір у лужному середовищі.

У залежності від природи ЕД замісників ксантенові барвники поділяються на дигідроксиксантенові (флуоресцеїни) і діаміноксантенові (родаміни).

Дигідроксиксантенові барвники. Найпростішим представником цих барвників є **Флуоресцеїн**, який одержують конденсацією резорцину з фталевим ангідридом:

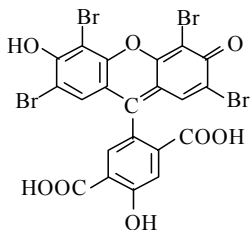


Флуоресцеїн важкорозчинний у воді, але легко розчиняється в лугах, утворюючи жовтувато-червоний розчин динатрієвої солі – **Урамін**, який має надзвичайно сильну зелену флуоресценцію. Введення в молекулу **Флуоресцеїну** атомів галогену поглиблює колір від жовтого до червоного. Найбільш цінними є **Еозин** і **Еритрозин**, які використовують для фарбування вовни і, особливо, шовку в красиві червоні тони різних відтінків, але вони мають невисоку світлостійкість:



Еозин і **Еритрозин** застосовуються для виробництва чорнил, кольорових олівців, художніх фарб, губної помади, рум'ян, для фарбування паперу та як сенсibilізатори в фотографії.

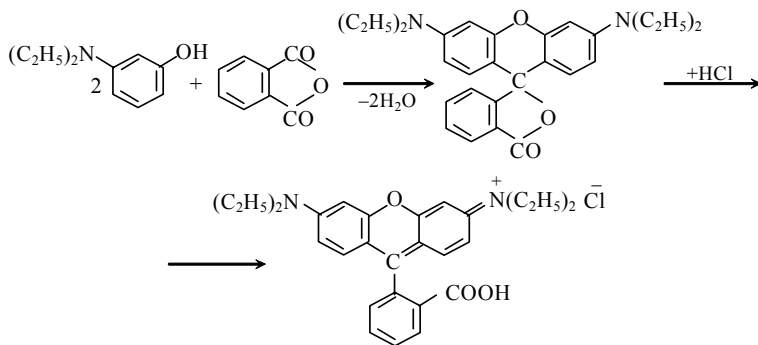
Представляють інтерес хромові (хромоксанові) барвники – похідні гідроксимелітової кислоти, здатні утворювати комплексні сполуки з металами, наприклад, **Хромоксановий яскраво-червоний ГД**:



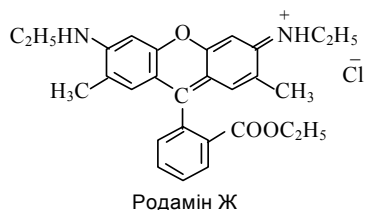
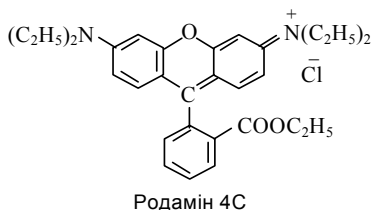
Барвники цього типу мають спорідненість до білкових волокон, фарбують їх з кислотної ванни. Обробка забарвленої тканини солями хрому не впливає на забарвлення, але різко підвищує його стійкість до прання.

Діаміноксантенові (родамініві) барвники. На відміну від дигідроксиксантенових, діаміноксантенові барвники мають слабоосновний характер, а тому фарбують не тільки тваринні волокна, але й бавовну після танінової протрави. Колір родамінів – червоний. Викраски ними відрізняються значною чистотою тону і високою яскравістю, але порівняно невисокою стійкістю до прання.

Вихідними продуктами в синтезі родамінів є фталевий ангідрид і N-алкільовані m-амінофеноли. Метод одержання родамінів аналогічний розглянутому вище одержанню флуоресцеїну. Наприклад, барвник **Родамін С**:

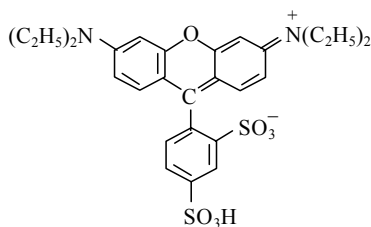


При дії на **Родамін С** хлористим етилом утворюється карбетоксильна група. Утворений барвник, відомий під назвою **Родамін 4С**, відрізняється більшою чистотою і яскравістю забарвлення, має вищу основність і більшу стійкість до прання. Аналогічно з 2-етиламіно-4-гідрокситолуолу і фталевого ангідриду, після наступного етилювання хлористим етилом, одержують **Родамін Ж**, який фарбує вовну і шовк у чистий і яскравий синій колір:

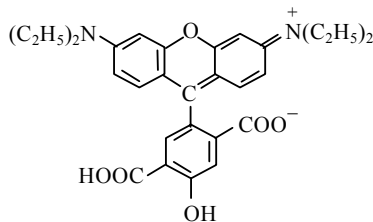


З фосфорномолібденовою кислотою **Родамін С** і **Родамін Ж** утворюють, відповідно, **Лак основний червоний** і **Лак основний рожевий**, які мають високу світлостійкість.

Родаміни, що містять сульфогрупи, мають кислотні властивості та фарбують вовну, наприклад, **Сульфородамін С**:

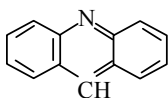


Найбільш цінні родамінові барвники одержують при заміні фталевого ангідриду ангідридом гідроксимелітової кислоти. Вони фарбують вовну як звичайні кислотні барвники, але при обробці забарвленої тканини солями хрому утворюють комплексні сполуки (без зміни кольору), які мають високу стійкість. Наприклад, **Хромовий яскраво-червоний 4С**:

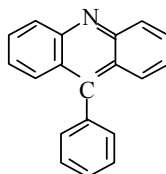


5.5.2. Акридинові барвники

Акридинові барвники є похідними безбарвних гетероциклічних сполук акридину і 9-фенілакридину, які за будовою можуть бути розглянуті як аналоги ксантену.

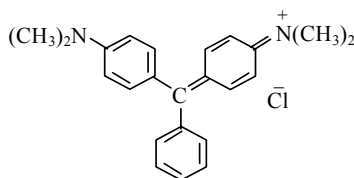


Акридин

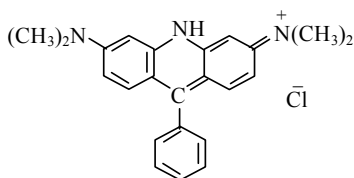


9-Фенілакридин

При введенні ЕД і ЕА замісників у положення 3 і 6 акридину та 9-фенілакридину вони перетворюються в барвники. Порівняння будови **Малахітового зеленого** і **Акридинового оранжевого Р** свідчить про те, що відрізняються вони тільки наявністю імінного містка:

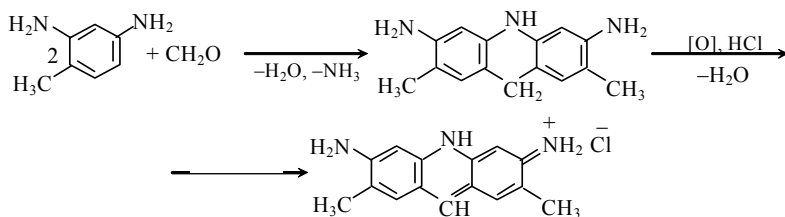


Малахітовий зелений



Акридиновий оранжевий Р

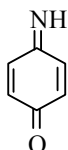
За технічною номенклатурою акридинові барвники належать до групи основних і використовуються для фарбування протравленої бавовни і шкіри в жовті та оранжеві кольори. Акридинові барвники одержують конденсацією аліфатичних і ароматичних альдегідів з ароматичними *m*-діаминами, наприклад, **Основний жовтий Ч**:



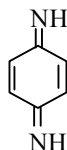
Недоліком цих барвників є низька розчинність у воді.

6. ХІНОНІМІНОВІ БАРВНИКИ

Барвники цієї групи є похідними безбарвних *Хіноніміну* і *n-Хінондіїміну*:

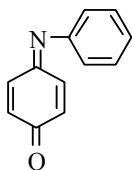


Хінонімін

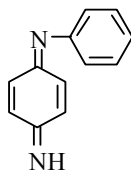


n-Хінондіїмін

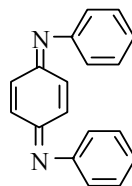
В основі хіноніминових барвників лежать арилзаміщені хінонімінів і хінондіїмінів, які об'єднуються під загальною назвою хінона-ніли, наприклад:



Арилхінонімін

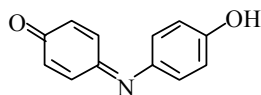


Арилхінондіїмін

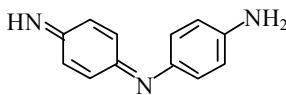


Діарилхінондіїмін

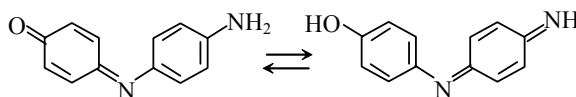
При введенні в *n*-положення до атома нітрогену цих сполук ЕД замісників (аміно- або гідроксигруп) одержуються глибокозабарвлені в синій і зелений кольори речовини, які мають спорідненість до волокна та значну фарбувальну здатність. У фарбувальній промисловості відомі три групи таких сполук:



Індофенол

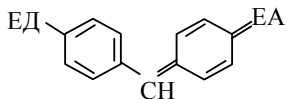


Індамін

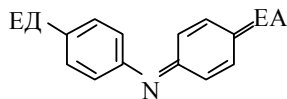


Індоанілін

Хромофорна система хінонімінових барвників аналогічна до хромофорної системи діарилметанових барвників. Відмінність складає центральний атом нітрогену, що зв'язує ароматичні ядра:

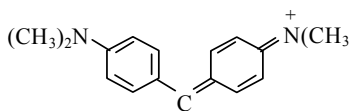


Діарилметанові барвники

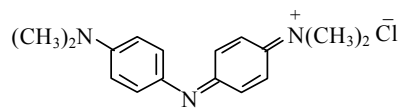


Хінонімінові барвники

Забарвлення хінонімінових барвників значно глибше, ніж діарилметанових, тому що атом нітрогену більш електронегативний, ніж атом карбону, що видно з порівняння спектрів поглинання двох аналогів:

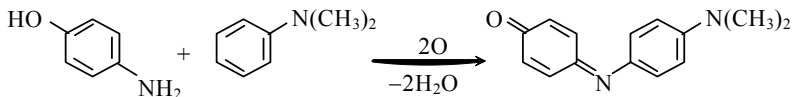


Гідрол Міхлера
 $\lambda_{\text{макс}} = 603,5 \text{ нм}$

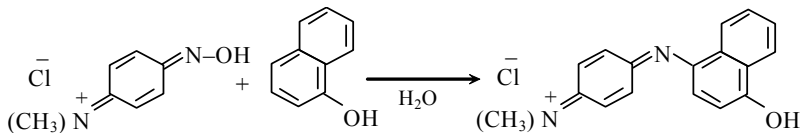


Зелений Біндшедлера
 $\lambda_{\text{макс}} = 726 \text{ нм}$

Хінонімінові барвники одержують сумісним окисненням ароматичного діаміну (або амінофенолу) і ароматичного аміну (або фенолу). Так, при сумісному окисненні 4-амінофенолу з N,N-диметиланіліном одержується індоанілін такої будови:



Такі барвники одержують також взаємодією нітрузоамінів і нітрузофенолів з амінами або фенолами. Так, з хлоргідрату *n*-нітрузо-диметиланіліну і 1-нафтолу одержують **Нафтоловий синій**:

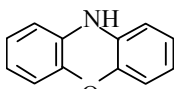


Хінонімінові барвники мають задовільну світлостійкість, але чутливі до дії хімічних реагентів. При дії відновників вони відновля-

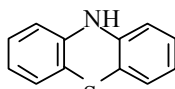
ються до безбарвних сполук – похідних дифеніламіну, під впливом розведених кислот гідролізуються за подвійним зв'язком з утворенням хінону (хіноніміну) і діаміну (амінофенолу), тому хінонімінові барвники не використовуються для фарбування текстильних або других подібних матеріалів, але знаходять застосування для забарвлення фотоматеріалів.

6.1. Оксазинові, тіазинові і діазинові барвники

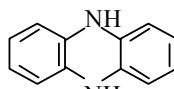
Якщо в орто- і орто'-положення до атома нітрогену, що зв'язує два ароматичних радикали в індамінах, індоанілінах або індофенолах, ввести атоми оксигену, сульфору або нітрогену, утворюються відповідні похідні феноксазину, фентіазину і дигідрофеназину:



Феноксазин

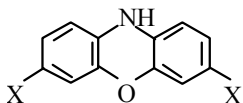


Фентіазин

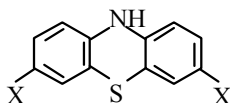


Дигідрофеназин

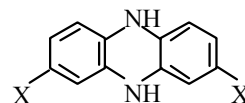
При введенні в молекули цих сполук в *n*-положення до атома нітрогену ЕД і ЕА замісників (гідрокси-, аміно- або заміщеної аміно-групи) утворюються лейкосполуки оксазинових (I), тіазинових (II) і азинових (III) барвників:



I

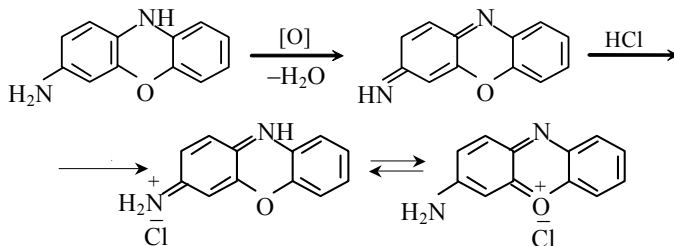


II



III

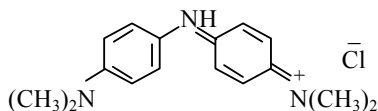
Ці лейкосполуки через стадію утворення забарвлених основ перетворюються в барвники, наприклад, оксазиновий барвник:



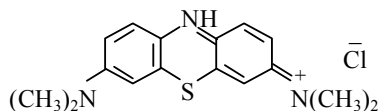
Аналогічні перетворення характерні для лейкосполук тіазинових і азинових барвників.

При дії відновників оксазинові, тіазинові і азинові барвники перетворюються в безбарвні лейкосполуки, які легко окиснюються киснем повітря до відповідних барвників.

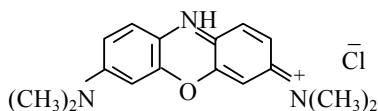
Утворення гетероциклічного ядра приводить до підвищення кольору порівняно з хіноніміновими барвниками, одночасно колір стає значно глибшим, ніж колір відповідних ксантенових барвників:



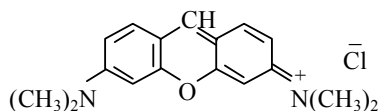
$\lambda_{\text{макс}} = 726 \text{ нм}$ (зелений)



$\lambda_{\text{макс}} = 667,8 \text{ нм}$ (блакитний)

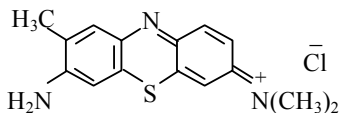


$\lambda_{\text{макс}} = 665,5 \text{ нм}$ (блакитний)

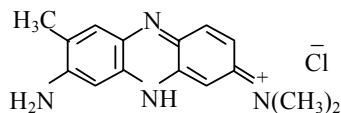


$\lambda_{\text{макс}} = 550,5 \text{ нм}$ (пурпурний)

При однакових ЕД і ЕА замісниках гіпсохромна дія атома сульфуру менша, ніж дія атома оксигену в оксазинових барвниках. Атом нітрогену приводить до більш значного підвищення кольору внаслідок більшої його електронегативності порівняно з атомом сульфуру:



$\lambda_{\text{макс}} = 640 \text{ нм}$ (блакитний)

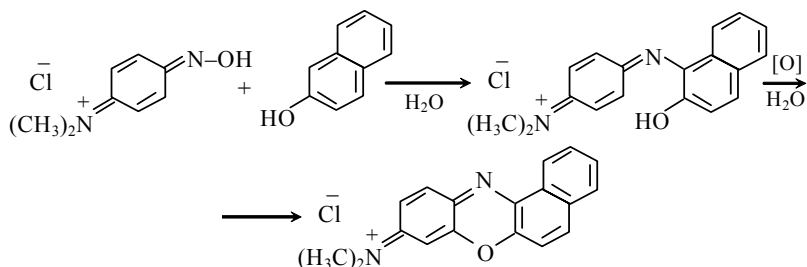


$\lambda_{\text{макс}} = 553 \text{ нм}$ (червоний)

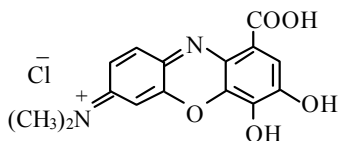
6.1.1. Оксазинові барвники

За технічною класифікацією більшість оксазинових барвників належить до числа основних барвників, які фарбують безпосередньо шовк, а бавовну – після танінової протрави. Серед оксазинових є протравні, кислотні і прямі барвники.

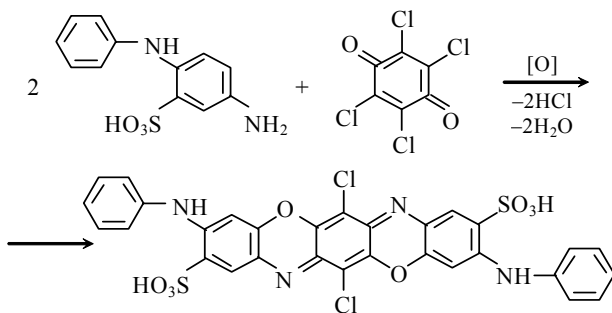
За числом оксазинових ядер у молекулі розрізняють монооксазинові і діоксазинові барвники. Одним з найпростіших основних оксазинових барвників є **Основний темно-синій 2Ч**, який кольором нагадує **Індиго** і використовується в ситцевибиванні та для фарбування шкіри. Одержують його конденсацією гідрогенхлориду 4-нітрозо-N,N-диметиланіліну з 2-нафтолом:



У минулому певне застосування знаходили протравні оксазинові барвники, похідні галлової кислоти, які мають глибокі відтінки – від синьо-фіолетового до синього і значну світлостійкість. Одним з найпростіших галлових барвників є **Галоціанін Д**, який одержують конденсацією гідрогенхлориду 4-нітрозо-N,N-диметиланіліну з галловою кислотою (аналогічно до синтезу **Основного темно-синього 2Ч**):

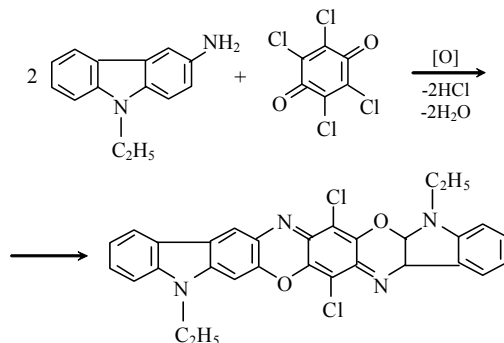


Монооксазинові барвники повністю втратили своє значення внаслідок недостатньої світлостійкості та стійкості до прання. Практичне значення мають діоксазинові барвники та пігменти фіолетового, синього і блакитного кольорів. Внаслідок площинної будови, молекули діоксазинових барвників мають спорідненість до целюлозних волокон і фарбують бавовну і віскозу як прямі барвники. Прикладом таких барвників може бути **Прямий яскраво-блакитний світлостійкий**, який одержують з 4-аміно-2-сульфодифеніламіну і хлоранілу:



Він використовується для фарбування бавовни, віскозного волокна і натурального шовку. Забарвлення мають високу світлостійкість.

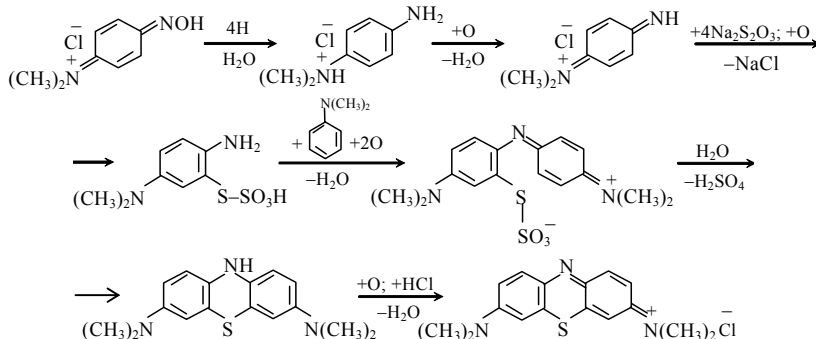
Нерозчинні в воді діоксазинові барвники використовуються як пігменти, наприклад, **Пігмент фіолетовий діоксазиновий**, який одержують з 3-аміно-N-етилкарбазолу і хлоранілу:



Пігмент використовується для фарбування пластмас, у лакофарбувальній промисловості, в поліграфії. Його можна використовувати для вибивання на текстильних матеріалах. При сульфурванні цього пігмента одержується прямий барвник **Ремастроль блакитний ФФРЛ**.

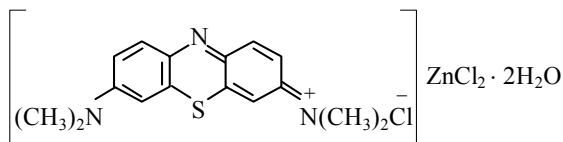
6.1.2. Тіазинові барвники

За технічною класифікацією тіазинові барвники відносяться до основних барвників і використовуються для фарбування безпосередньо шовку і бавовни після таніннової протрави. Забарвлення відрізняються чистотою та яскравістю відтінків, але мають низьку світлостійкість і нестійкі до дії відновників. Особливо велике значення має **Метиленовий блакитний**, який одержується за схемою:



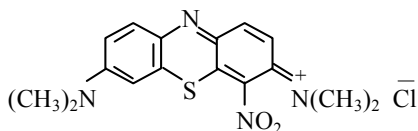
У даний час цей барвник знаходить використання для виготовлення чорнил і в медицині.

Додаванням ZnCl_2 , при осадженні **Метиленового блакитного** з розчину хлоридної кислоти, одержують **Метиленовий блакитний Ц**:



який використовується для виготовлення кольорових олівців, фарбування паперу, а також у поліграфічній і лакофарбовій промисловості.

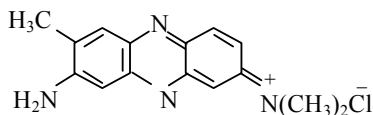
Певний інтерес представляє нітропохідне **Метиленового блакитного** – **Метиленовий зелений Б** (одержується нітрузуванням **Метиленового блакитного** з наступним окисненням нітрозогрупи нітратною кислотою):



6.1.3. Азинові барвники

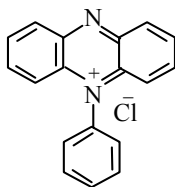
Азинові барвники представляють найбільший інтерес серед всіх хінонімінових барвників. Азинові барвники – це переважно основні барвники, які фарбують безпосередньо шовк і бавовну після танінної протрави. Колір азинових барвників, в залежності від характеру і числа ЕД і ЕА замісників, коливається від червоного до синього. Як і всі хінонімінові барвники азинові барвники при відновленні втрачають колір.

Барвники, похідні феназину, типу **Толуїленового червоного**, що відповідають діариламіновим барвникам, чутливі до лугів і використовуються для одержання сірчистих барвників червоного кольору.

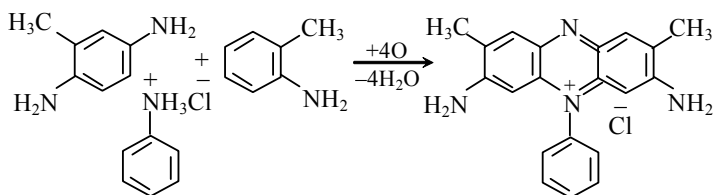


Толуїленовий червоний

Певне значення мають діазинові барвники – похідні N-феніл-феназонію:

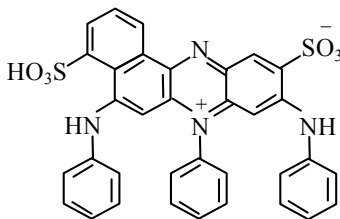


Вони відповідають триарилметановим барвникам, стійким до дії лугів і використовуються як барвники. Наприклад, **Сафранін**, який одержують сумісним окисненням *p*-толуїлендіаміну, *o*-толуїдину і гідрогенхлориду аніліну:



Сафранін – барвник яскраво-червоного кольору. Він фарбує безпосередньо вовну та шовк і дає гарні викраски, проте з низькою світлостійкістю, тому використовується тільки для фарбування шкіри та паперу. Похідні **Сафраніну** є вихідними продуктами для одержання сірчистих барвників.

При арилюванні аміногруп **Сафраніну** колір поглиблюється до синього. Арильовані продукти, що містять триарилметанові барвники, не менше двох сульфогруп, мають кислотні властивості і використовуються для фарбування вовни, наприклад, **Кислотний темно-блакитний**:

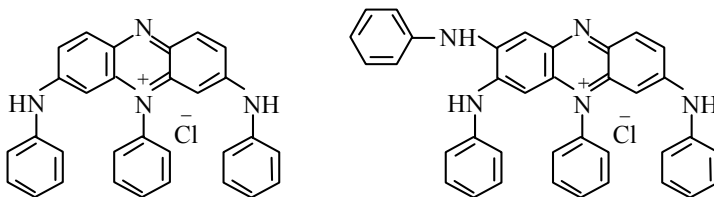


Арильовані похідні фенілфеназину відомі як індуліни, нігрозини і полідіазини.

Індулінами називаються сині барвники, які одержуються нагріванням азобензолу, аніліну і його гідрогенхлориду. В результаті реакції спочатку утворюється **Феносафранін**, а далі відбувається арилювання аміногруп **Феносафраніну** і вступ нових феніламіногруп:



Кінцевим продуктом реакції є складна суміш ариламінофеносафранінів з різним числом ариламіногруп:



Одержана суміш продуктів (у вигляді гідрогенхлоридів) нерозчинна в воді, але розчинна в спирті і випускається під назвою **Індулін спирторозчинний**. Його використовують для приготування спиртового лаку.

При обробці **Індуліну спирторозчинного** лугом утворюються відповідні основи, розчинні в спиртах, жирах, восках, оліях, вуглеводнях. Вони випускаються під назвою **Індулін жиророзчинний** і використовуються для одержання друкарських фарб, а також для забарвлення пластмас.

Сульфуванням індулінів одержують сульфокислоти, натрієві солі яких розчинні в воді і є кислотними барвниками. **Індулін водорозчинний** використовується для фарбування вовни і виготовлення чорнил.

Нігрозини – барвники чорного кольору, які одержують нагріванням аніліну, його гідрогенхлориду і нітробензолу з чавунними ошурками. В результаті реакції утворюється складна суміш продуктів. Як і індуліни, вони випускаються у вигляді **Нігрозинів спирторозчинного, жиророзчинного і водорозчинного**.

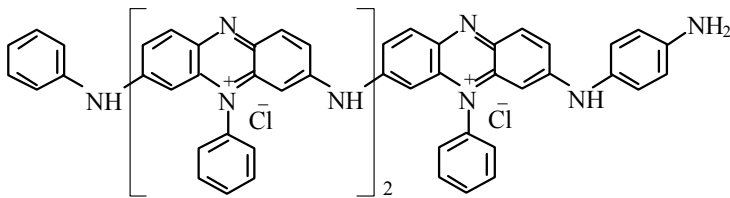
Спирторозчинний нігрозин використовується для фарбування пластмас, дерева, для виготовлення спиртових лаків. При обробці спирторозчинного нігрозину лугом одержують **Нігрозин жиророз-**

чинний, який використовується для приготування друкарських фарб, взуттєвих паст, стрічок друкарських машинок.

Поліазинові барвники є складними продуктами окиснення аніліну та інших амінів, що містять кілька діазинових груп. До таких барвників відносяться **Аніліновий чорний** та **Пігмент глибоко-чорний**, які одержують окисненням гідрогенхлориду аніліну; перший безпосередньо на волокні (окиснювальне фарбування), другий – з розведеного водного розчину.

Для утворення забарвлення тканину просочують сумішшю гідрогенхлориду аніліну, окиснювачів (хлорат натрію, хромпіку) і каталізаторів (CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), обробляють при підвищеній температурі парою, потім розчином хромпіку.

Окиснення аніліну в названих барвниках проходить через ряд проміжних продуктів. Кінцевий продукт – **Аніліновий чорний (Пігмент глибоко-чорний)** має таку формулу:



Аніліновий чорний дає найнасиченіший чорний колір. Забарвлення характеризується високою світлостійкістю і стійкістю до прання та недостатньою стійкістю до прасування. Крім того, в процесі окиснювального фарбування має місце ослаблення тканини. **Пігмент глибоко-чорний** використовується для фарбування пластмас, штучної шкіри, виготовлення фарб для друкарських машинок, копіювального паперу і т.п.

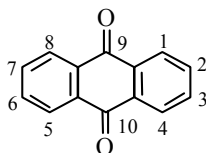
Барвники для хутра. Діазиновими барвниками є також барвники, які одержуються окисненням діамінів і амінофенолів безпосередньо на волосяному покриві хутрових шкурок. Окиснення проводять пероксидом водню при низькій температурі в присутності солей купруму, феруму або хрому, які є одночасно окиснювачами і комплексоутворювачами.

Аміни і амінофеноли, які використовуються для окиснювального фарбування хутра, називають “барвниками для хутра”, хоча вони самі по собі безбарвні, наприклад, *n*-фенілендіамін – **Чорний Д**, *o*-амінофенол – **Жовтий А**, *n*-амінофенол – **Коричневий А**.

Полідіазинові барвники, які утворюються на волосяному покриві, є складною сумішшю різних продуктів, в тому числі комплексних сполук, будова яких не встановлена.

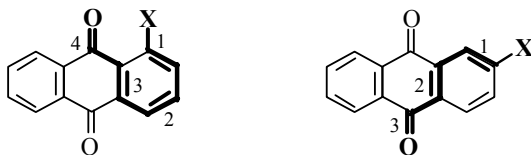
7. БАРВНИКИ АНТРАХІНОНОВОГО РЯДУ

В основі антрахінонових барвників лежить антрахінон:



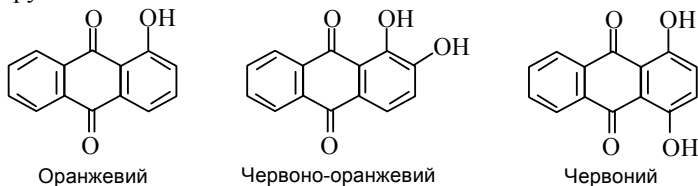
Молекула антрахінону містить дві спряжені системи (бензольні ядра), роз'єднаних карбонільними групами. І хоча максимум поглинання антрахінону лежить в ультрафіолетовій області ($\lambda_{\text{макс}} = 325 \text{ нм}$), все ж він забарвлений у жовтий колір через те, що крива поглинання заходить у видиму область (до $\approx 435 \text{ нм}$).

При введенні ЕД замісників у молекулу антрахінону колір поглиблюється та інтенсивність посилюється внаслідок їх взаємодії з карбонільними групами ланцюгом спряження. Колір залежить від положення замісників. Введення ЕД замісника в положення 1 молекули антрахінону дає глибший колір, ніж у положення 2. У першому випадку спряжена система довша (4 ланки), ніж у другому (3 ланки):

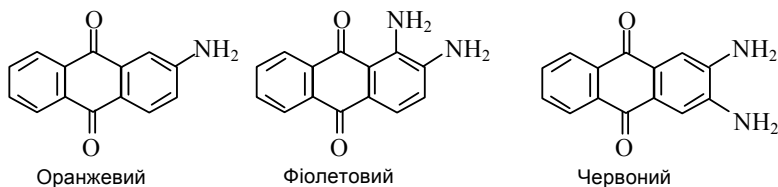


У зв'язку з цим 1-гідроксianтрахінон забарвлений в оранжевий колір ($\lambda_{\text{макс}} = 410 \text{ нм}$), а 2-гідроксianтрахінон – у жовтий ($\lambda_{\text{макс}} = 375 \text{ нм}$); 1-аміноантрахінон забарвлений у червоний колір ($\lambda_{\text{макс}} = 480 \text{ нм}$), 2-аміноантрахінон – в оранжевий ($\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$).

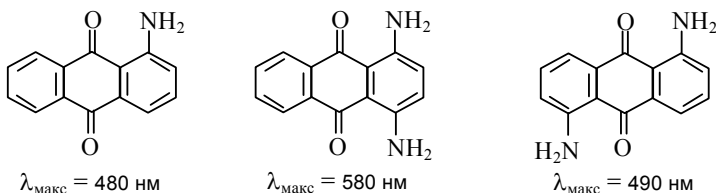
Введення другого ЕД замісника приводить до поглиблення кольору:



За наявності ЕД замісника в положенні 2, введення другого замісника в положення 1 поглиблює колір більше ніж в положення 3:



Введення другого ЕД замісника в положення 5 або 8 антрахінону приводить до підвищення кольору (порівняно з замісниками в 1-му та 4-му положеннях).



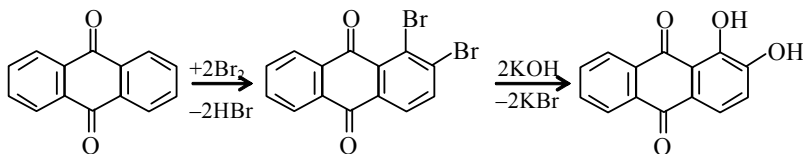
Таким чином, поглиблення кольору в заміщених сполуках антрахінону спостерігається у всіх випадках, коли між ЕД замісником і карбонільною групою є спряжена система з чотирьох ланок.

У залежності від природи ЕД замісників антрахінонові барвники діляться на гідрокси- і аміноантрахінони.

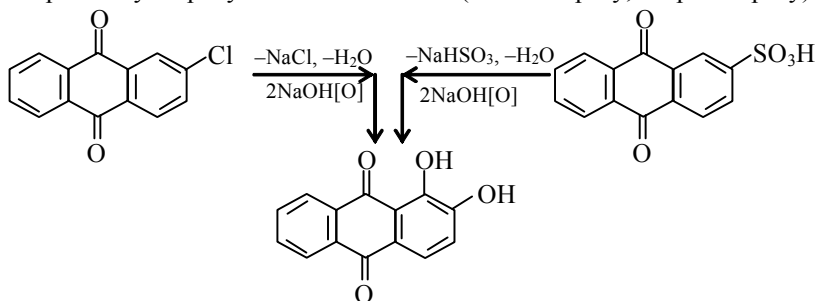
7.1. Гідроксиантрахінонові барвники

Найважливішим представником цієї групи барвників є 1,2-дигідроксиантрахінон, відомий під назвою **Алізарин червоний**. Добувається він з коренів марени, яка культивується в країнах з субтропічним кліматом. У коренях марени міститься біля 4 % фарбувальної речовини – **Алізарину**.

Вперше синтез **Алізарину** бромованням антрахінону з наступним лужним гідролізом 1,2-дибромпохідного здійснено в 1868 р.:



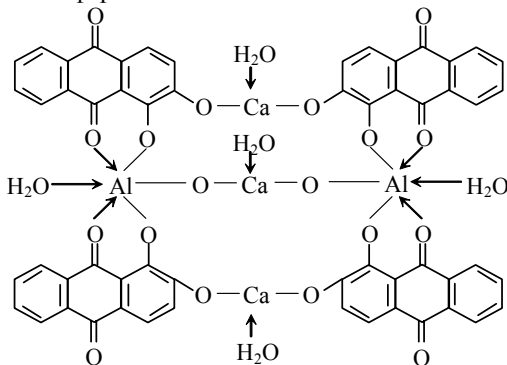
Алізарин одержують лужним плавленням 2-хлор- або 2-сульфоантрахінону в присутності окиснювача (калій хлорату, натрій нітрату):



Гідроксиантрахінони не мають кислотності, тому не фарбують білкових волокон. Для їх фарбування в молекулу барвника вводять сульфогрупу. Практичне застосування знаходять гідроксиантрахінони, що містять гідроксильну групу в положенні 1. Такі барвники здатні утворювати внутрішньокмплесні сполуки з металами (лаки) і використовувались як протравні барвники для фарбування целюлозних волокон. Через складність протравного фарбування на сьогодні вони знаходять досить обмежене застосування.

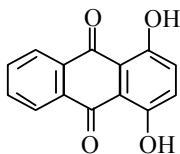
Алізарином фарбували бавовняні матеріали після алюмінієво-кальцієвої протрави. Утворені внутрішньокмплесні сполуки, забарвлені в яскраво-червоний колір з синюватим відтінком, складаються з чотирьох молекул алізарину, двох атомів алюмінію, трьох атомів кальцію і п'яти молекул води.

Як видно з формули алізаринового лаку, разом з комплексоутворенням алюмінію має місце солеутворення з кальцієм за рахунок гідроксильних груп у положенні 2. Такий комплекс **Алізарину** під назвою **Краплак** використовується для виготовлення високоякісних художніх і поліграфічних фарб.

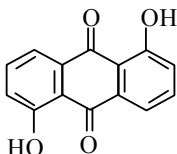


З солями інших металів *Алізарин* утворює лаки інших кольорів: з солями хрому – коричневий, з солями феруму – фіолетовий і т.д.

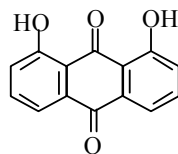
З інших гідроксипохідних антрахінону знаходять застосування 1,4-дигідроксиантрахінон (хінізарин), 1,5-дигідроксиантрахінон (антраруфін), 1,8-дигідроксиантрахінон (хризазин):



Хінізарин



Антраруфін

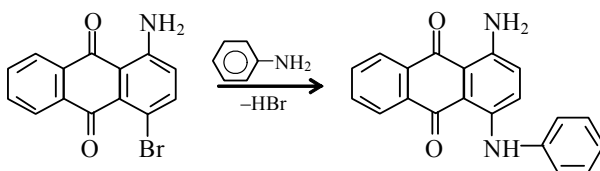


Хризазин

Всі вони є проміжними продуктами для синтезу інших антрахінонових барвників.

7.2. Аміноантрахінонові барвники

Аміноантрахінонові барвники одержують відновленням нітроантрахінонів, але частіше обміном замісників (галогенів, нітро- і сульфогруп), що містяться в ядрі антрахінону, використовуючи відмінність у рухливості ($\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2$). Це дозволяє одержувати барвники з різними групами. Наприклад, в 1-аміно-4-бромантрахіноні можна замінити на залишок ариламіну тільки бром, не враховуючи аміногрупи:



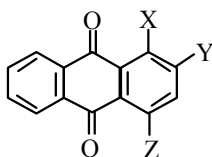
Аміноантрахінонові барвники за яскравості і чистоті кольору подібні до триарилметанових, але мають високу стійкість до всіх видів впливу. Висока світлостійкість барвників зумовлена утворенням водневих зв'язків між аміногрупою в положенні 1 і карбонільною групою. Аміноантрахінонові барвники значною мірою доповнюють асортимент азобарвників більш глибокими яскравими кольорами. Забарвлення мають високу стійкість.

За використанням у текстильній промисловості антрахінонові барвники можна розділити на дисперсні, кислотні, катіонні і активні.

7.3. Дисперсні барвники

Аміно- і гідроксиаміноантрахінони, що не містять кислотних груп, нерозчинні в воді і не використовуються для фарбування целюлозних та білкових волокон. Як дисперсні барвники вони фарбують гідрофобні волокна (ацетатні, поліефірні, поліамідні, поліакрилонітрильні та ін.) з водної суспензії. Дисперсні антрахінонові барвники значною мірою доповнюють кольорову палітру більш яскравими барвниками – від оранжевого до блакитного кольорів.

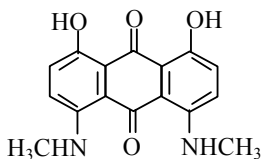
Колір дисперсних барвників (див. табл. 7.1) залежить від числа, природи і положення ЕД замісників:



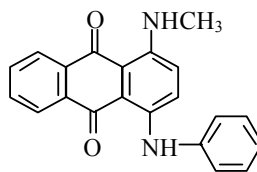
Таблиця 7.1

X	Y	Z	Назва барвника
NH ₂	CH ₃	H	Дисперсний оранжевий
NH ₂	H	OH	Дисперсний червоний 2С
NH ₂	H	NH ₂	Дисперсний фіолетовий Ч
NH ₂	CONH ₂	HNCH ₃	Дисперсний синій 3
HNCH ₃	H	HNC ₆ H ₅	Дисперсний блакитний

При введенні ЕД замісників у положення 5 і 8 другого бензольного ядра або арильних залишків у положення 4, одержують барвники більш глибоких кольорів:



Дисперсний темно-синій
поліефірний



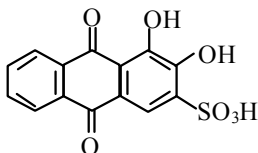
Дисперсний блакитний

Дисперсні барвники, що містять ариламідні залишки, використовуються для фарбування гідрофобних волокон (ацетатного шовку, синтетичних волокон тощо).

7.4. Кислотні барвники

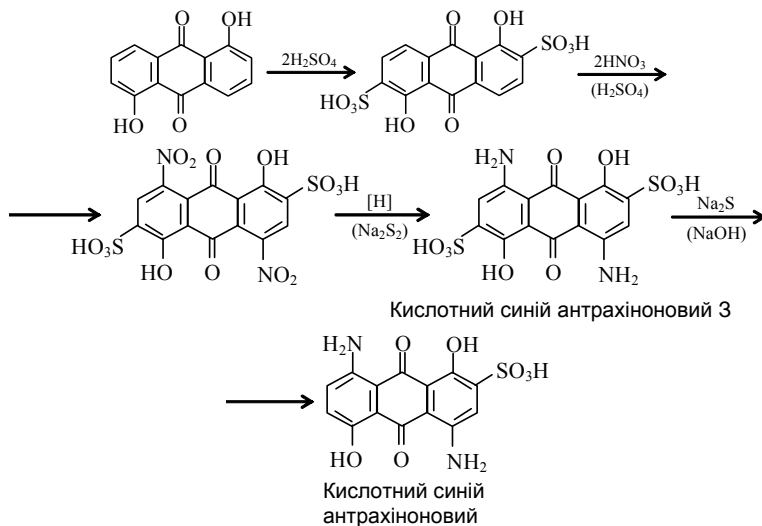
Кислотні антрахінонові барвники є сульфокислотами похідних антрахінону. Вони відрізняються яскравими відтінками, а більшість з них – високою стійкістю. Основне їх використання – фарбування шерстяних тканин, прядива, топсу і шерстяного трикотажу. Фарбують вони переважно з кислих ванн, хоча деякі (з маркою Н) – з нейтральної і слабкокислої ванни (рН = 5...6,5).

Вступ сульфогрупи в молекулу гідроксиантрахінонів приводить до незначного поглиблення кольору. Сульфуванням *Алізарину* одержують його сульфокислоту, відому під назвою *Хромовий червоний алізариновий*:



Він забарвлює вовну в яскраво-червоний колір після алюмінієвої протрави. У ряді випадків при хромуванні колір різко змінюється. Так, вказаний вище барвник після хромування набуває гранатово-червоного кольору.

Одним з найважливіших представників сульфованих аміногідроксиантрахінонів є барвник *Кислотний синій антрахіноновий*, який одержують з 1,5-дигідроксиантрахінону за такою схемою:

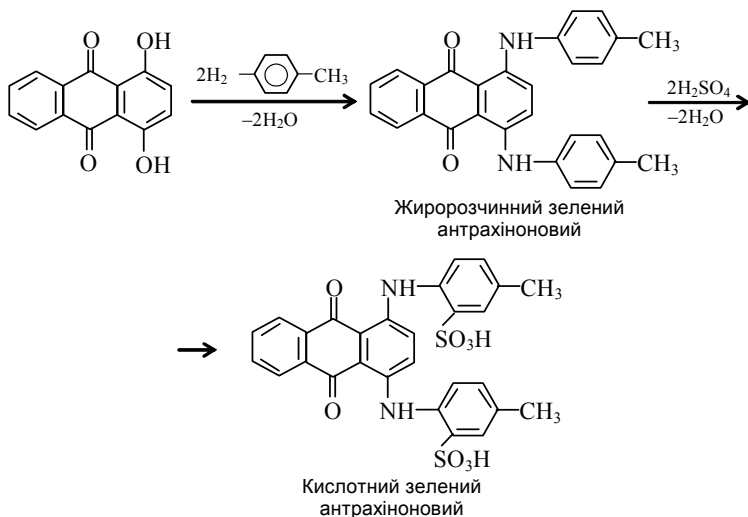


Барвник **Кислотний синій антрахіноновий 3** має слабку врівнюючу здатність, тому під дією лужного розчину натрій сульфіді проводять десульфування в положенні 6. **Кислотний синій антрахіноновий** дає на вовні (без протрави) яскраві, чисті, сині забарвлення, стійкі до світла і лугів.

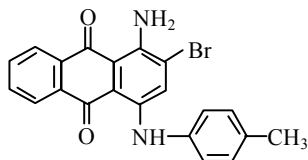
Найбільш широку кольорову гамму (від фіолетового до зеленого кольору) мають ариламіноантрахінонові барвники, що містять сульфогрупи в арильних залишках.

Одні з них фарбують вовну і шовк з кислої ванни як звичайні кислотні барвники, хромові барвники – з кислої ванни після хромової протрави або при наступному хромуванні, а барвники, що містять довгі алкільні ланцюги (з числом атомів вуглецю від 4 до 20), фарбують білкові волокна з нейтральної ванни. Забарвлення барвниками цього типу більш стійкі до мокрої обробки і валки, що пояснюється підвищеною спорідненістю барвників до білкових волокон. Іноді ці барвники називаються карболоновими.

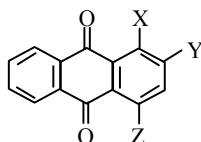
Основи деяких кислотних ариламіноантрахінонових барвників використовуються як жиророзчинні барвники і пігменти, наприклад, **Жиророзчинний зелений антрахіноновий**, який при сульфуванні перетворюється в **Кислотний зелений антрахіноновий**:



Аналогічно при конденсації 2,4-дібромантрахінону, одержаного бромованням 1-аміноантрахінону з *n*-толуїдином, одержують **Жиророзчинний чисто-блакитний антрахіноновий**:



Такі жиророзчинні барвники і пігменти (див. табл. 7.2) використовуються для забарвлення жирів, восків, пластмас, гуми тощо:

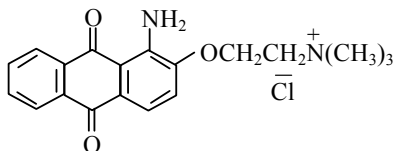


Таблиця 7.2

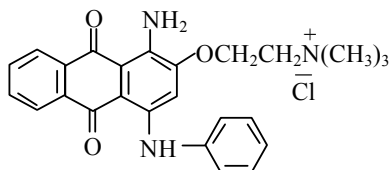
X	Y	Z	Назва барвника
NH ₂	SO ₃ H	NH-	Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий 3
OH	H	HO ₃ S-	Кислотний фіолетовий антрахіноновий
NH ₂	OC ₁₂ H ₂₅	NH-	Кислотний фіолетовий антрахіноновий НК
OH	NH-	NH-	Хромовий синьо-чорний антрахіноновий

7.5. Катіонні барвники

Четвертинні солі амонійних основ, одержані обробкою алкіламіноантрахінонових барвників алкілюючими агентами, розчинні в воді та є основними барвниками. Вони випускаються під назвою катіонних і використовуються для фарбування нітрону і подібних йому волокон. Як приклад, можна привести барвники рожевого і синього кольорів:



Рожевий



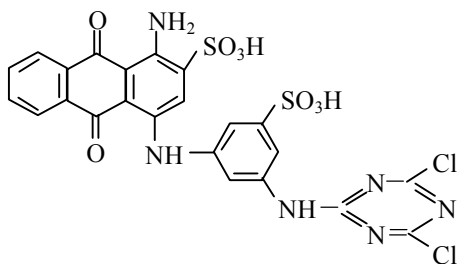
Синій

Катіонні аміноантрахінонові барвники доповнюють асортимент інших катіонних барвників.

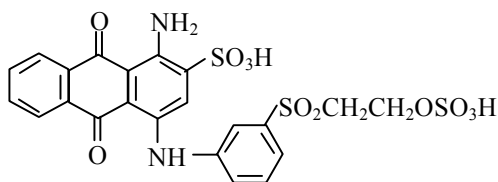
7.6. Активні барвники

На основі аміноантрахінонових барвників одержують активні барвники фіолетового кольору. Для цього в аміноантрахінонові барвники вводять замісники з активними атомами, здатними утворювати ковалентний зв'язок з целюлозними, білковими і поліамідними волокнами. Реакційноздатними замісниками в цьому випадку є атоми хлору, а носіями їх є триазинові і пірамідинові кільця. У ряді активних барвників активною є вінілсульфонова група.

Прикладами активних антрахінонових барвників для фарбування целюлозних волокон можуть бути такі барвники:



Активний яскраво-блакитний 4Х
(дихлортриазиновий)

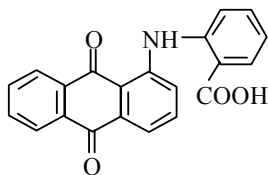


Активний яскраво-блакитний 2ЧТ
(вінілсульфоновий)

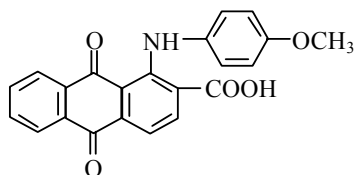
Активними в фарбуванні капрону є ариламіноантрахінонові барвники з хлорметильною групою в арильному ядрі.

Забарвлення, одержані при фарбуванні антрахіноновими барвниками, відрізняються яскравістю і стійкістю до всіх видів дії.

Особливим видом активних барвників є ариламіноантрахінонові барвники, що містять карбоксильні групи в антрахіноновому ядрі або в арильному залишку, наприклад:



Барвник червоного кольору

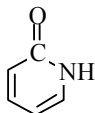


Барвник бузкового кольору

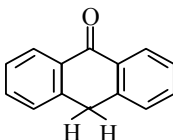
Ці барвники стійкі до дії високих температур, забарвлюють поліетилентерефталат у процесі його одержання з утворенням ковалентного зв'язку за рахунок карбоксильної групи барвників і гідроксильної групи полімеру. Одержана забарвлена поліефірна смола переробляється в лавсанове волокно. Забарвлення виключно стійкі до дії світла, мокрих обробок і органічних розчинників. При цьому, окрім забарвлення, має місце стабілізація полімеру.

7.7. Антрапіридонові барвники

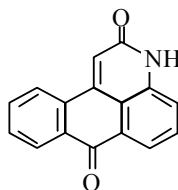
Антрапіридон можна розглядати як продукт конденсації 2-піридонового ядра з ядром антрону:



2-Піридон

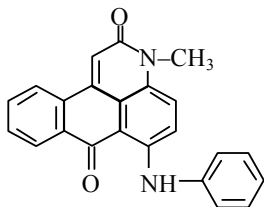


Антрон

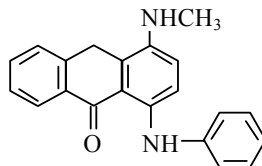


Антрапіридон

Нітрогенвмісний гетероцикл, що входить у хромофорну систему, виявляє незначний вплив на колір антрапіридону, оскільки неподілена електронна пара нітрогену зміщується до розміщеної поряд карбонільної групи. Тому ариламиноантрахінонові барвники більш глибоко забарвлені, ніж подібні за будовою антрапіридонові, наприклад:

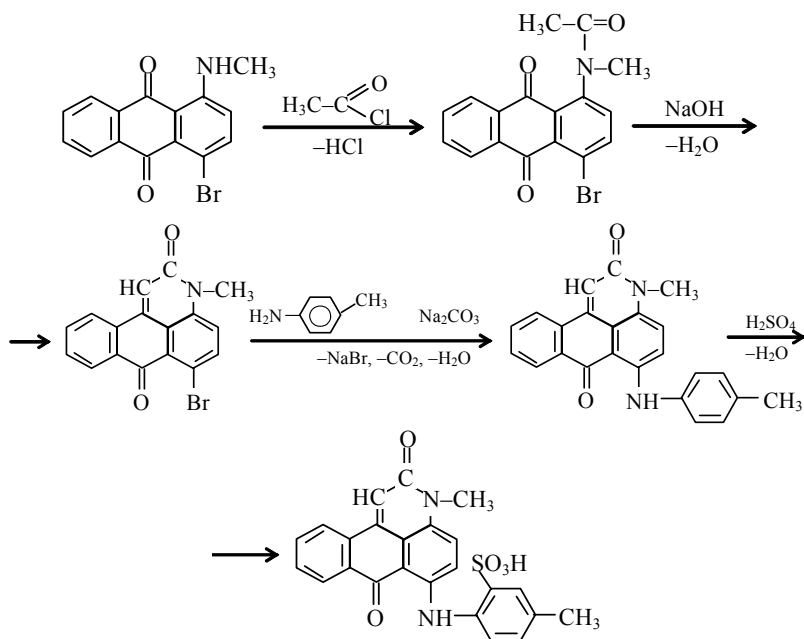


Дисперсний рубіновий 2С



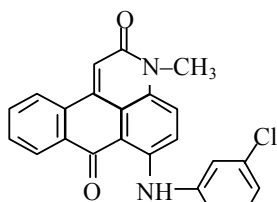
Дисперсний блакитний

Лейкосполуки антрапіридонових барвників не мають спорідненості до волокна і не використовуються як кубові барвники. Заміщені антрапіридиони використовуються для одержання кислотних барвників, які доповнюють кольорову гаму кислотних антрахінонових барвниками червоного кольору. Найбільш цінний барвник – **Кислотний рубіновий антрахіноновий** одержують з 4-бром-N-метилантрапіриду за такою схемою:

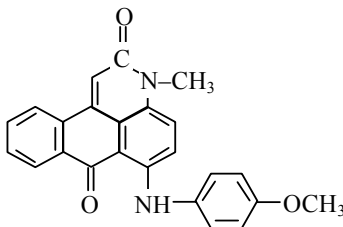


Кислотний рубіновий антрахіноновий забарвлює вовну і шовк у червоний колір з синім відтінком. Забарвлення світлостійкі, але помірно стійкі до валки.

Цікавими антрапіридоновими барвниками є капрозолі. Вони розчиняються в розплаві капролактаму і полікапроаміду, витримують високу температуру нагрівання ($220\ldots 250\text{ }^\circ\text{C}$) в умовах відновлювального середовища і використовуються для фарбування поліамідної смоли в масі з наступним формуванням забарвленого волокна (капрону). Іноді цей процес умовно називають фарбуванням волокон у масі:



Капрозоль рубіновий С



Капрозоль фіолетовий 4С

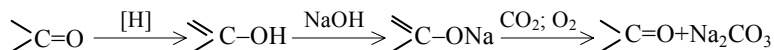
Капрозолями можна фарбувати в масі поліетилентерефталат і формувати з нього забарвлене волокно лавсан.

У вигляді тонкодисперсних порошоків і паст антрапіридонові барвники використовуються як дисперсні барвники для фарбування синтетичних волокон (*Дисперсний рубіновий 2С*).

Антрапіридони з карбоксильною групою в положенні 2 можуть використовуватись як активні барвники для фарбування поліетилентерефталату в процесі його синтезу. Такі барвники утворюють ковалентний зв'язок з полімером.

8. КУБОВІ БАРВНИКИ

Кубовими називають нерозчинні в воді барвники, здатними переходити в розчинний стан під дією відновників у лужному середовищі. При цьому карбонільні групи перетворюються в гідроксильні, які іонізуються в лужному середовищі і зумовлюють розчинність барвників у воді. Продукти відновлення барвників називають лейкосполуками, а лужний розчин відновленого барвника – **кубом**. Фарбування волокон проводять сіллю лейкосполуки, яка має спорідненість до волокна, з водного розчину. Сорбована волокном сіль лейкосполуки окиснюється киснем повітря або іншими окиснювачами в кислому середовищі. При окисненні лейкосполуки перетворюються в вихідний нерозчинний у воді барвник, який міцно утримується волокном:



Як відновник кубових барвників до лейкосполук при гладкому фарбуванні найчастіше використовується натрій дитіоніт (гідросульфїт) $Na_2S_2O_4$, а при вибиванні – натрій гідроксиметан сульфінат (ронгаліт) $HO-CH_2-SO_2Na$. Обидва відновники активні в лужному середовищі. Їх відновний потенціал в оптимальних умовах більший 1000 мВ, тоді як лейкопотенціал більшості кубових барвників знаходиться в межах 600...1000 мВ. (Під лейкопотенціалом розуміють потенціал окисно-відновної системи “барвник-лейкосполука”, при якому розпочинається окиснення відновленої форми кубового барвника).

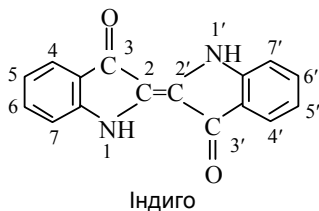
Останнім часом, як більш ефективний відновник використовується сульфоксид сечовини.

Вміст у розчині лейкосполуки та її солі залежить від рН середовища. Так, при рН = 8 **Кубовий блакитний Ч** на 99,9 % знаходиться у вигляді лейкосполуки, при рН = 11, у розчині міститься 50 % лейкосполуки і 50 % її динатрієвої солі, а при рН = 13 вже 99,0 % барвника перебуває у вигляді динатрієвої солі. Лейкосполуками кубових барвників рекомендується фарбувати змішані льон-лавсанові тканини. При низьких значеннях рН фарбувальної ванни відбувається забарвлення лавсанової складової, а при його підвищенні фарбується целюзна складова.

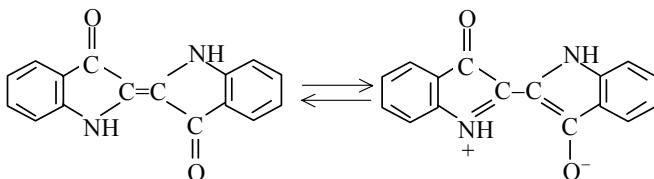
Всі кубові барвники можна розділити на такі групи: індигоїдні; антрахінонові і одержувані з похідних антрахінону; перинонові; поліциклохінонові. Складні сульфатнокислі естери лейкосполук кубових барвників відомі під назвою кубозолі.

8.1. Індигоїдні барвники

Індигоїдні барвники одержали свою назву від барвника **Індиго**:



Хромофорна система **Індиго** характеризується внутрішньою іонізованою спряженою системою з ЕД і ЕА замісниками на кінцях, при цьому частина ланок ланцюга спряження входить у гетероциклічний залишок індолу. Хромофорна система **Індиго** характерна для всіх індигоїдних барвників:



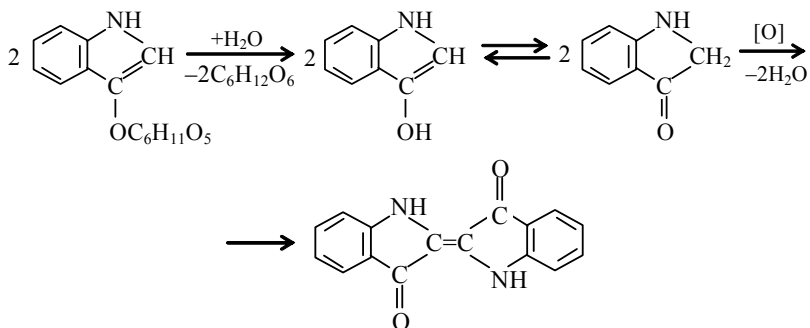
Індигоїдні барвники можуть існувати в двох стереоізомерних формах – *цис* і *транс*. Більш стійкою (звичайною) є *транс*-форма. Перехід у *цис*-форму відбувається при опромінуванні світлом.

У залежності від природи ароматичних ядер, що входять до складу молекул барвника, їх можна розділити на власне індигоїдні, тіоіндигоїдні і несиметричні індигоїдні.

8.1.1. Власне індигоїдні барвники

Основним представником цієї групи барвників є **Індиго**. Він відомий людству з давніх часів. Джерелом **Індиго** до XIX ст. були індигоносні рослини, найважливішою з них є індигоноска, яка культивується в тропічних країнах (Індії, Індонезії), та красильна вайда (Китаї, Афганістані, Кавказі). У листі цих рослин міститься глюкозид індоксилу (індикану). При ферментативному розщепленні він розпадається

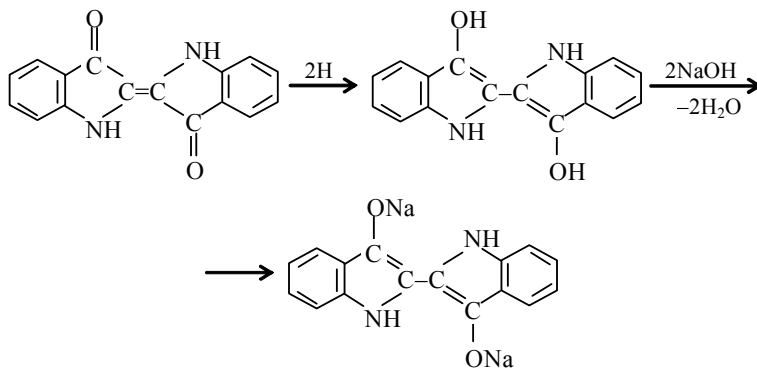
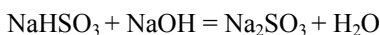
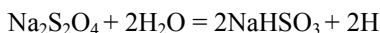
на глюкозу та індоксил, який при окисненні киснем повітря перетворюється в **Індиго**:



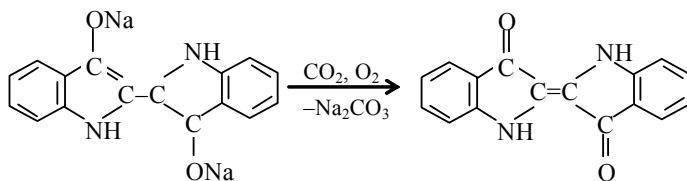
Індиго є нерозчинним у воді темно-синім порошком, який має амфотерний характер. У пароподібному стані **Індиго** (при сублімації) має пурпурний колір. Вважається, що глибоке забарвлення **Індиго** є результатом внутрішньомолекулярної іонізації та агрегації за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків. У пароподібному стані **Індиго** знаходиться в мономолекулярному стані.

При дії відновників у лужному середовищі **Індиго** перетворюється у **Лейкоіндиго** або **Білий індиго**, який легко розчиняється у лугах з утворенням **кубу** (натрієвої солі), що має спорідненість до волокна.

Реакції, які проходять при відновленні **Індиго**, можна виразити такою схемою:

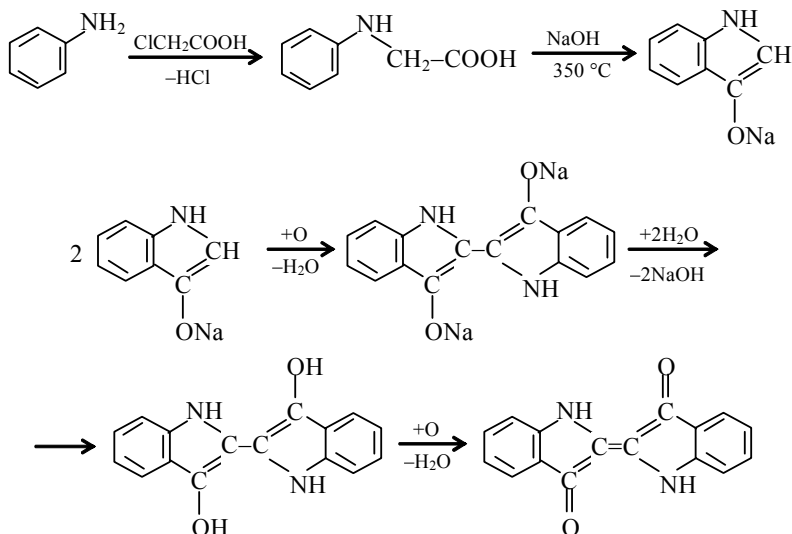


Тканину просочують розчином солі лейкосполуки, яка під дією діоксиду карбону і кисню повітря знову перетворюється в **Індиго**:



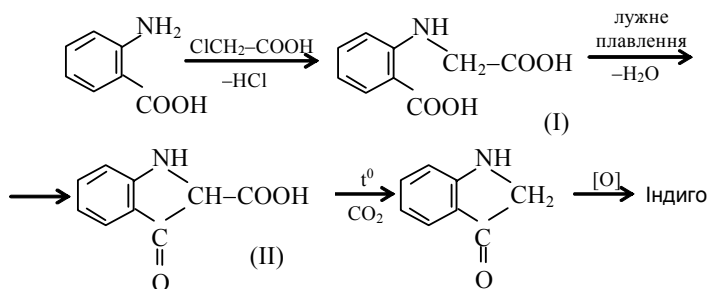
Відновлювати **Індиго** можна в слабколужному (аміак) і сильнолужному (ідкий натр) середовищах. Тому його можна використовувати для фарбування целюлозних і білкових волокон.

Синтези Індиго. Вперше **Індиго** був синтезований у 1870 році. Попит на тривкі барвники синього кольору спонукав пошук технічно зручних та, по можливості, дешевих методів синтезу **Індиго**. Так, у 1890 р. був одержаний фенілгліцин з аніліну і монохлороцтової кислоти. Фенілгліцин при лужному плавленні (300...350 °С) утворює калієву сіль індоксили, яка при окисненні лужного розчину повітрям, повністю перетворюється в **Індиго**:



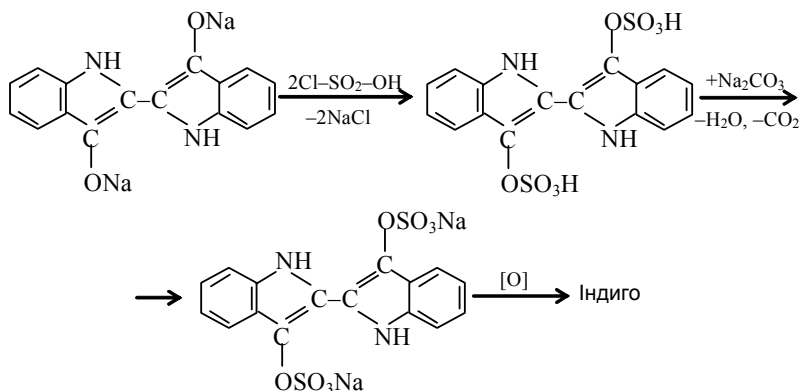
Вихід продукту значно зростає, якщо при лужному плавленні як конденсуючий агент використовувати натрій амід (NaNH_2) замість ідкого натру.

Німецьким хіміком А. Гейманом запропонований інший метод синтезу **Індиго** шляхом заміни фенілгліцину на фенілгліцин-*о*-карбонову кислоту (I), яку одержують конденсацією антранілової кислоти з монохлороцтовою кислотою. У цьому випадку замикання піролового циклу проходить легше, ніж у випадку феніл гліцину, і супроводжується утворенням індоксилової кислоти (II), яка декарбоксилюється до індоксилу:



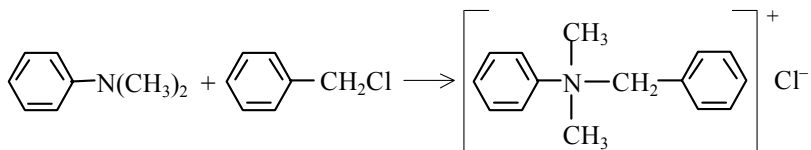
8.1.2. Естери і етери лейкоіндиго

Для фарбування в світлі тони і вибиванні на тканинах використовують **кубозолі**, які є натрієвими солями гідроген сульфатнокислих естерів (складних ефірів) лейкоіндиго та інших індигоїдних барвників. Одержують їх обробкою розчинів лейкосполук у піридині, аніліні або диметиланіліні хлорсульфоноювою кислотою. При дії окисників (натрій нітриту, феруму(III), хлориду біхромату та ін.) на тканині, просоченій кубозолем, регенерується вихідний індигоїдний барвник наприклад, **Кубозоль О**:

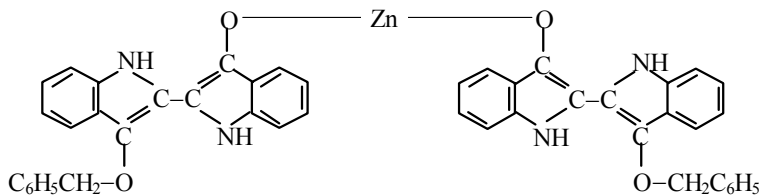


Кубозолі фарбують целюлозні волокна з нейтральної ванни, а білкові волокна – з кислоти.

Етери (прості ефіри) лейкоіндиго (переважно бензилові) використовуються для утворення жовтих, оранжевих і білих візерунків на синьому індигоїдному фоні. Бензилювання здійснюють з допомогою так званих **лейкотропів**. Найпростішим з них є **Лейкотроп О** – хлорид диметилфенілбензиламонію, який одержують нагріванням диметиланіліну з бензилхлоридом:

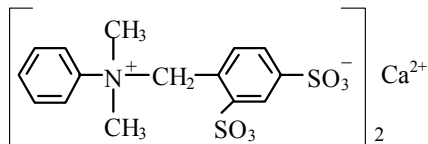


Лейкотроп О вводять у витравну суміш разом з відновником і каталізатором (ZnO + антрахінон). Він бензилює утворений при відновленні **Білий індиго** і на синьому фоні тканини утворюється гарний жовто-оранжевий візерунок, який є цинковою сіллю бензилюваного **Білого індиго**:



Нерозчинний у воді барвник закріплюється на волокні.

Для одержання білого візерунка використовується **Лейкотроп В**, який отримують сульфуванням **Лейкотропа О**. При цьому в бензольне ядро вводяться дві сульфогрупи. **Лейкотроп В** випускається у вигляді кальцієвої солі:



Чотири сульфогрупи в бензилюваному барвнику сприяють розчинності і видаленню його при лужному промиванні тканини. При цьому утворюється чистий білий візерунок.

8.1.3. Похідні Синього індиго

Забарвлення **Індиго** не дуже яскраві, помірно стійкі до прання та досить світлостійкі, але малостійкі до тертя і дії хлору. Тому використання його поступово скорочується. Введення ЕД замісників і атомів галогенів в *о*- та *п*-положення (5,5' і 7,7') до аміногрупи супроводжується поглибленням кольору до зеленого. Вплив замісників у положення 5 і 7 показано в таблиці 8.1:

Таблиця 8.1

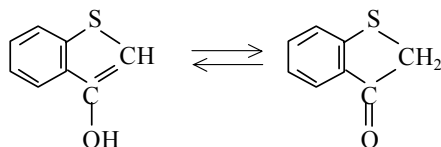
Назва барвника	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Назва барвника	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Індиго	591	5,5-Диметиліндиго	604,0
5,5'-Дихлоріндиго	603,5	5,5',7,7'-Тетрахлоріндиго	609,0
5,5'-Диброміндиго	605,5	5,5',7,7'-Тетраброміндиго	613,8

З заміщених **Індиго** найбільшу цінність мають галогенпохідні, особливо ті, у яких атоми галогенів розміщені біля непарних атомів карбону. Особливий інтерес представляє тетраброміндиго (**Броміндиго**). Його одержують бромованням **Індиго** в сульфатній кислоті. Лейкосполука **Диброміндиго** має більшу спорідненість до волокна, ніж лейкоіндиго, інтенсивніше вибирається з фарбувальної ванни. **Броміндиго** фарбує волокна в більш яскравий та чистий колір, ніж **Індиго** і дає забарвлення, більш стійкі до дії хлору, мокрої обробки, тертя. При введенні в молекули барвника більше чотирьох атомів бромів світлостійкість різко падає і тому **Гексаброміндиго** вицвітає за кілька годин.

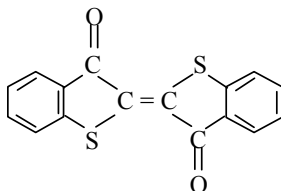
ЕД замісники в *п*-положенні (6,6') до карбонільної групи підвищують колір **Індиго**. Так, 6,6'-диброміндиго, барвник червоного кольору, відомий як **Античний пурпур**, використовувався для фарбування тканин. Однак він має досить тьмянний колір і тепер не знаходить практичного використання.

8.1.4. Аналоги Синього індиго

З аналогів **Індиго** синтезовані сполуки, в яких іміногрупи заміщені на кисень, сульфур, селен, арсен (O, S, Se, AsH). Найбільший теоретичний і практичний інтерес має тіоаналог **Індиго** – **Тіоіндиго червоний С**. В основі його знаходиться 3-гідрокситіонафтен, який, як і індоксил, існує в кетонній та енольній формах:



При окисненні 3-гідрокситіонафтену утворюється **Тіоіндиго червоний С**:



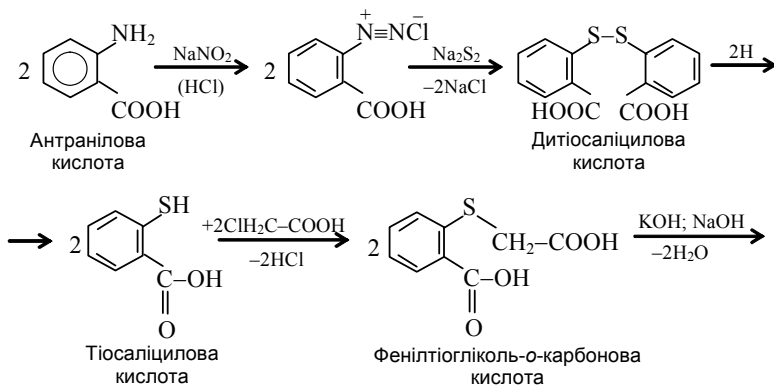
Заміна атома нітрогену на атом сульфуру приводить до підвищення кольору – від синього ($\lambda_{\text{макс}} = 591 \text{ нм}$) до червоного з синім відтінком ($\lambda_{\text{макс}} = 546 \text{ нм}$).

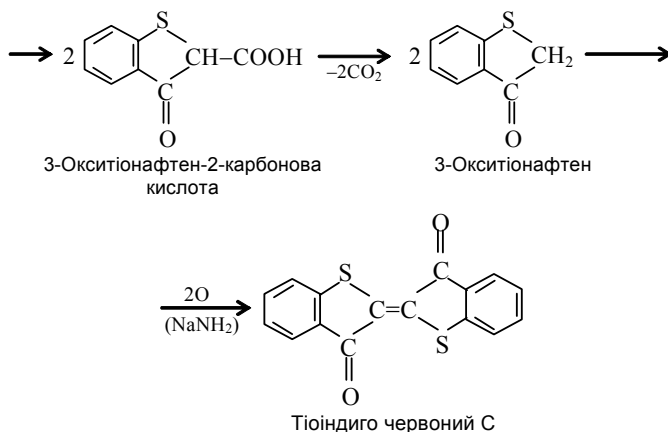
Тіоіндигоїдні барвники більш стійкі до дії хімічних агентів (окиснювачів, кислот, лугів), ніж індигоїдні. Так, забарвлення **Тіоіндиго червоного С** не змінюється при дії розведеної нітратної кислоти, гіпохлориту, хлору та ін. Розчини натрій сульфіді відновлюють тіоіндигоїдні барвники до лейкосполук, що дозволяє використовувати їх при фарбуванні в суміші з сірчистими барвниками.

Відновлення тіоіндигоїдних барвників натрій дитіонітом можна проводити в слабколужному середовищі і при низькій температурі, що дозволяє використовувати їх не тільки для фарбування целюлозних волокон, але й для вовни і шовку.

Одержання тіоіндигоїдних барвників зводиться до синтезу 3-гідрокситіонафтену та його заміщених з наступним окисненням сульфуром або натрій полісульфідами в лужному середовищі. Використання інших окисників може привести до окиснення 3-гідрокситіонафтену за атомом сульфуру.

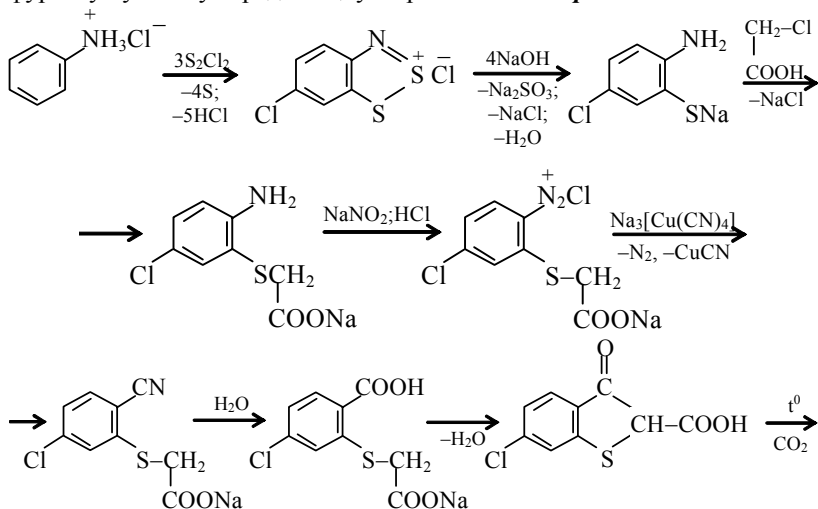
Тіоіндиго одержують аналогічно **Індиго** на основі антранілової кислоти (метод Геймана) через тіосаліцилову кислоту:

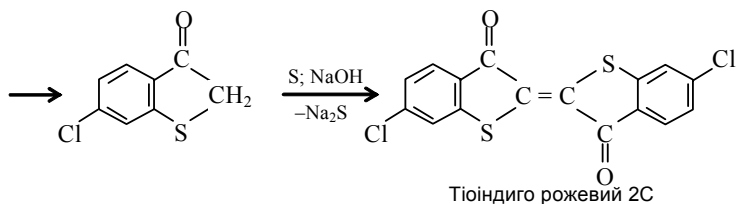




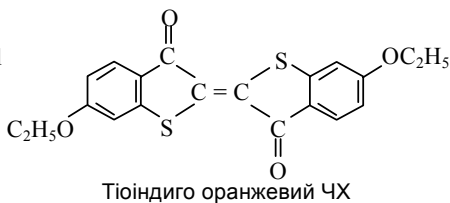
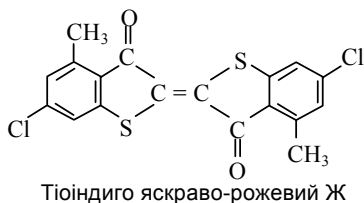
Тіоіндіго червоний С використовують для фарбування целюлозних і білкових волокон. Утворене забарвлення достатньо світлостійке і має задовільну стійкість до прання.

Тіоіндігоїдні барвники інших кольорів одержують з заміщених аміомеркаптанів. Цікавим виявився спосіб одержання фенілтіогліколь-*o*-карбонової кислоти при нагріванні солей первинних ароматичних амінів з сульфур хлоридом (S_2Cl_2). Утворена на першій стадії сіль дитіазолію легко гідролізується в лужному середовищі з утворенням *o*-аміомеркаптосполуки. Остання через ряд послідовних реакцій перетворюється в 3-гідрокси-6-хлортіонафтен, який при окисненні сульфуром у лужному середовищі утворює **Тіоіндіго рожевий 2 С**:





При заміні гідрогенхлориду аніліну на сіль *o*-толуїдину і *n*-фетидину одержуються **Тіоіндіго яскраво-рожевий Ж** і **Тіоіндіго оранжевий ЧХ**:



Обидва барвники утворюють відповідні кубозолі.

Якщо в групі **Індиго** введення замісника може викликати зміну кольору від синього до фіолетового і зеленого, то для тіоіндігоїдних барвників введення замісників або нового бензольного кільця може змінити колір барвника від оранжевого до чорного. Введення ЕД замісників в *o*- і *n*-положення (5, 5', 7, 7') до атома сульфуру приводить до поглиблення забарвлення, а в *n*-положенні (6, 6') – до карбонільної групи – до підвищення його. Наведені нижче дані ілюструють вплив замісників на колір тіоіндігоїдних барвників (табл. 8.2):

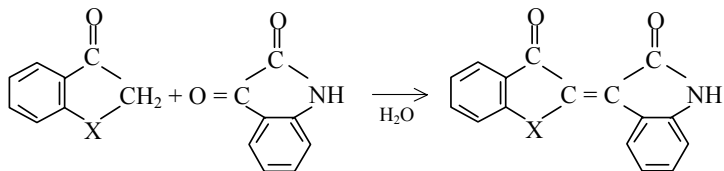
Таблиця 8.2

Замісник	Положення замісника	Колір барвника
-NH ₂	5, 5'	Зеленувато-синій
-NH ₂	6, 6'	Жовтувато-червоний
-OC ₂ H ₅	5, 5'	Синій
-OC ₂ H ₅	6, 6'	Оранжевий
-SC ₂ H ₅	5, 5'	Зеленувато-чорний
-SC ₂ H ₅	6, 6'	Червоний

8.1.5. Несиметричні індигоїдні барвники

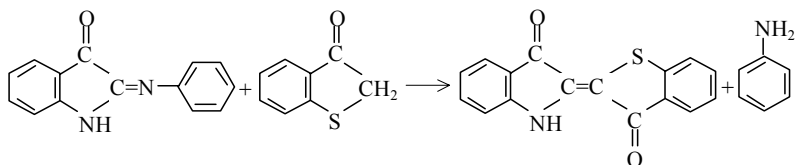
Всі розглянуті вище індигоїдні і тіоіндигоїдні барвники побудовані симетрично. Практичне застосування знайшли і несиметричні індигоїдні барвники, які діляться на дві групи.

Похідні індирубіну – барвники, в яких два індольних, два тіонафтенічних або індольний і тіонафтенічний залишки зв'язані в положенні 2,3'. Так, при конденсації індоксили або 3-окситіонафтену з ізатиніном утворюється відповідно **Індирубін червоний** і **Тіоіндиго яскраво-червоний**:



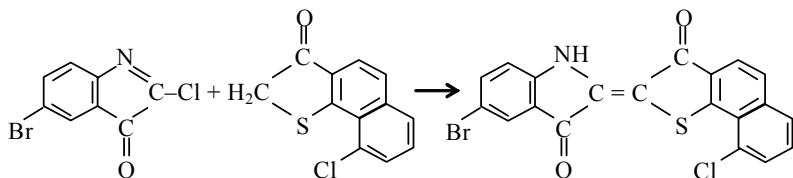
Якщо $X = NH$ – утворюється **Індирубін червоний**, $X = S$ – **Тіоіндиго яскраво-червоний**.

Похідні Тіоіндиго фіолетового – це барвники, що містять різні гетероциклічні ядра, зв'язані в положенні 2,2'. Так, **Тіоіндиго фіолетовий**, який є 2-індол-2-тіонафтеніндиго, одержують конденсацією ізатинанілу і 3-окситіонафтену:



Його фіолетовий колір відповідає кольору еквімолярної суміші **Індиго** і **Тіоіндиго червоного С**.

Тіоіндиго чорний, який одержують з бромізатинхлориду і хлорбензотіонафтену за схемою:

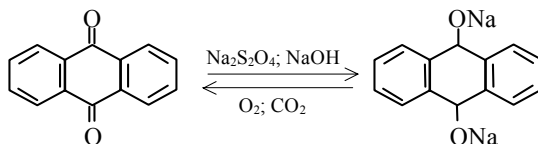


використовується для вибивання на бавовні і дає світлостійкі і стійкі до прання викраски.

Несиметричні індигоїдні барвники за своїми властивостями не відрізняються від симетричних індигоїдних і тіоіндигоїдних барвників.

8.2. Антрахінонові та інші кубові барвники

Поліциклічні кубові барвники, як і всі кубові барвники, нерозчинні в воді, а при відновленні в лужному середовищі утворюють водорозчинні солі лейкосполук (“куб”), які мають спорідненість до волокна. Продукт відновлення сорбується з куба на волокно і при окисненні, переважно киснем повітря, перетворюється на ньому в вихідний барвник:



Антрахінонові кубові барвники через свою нерозчинність у воді і лугах особливо стійкі до прання і одночасно мають надзвичайно високу світлостійкість. Вони використовуються для гладкого фарбування і вибивання на бавовняних, віскозних, лляних, шовкових, а іноді вовняних і змішаних тканинах та для фарбування прядива. Крім того, вони знаходять використання як пігменти для фарбування синтетичних і штучних волокон у масі, для фарбування пластмас, у лакофарбових покриттях (пігменти в водоемульсійних фарбах).

Випускні форми кубових барвників у ряді випадків містять різні добавки: допоміжні речовини, які сприяють збереженню тонкодисперсного стану і кращому змочуванню волокна, стабілізатори колоїдних систем, каталізатори відновлення, консерванти тощо.

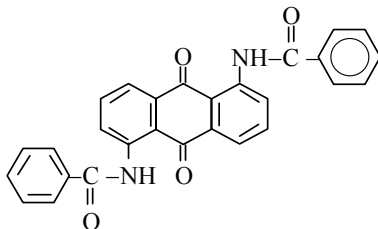
Кубові поліциклічні барвники об'єднують сполуки, що набувають спорідненості до целюлозних волокон у результаті введення певних груп, які спричиняють спорідненість барвника до волокна, або в результаті нарощування додаткового кільця до антрахінону. До таких барвників відносяться ациламіноантрахінонові, антримідні, антрахінонпїридонові (фталоллакридинові), антрахінонпїразинові і антрахіноназоліві барвники.

8.2.1. Ациламіноантрахінонові барвники

Барвники цієї групи одержують ацилюванням однієї або кількох аміногруп антрахінонів (переважно 1-аміноантрахінонів). Ацилюючими агентами використовують хлорангідриди ароматичних і багатоосновних жирних кислот, фосген, ціанурхлорид. Барвники цієї групи мають відтінки від жовтого до фіолетового. Ациламіноантрахінони здатні фарбувати волокна при низьких температурах і можуть використовуватись для фарбування вовни.

Практичне значення знаходять ациламіноантрахінони, що містять не менше двох ациламіногруп, оскільки при цьому зростає спорідненість до целюлозних волокон за рахунок утворення з ними водневих зв'язків.

Прикладом може бути **Індатрен жовтий БЧ**, який одержують ацилюванням 1,5-діаміноантрахінону бензоїлхлоридом у середовищі поліхлоридів бензолу:



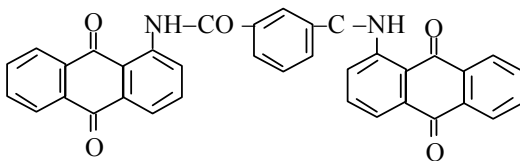
Введення ацильного залишку в молекулу антрахінону приводить до підвищення кольору внаслідок ослаблення електронодонорних властивостей аміногрупи. При цьому 1-заміщені барвники забарвлені глибше, ніж 2-заміщені; 1,4-заміщені забарвлені глибше, ніж 1,5-заміщені (табл. 8.3):

Таблиця 8.3

Сполука	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Колір
1-Аміноантрахінон	480	Червоний
1-Бензоїламіноантрахінон	435	Жовтий
1,5-Діаміноантрахінон	490	Червоний
1,5-Дибензоїламіноантрахінон	445	Жовтий
1,4-Діаміноантрахінон	580	Фіолетовий
1,4-Дибензоїламіноантрахінон	498	Червоний

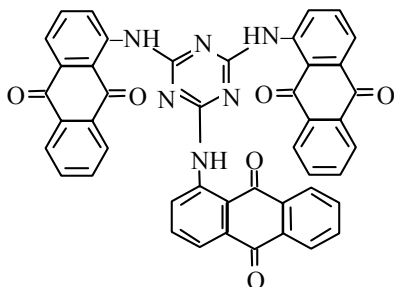
У молекулі барвника не повинна порушуватись площинна будова.

Ацилюванням 1-аміноантрахінону дихлорангідридом ізофталевої кислоти одержують **Кубовий жовтий 23Х**:



Ациламіноантрахінони мають недостатню світлостійкість (4...5 балів) і прискорюють фотохімічне руйнування целюлозного волокна.

Конденсацією 1-аміноантрахінону з ціанурхлоридом одержують **Кубовий жовтий 2ЧХ**, який не прискорює руйнування волокна під дією світла:

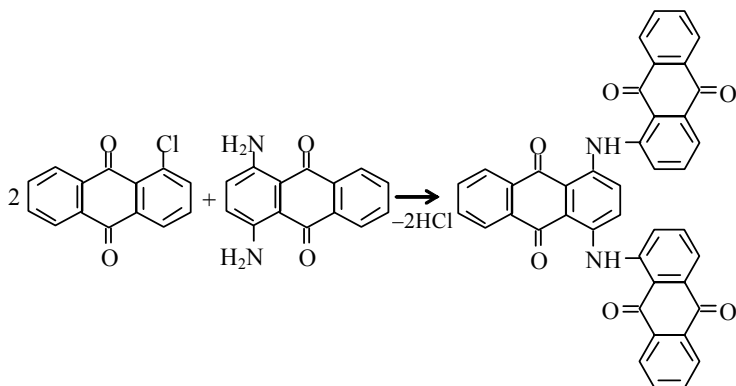


Цей барвник має дещо вищу світлостійкість і більш стійкий до прання та хлору. Він фарбує целюлозні і білкові волокна.

8.2.2. Антрахіноніміни (антріміди)

Антріміди утворюються з двох або більше антрахінонових ядер, зв'язаних між собою іміногрупою. За числом зв'язаних залишків антрахінону розрізняють ди-, три- і тетраантріміди.

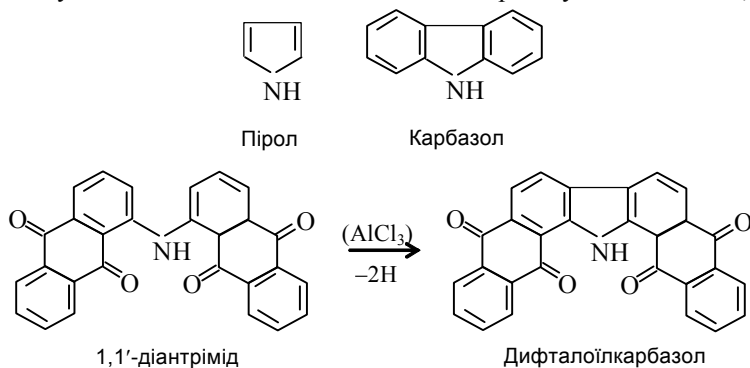
Колір антрімідів залежить від того, якими положеннями зв'язані залишки антрахінону в молекулі барвника. Якщо вони зв'язані іміногрупою в положенні 1,1', то барвники забарвлені глибше, ніж коли зв'язані в положенні 2,2'. Антріміди переважно забарвлені в оранжеві, червоні і бордові кольори.



Антріміди одержують конденсацією хлорантрахінонів з аміноантрахінонами. Наприклад, конденсацією 1,4-діаміноантрахінону з 1-хлорантрахіноном одержують триантрімід, який використовують для синтезу **Кубового коричневого СЧ**.

Антріміди нерозчинні в воді. Продукти їх відновлення розчиняються в лугах з утворенням натрієвих солей. Вони мають спорідненість до целюлозного волокна. Забарвлення мають високу світлостійкість та стійкість до різних дій, але недостатню яскравість і не мають переваг над кубовими барвниками інших класів таких самих кольорів. Тому антраміди не знаходять практичного застосування як кубові барвники. Їх використовують для синтезу більш складних кубових барвників – карбазольованих антримідів (фталолкарбазолів).

Антрахінонкарбазоли (дифталолкарбазоли). Ці барвники можна розглядати як продукти конденсації карбазолу з двома молекулами фталевого ангідриду або як “карбазольовані антриміди”, оскільки їх одержують з антримідів (1,1'-діантрахіноніламінів) замиканням гетероциклу шляхом відщеплення двох атомів гідрогену в положенні 2,2':



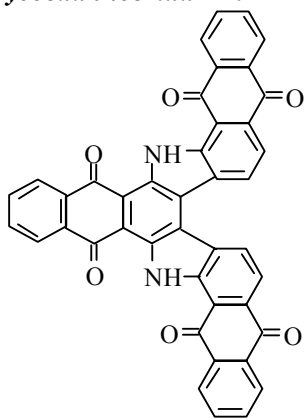
Загальний метод одержання барвників цієї групи полягає в циклізації 1,1'-діантримідів до дифталолкарбазолів у концентрованій сульфатній кислоті, або в піридині, в присутності безводного алюміній хлориду, або в процесі лужного плавлення. Краще всього процес проходить у концентрованій сульфатній кислоті.

При утворенні гетероциклу – піролу між залишками антрахінону, молекула барвника стає чітко компланарною, що приводить до зростання спорідненості до волокна, оскільки зникає можливість вільного повертання антрахінонових ядер відносно NH групи.

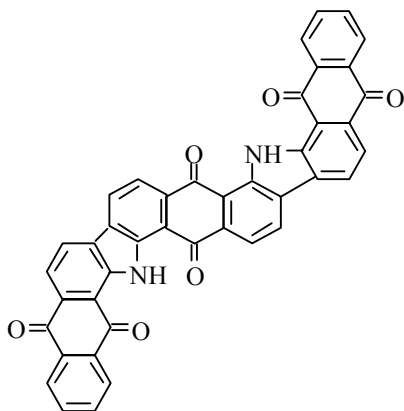
Дифталолкарбазоли забарвлюють волокна (з куба) при підвищеній температурі на відміну від діантримідів, які не потребують високої температури при фарбуванні. Куби дифталолкарбазолів забарвлені в коричневий колір. Барвники мають досить високу стійкість до

світла, прання, хлору, мають добру вирівнюючу здатність, добре поглинаються з куба і не ослабляють волокна. Однаке всі вони дають неяскові, “тупі” відтінки.

Колір антрахінонкарбазолів залежить від положення іміногруп (ЕД замісника) в антрахіноновому ядрі. Барвники, що містять іміногрупи в положенні 1,4, забарвлені глибше, ніж барвники з іміногрупою в положенні 1,5. Прикладом можуть бути **Кубовий коричневий СЧ** і **Кубовий жовтий 4Ч**:

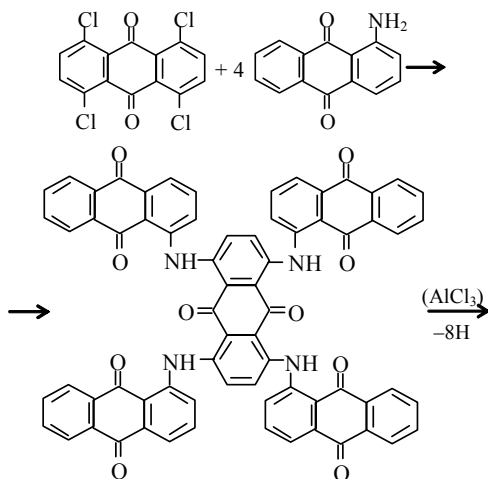


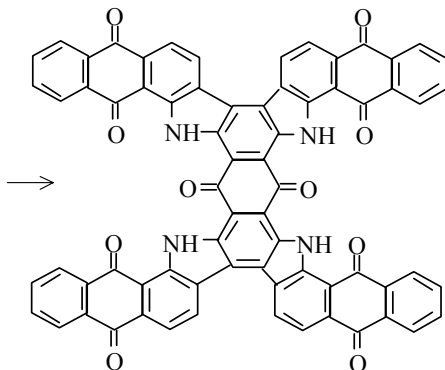
Кубовий коричневий СЧ



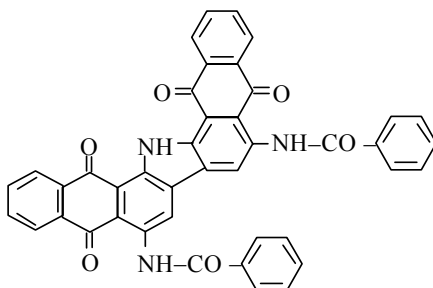
Кубовий жовтий 4Ч

Конденсацією 1,4,5,8-тетрахлорантрахінону з чотирма молями 1-аміноантрахінону, при наступному замиканні пірольних кілець, одержується кубовий барвник **Індантрен хаки 2Б**:





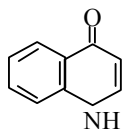
Більш стійкими до дії світла, хлору, поту і прання є барвники, що містять ациламідні групи. При цьому стійкість забарвлень зростає при накопиченні ациламідних груп у молекулах антрахінону. Для синтезу таких барвників використовують ацильовані антриміди, які піддають карбазолованню взаємодією з сульфатною кислотою. Наприклад, **Кубовий оливковий Ч** одержують карбазолованням антриміду, одержаного конденсацією 1-аміно-4-бензоїламіноантрахінону з 1-хлор-4-бензоїламіноантрахіноном:



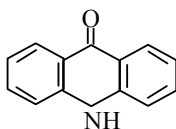
Фталоїлкарбазолові барвники, що містять ациламідні групи, при фарбуванні з сильнолужного “кубу” при високій температурі гідролізуються за ациламідною групою, що приводить до зміни кольору барвника і зниження спорідненості його до волокна.

8.2.3. Антрахінонпіридинові (фталоїлакридинові) барвники

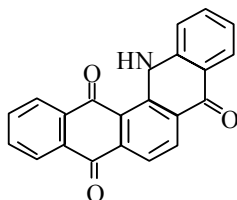
Барвники цієї групи можна розглядати як продукти приєднання бензпіридоу до антрахінону або як продукти приєднання фталевої кислоти до дибензпіридоу (акридоу), звідки і походять дві назви барвників.



Бензпіридон



Дибензпіридон
(акридон)



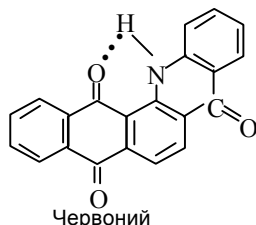
Бензантрахінонпіридон
(фталолакридон)

Іміногрупа піридонового кільця, зв'язана з антрахіноновим ядром у положенні 1, сприяє утворенню водневого зв'язку з карбонільною групою антрахінону, що посилює стійкість барвника.

Колір антрахінонпіридонових барвників істотно не відрізняється від кольору відповідних ариламиноантрахінонів, наприклад:



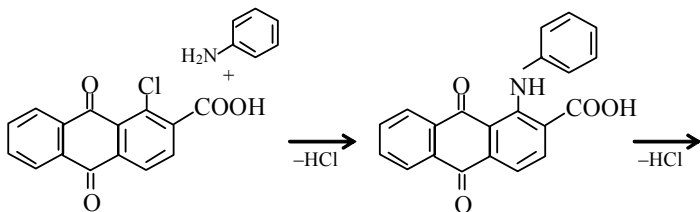
Червоний

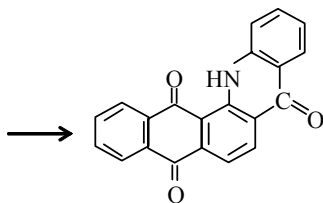


Червоний

Введення в молекулу антрахінону бензпіридонового кільця з атомами нітрогену та кисню приводить до збільшення розмірів молекули зі збереженням її площинності і посилення спорідненості лейкосполуки до целюлозних волокон.

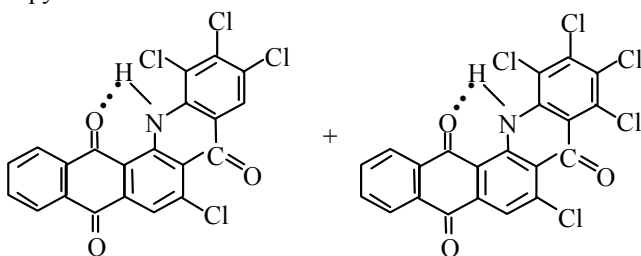
Загальний метод одержання антрахінонакридону та його похідних полягає в конденсації 1-хлорантрахінон-2-карбонової кислоти з ароматичним аміном або 1-аміноантрахінону з ароматичною карбоновою кислотою, з наступним замиканням акридонового кільця в продукті конденсації:





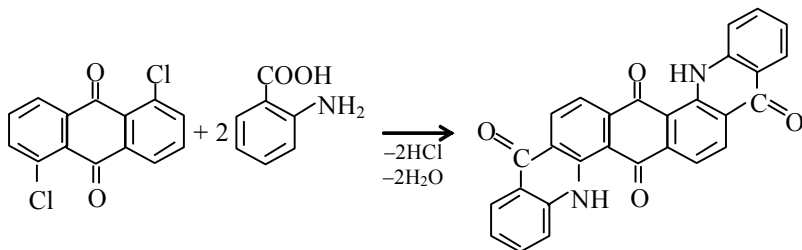
2,1-антрахінонакридон

Для посилення спорідненості і надання здатності забарвлювати волокна методом кубового фарбування в молекули антрахінонакридону вводять атоми галогенів, ациламіногрупи і т.п. Наприклад, барвник **Кубовий яскраво-рожевий С** є сумішшю двох сполук, що містять атоми хлору:



Кубовий яскраво-рожевий С використовується як світлостійкий барвник для фарбування бавовни, віскозного волокна і льону.

Наявність двох бензпіридонових ядер у сполучі робить її типовим кубовим барвником. Прикладом таких барвників є **Кубовий фіолетовий С**, який одержують конденсацією 1,5-дихлорантрахінону з двома молями антраїлової кислоти:

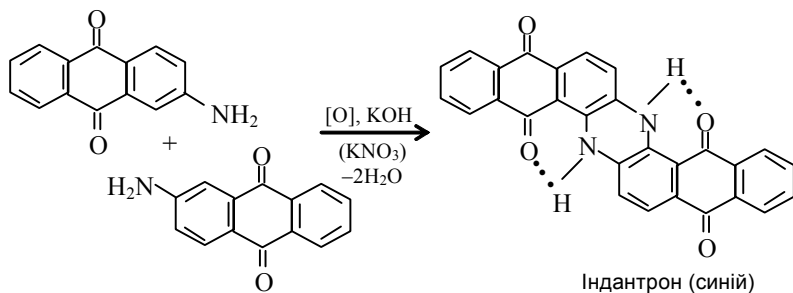


Барвник використовується для фарбування бавовни, льону, віскозного волокна. Він дає світлостійкі, стійкі до прання і хлору забарвлення.

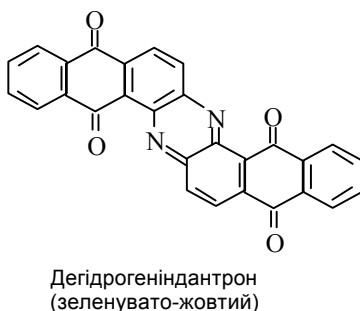
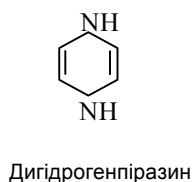
8.2.4. Антрахінондигідрогеназинові (індантронові) барвники

Антрахінондигідрогеназинові барвники містять два антрахінонових ядра, зв'язаних ядром дигідрогенпіразину. Барвники цього типу можна розглядати як 1,2-діаміноантрахінон арильований залишком антрахінону.

Перший кубовий антрахіноновий барвник **Індантрон синій РС** (індантрон) був одержаний К. Боном у 1901 р. сплавленням 2-аміноантрахінону з калій гідроксидом при 200...250 °С у присутності калій нітрату як окиснювача:



В індантроні немає єдиної хромоформної системи, оскільки іміногрупи дигідрогенпіразину розривають систему спряження між ядрами антрахінону. Утворення спряження між ядрами антрахінону, наприклад, при окисненні індантрону в дегідрогеніндантрон, призводить до різкої зміни кольору.

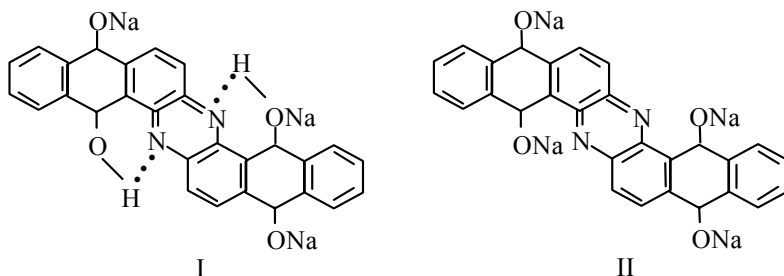


Індантрон одержують також з 1-аміноантрахінону в присутності натрій нітрату і безводного натрій ацетату. Випускають його як **Кубовий синій О** для фарбування целюлозних волокон. Його лейко-

сполуки мають спорідненість до волокна. Барвник дає світлостійкі забарвлення, стійкі до прання, але малостійкі до хлору і тертя. Висока світлостійкість зумовлена утворенням водневих зв'язків між гідроге- ном іміногрупи та оксигеном карбонільної групи.

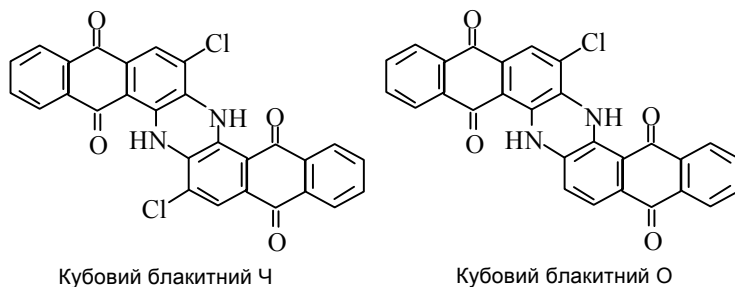
Індантрон **Пігмент синій антрахіноновий** використовується для фарбування пластмас і гуми, віскози в масі та для пігментного ви- бивання.

При відновленні **Кубового синього О** натрій дитіонітом у луж- ному середовищі утворюється “куб” – динатрієва сіль лейкосполуки (I) темно-синього кольору. При більш глибокому відновленні, наприклад, цинковим пилом у лужному середовищі, утворюється тетранатрієва сіль (II), розчин якої (“куб”) має коричневий колір:



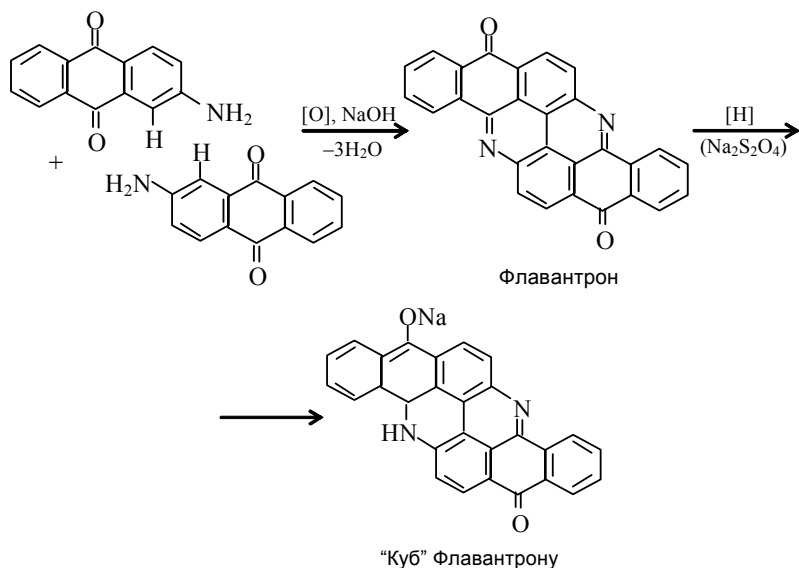
Тільки сполуки типу (I) утворюють “куб”, з якого успішно можна вести фарбування. З коричневої сполуки типу (II) задовільні викраски не одержуються.

Введення хлору в молекулу **Кубового синього О** дає можли- вість одержати блакитні кубові барвники, більш стійкі до дії хлору і з вищою спорідненістю до волокна. Прикладами можуть бути **Кубовий блакитний Ч** і **Кубовий блакитний О**:



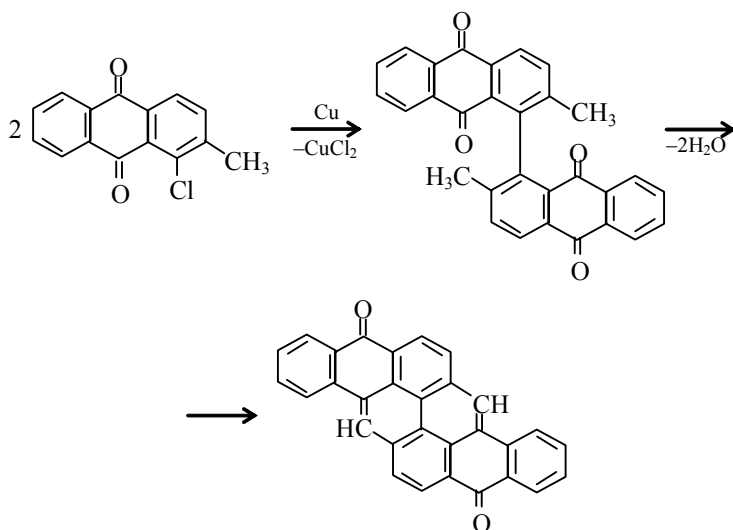
Галогенпохідні одержують або прямим галогенуванням **Кубового синього О** або при синтезі барвника виходять з галогенпохідних сполук 2-аміноантрахінону. Ці барвники фарбують бавовну і віскозу. Забарвлення стійкі до світла і прання, а за стійкістю до хлору переважають **Кубовий синій О**.

Лужним плавленням 2-аміноантрахінону при температурі, вищій 270 °С, одержують **Флавантрон**. При відновленні його дитіонітом утворюється лейкосполука, яка в лужному середовищі дає “куб” синього кольору. При цьому **Флавантрон** відновлюється до дигідрофлавантрон (натрієвої солі), що містить тільки один гідроксил:



Флавантрон втратив своє значення як кубовий барвник для бавовняного волокна, оскільки він ослаблює забарвлену тканину при дії світла. Однак він широко використовується як жовтий пігмент, який має виключно високу світло-, міграційну і термостійкість, для забарвлення пластмас та в лакофарбувальних покриттях і т.д.

Близький за будовою до **Флавантрон**, але без вмісту нітрогену барвник **Пірантрон**, який утворюється при обробці 1-хлор-2-метилантрахінону порошком купруму з наступною дегідратацією диметилдіантрахінонілу:



При галогенуванні **Пірантрон** відбувається поглиблення кольору. Практичне значення знаходять дибромпірантрон, який випускається під назвою **Індантреновий оранжевий РРТ**, і трибромпірантрон під назвою **Індантрен оранжевий 4Р**.

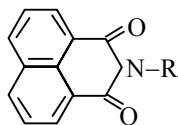
Як сам пірантрон, так і його бромпохідні дають чисті світло-стійкі забарвлення, стійкі до ряду дій. Однак всі вони з часом ослаблюють забарвлене волокно.

8.3. Перинонові барвники

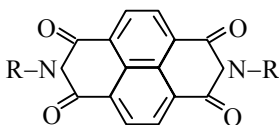
Перинонові барвники – це продукти взаємодії ангідридів ароматичних *пері*-дикарбонових кислот з ароматичними *моно*- і діамінами (*орто*- і *пері*-). Вони діляться на дві групи: *пері*-дикарбоїмідні та ароїленімідазоліві.

8.3.1. *пері*-Дикарбоїмідні барвники

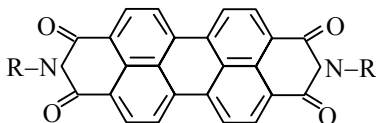
Барвники є похідними ароматичних *пері*-дикарбонових кислот: нафталіндикарбонової, нафталін- і перілететракарбонової. Хромофорна система барвників складається з двох і більше конденсованих ароматичних ядер, зв'язаних з однією або двома *пері*-карбоїмідними групами:



N-заміщений
нафталімід

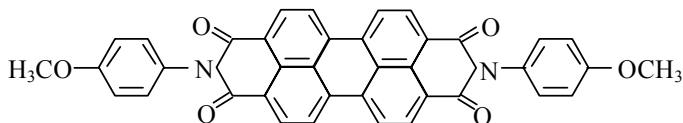


N, N'- дизаміщений діїмід
нафталін-1,4,5,8-тетракарбонової
кислоти



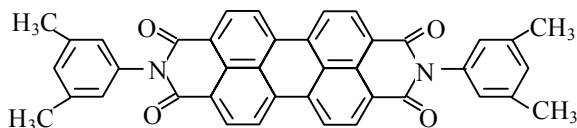
N, N - дизаміщений діїмід
перілен-3,4,9,10-тетракарбонової
кислоти

Барвники – похідні нафталінди- і тетракарбонової кислот не мають спорідненості до волокна та як кубові барвники не використовуються. Барвники – похідні перілентетракарбонової кислоти використовуються як кубові барвники. Наприклад, **Індантреновий яскраво-червоний Р**, який одержують з діангідриду перілентетракарбонової кислоти і *n*-аніцидину:



Забарвлення мають високу стійкість до мокрих обробок, хлору і світла.

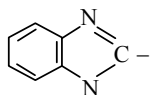
При взаємодії перілентетракарбонової кислоти з 1-аміно-3,5-диметилбензолом утворюється червоного кольору діарилімід, який використовується в лакофарбувальній і поліграфічній промисловості, а також для фарбування пластмас:



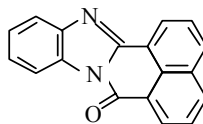
Пігмент червоний

8.3.2. Ароїленімідазолові барвники

Хромофорна система таких барвників містить імідазолове кільце, конденсоване з ароматичним ядром і *пері*-ароїленовим залишком:



Бензімідазол

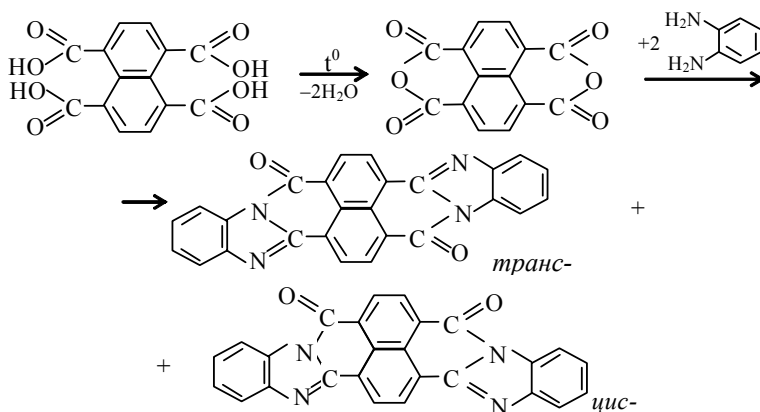


1,2-(нафтоїлен-1',8')-4,5-бензімідазол

Імідазолове кільце спряжене як з бензольним, так і з нафталіновим залишком, утворюючи єдину спряжену систему. Введення в таку спряжену систему ЕД замісників впливає на колір сполуки.

Нафтоїленбіс (бензімідазоли) одержують при взаємодії нафталінтетракарбонової кислоти з ароматичними *о*-діамінами.

Так, **Кубовий яскраво-червоний 2Ж** одержують конденсацією нафталінтетракарбонової кислоти з *о*-фенілендіаміном у “льодяній” оцтовій кислоті:



У результаті реакції утворюється суміш двох ізомерів (*цис*- і *транс*-). Ці ізомери вдалось розділити. При обробці **Кубового яскраво-червоного 2Ж** спиртовим розчином калій гідроксиду *транс*-ізомер переходить у розчин, з якого його виділяють і випускають як **Кубовий яскраво-оранжевий**. Це самий яскравий з оранжевих кубових барвників. Нерозчинний у спирті *цис*-ізомер випускається як **Кубовий бордо**.

Обидва барвники фарбують целюлозні волокна. Забарвлення відрізняються високою світлостійкістю, стійкістю до хлору і помірною стійкістю до прання.

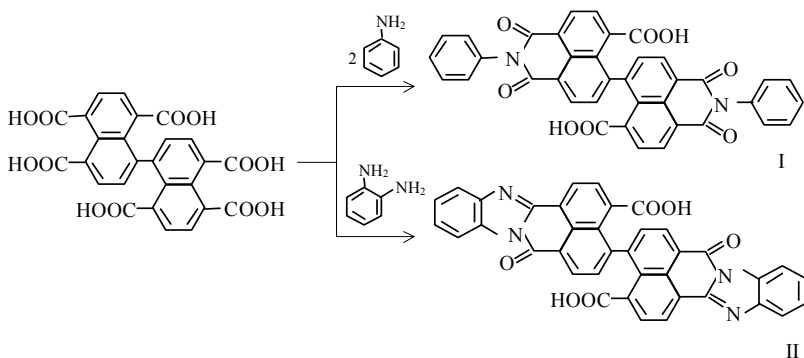
Ці барвники використовуються як пігменти в поліграфії, лакофарбувальній промисловості і для фарбування полімерів.

При введенні ЕД замісників у бензімідазоловий залишок або при заміні його на нафтімідазоловий залишок колір барвників значно поглиблюється. Таким чином, можна одержати барвники фіолетового, коричневого та інших кольорів.

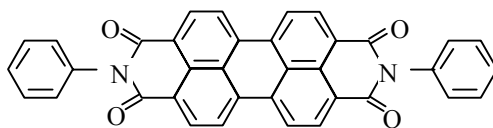
У синтезі ароїленімідазолових барвників можуть бути використані інші *пері*-тетракарбонові кислоти, наприклад, перілентетракарбонова кислота.

8.3.3. Кубогени

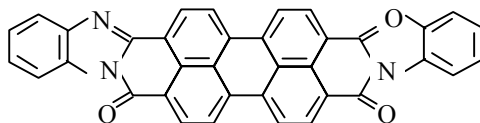
Кубогенами називають сполуки, з яких одержують перинонові барвники (пігменти) безпосередньо на волокні. Для цього можуть бути використані *пері*-дикарбонові і *пері*-тетракарбонові кислоти та ароматичні *орто*- і *пері*-діаміни. Барвники одержують шляхом нанесення на тканину натрієвої або амонійної солі кислоти, діаміну і амоній хлориду. Подальшу термообробку при 130...140 °С проводять 2...3 хв. Підбором кубогенів одержують різні кольори. Як кубогени можна використовувати продукти взаємодії 1,1'-бінафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбонової кислоти або її ангідриду з первинними амінами або діамінами:



Тканину обробляють кубогенами (I або II) у лужному середовищі в присутності відновника (натрій дитіоніту) при 80...85 °С, а потім окиснюють. На тканині утворюються відповідно яскраво-червоний *пері*-карбоїмідний або синій ароїленімідазоловий барвники – похідні перілентетракарбонової кислоти:



Яскраво-червоний



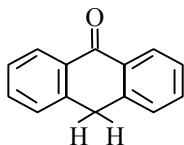
Синій

Барвники характеризуються високою стійкістю до всіх видів обробок.

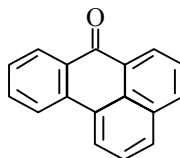
8.4. Поліциклохінонові (антронові) барвники

Хромофорна система поліциклохінонових барвників відрізняється від незабарвлених ароматичних поліциклічних сполук наявністю двох ЕА замісників у вигляді карбонільних груп, що входять у загальну систему спряження. Останні здатні відновлюватись дитіонітом до лейкосполук, які мають спорідненість до волокна. Відновлення відбувається з сильнолужного “куба”, а тому ними можна фарбувати тільки целюлозні волокна.

Практичний інтерес представляють похідні антрону і бензатрону:



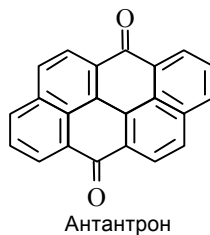
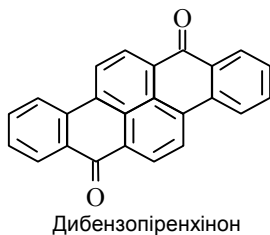
Антрапон



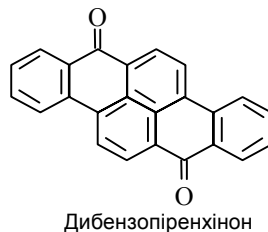
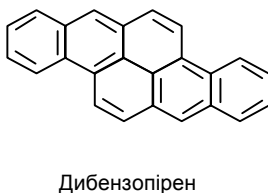
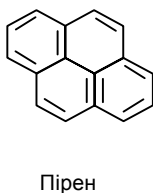
Бензантрапон

8.4.1. Похідні антрону

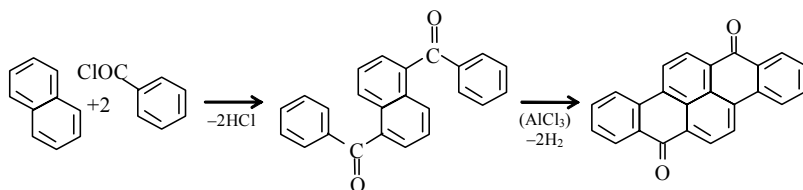
Барвники цієї групи можна розглядати як продукти конденсації двох молекул антрону, в результаті чого утворюються дибензопіренхінон і антантрапон:



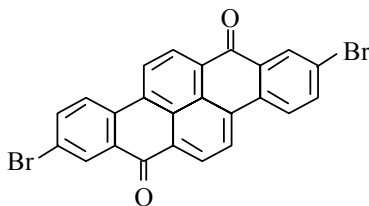
В основі будови дибензопіренхінону лежить пірен, конденсований з двома бензовими ядрами після наступного окиснення:



Дибензопіренхінон одержують з нафталіну і бензоїлхлориду при наявності алюміній хлориду з наступною циклізацією. Його випускають як **Кубовий золотисто-жовтий ЖХ**:

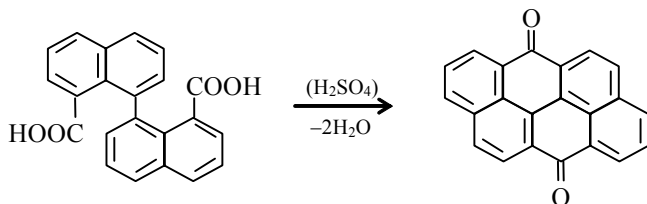


Для посилення спорідненості до целюлозних волокон його бромують і одержують червонуватого кольору дибромід, який випускається як **Кубовий золотисто-жовтий КХ**:

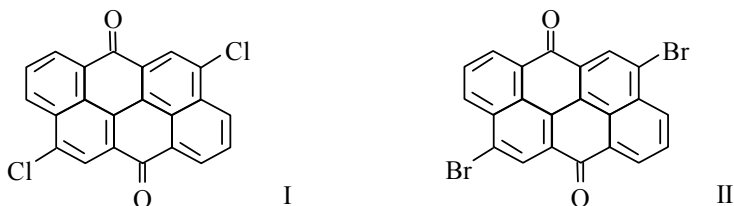


Обидва барвники використовуються для фарбування целюлозних волокон і вибивання на целюлозних волокнах та натуральному шовку. Забарвлення стійкі до мокрих обробок і тертя, але під дією світла дещо ослаблюють забарвлене волокно.

Антантрон одержують циклізацією 1,1'-бінафтилдикарбонової кислоти:



Лейкосполуки антантрону мають меншу спорідненість до волокна, ніж лейкосполуки дибензопіренхінону. Тому в молекулу вводять два атоми хлору або бромів і випускають як барвники – **Кубовий яскраво-оранжевий ЖХ** (I) і **Кубовий яскраво-оранжевий КХ** (II):



Барвники використовуються для фарбування і вибивання на лляних тканинах та для фарбування паперу. Забарвлення мають високу світлостійкість і стійкість до хлору та мокрих обробок.

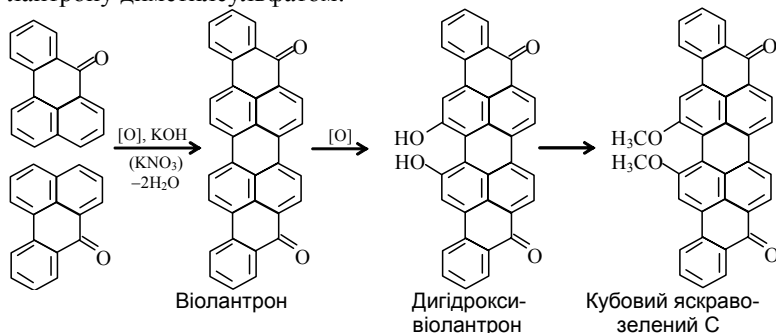
Кубовий яскраво-оранжевий КХ (Пігмент яскраво-оранжевий антрахіноновий Ч) використовується для фарбування пластмас і в поліграфічній промисловості.

8.4.2. Похідні бензантронну

Заміщені бензантронну одержують з похідних антрахінону (наприклад, з 2-метилантрахінону) або шляхом введення замісників безпосередньо в бензантрон.

При лужному плавленні бензантронну при наявності окиснювачів утворюється дибензантрон (віолантрон), відомий як барвник **Кубовий темно-синій О**. Він забарвлює целюлозні волокна в фіолетовий колір. Забарвлення стійкі до всіх видів обробок.

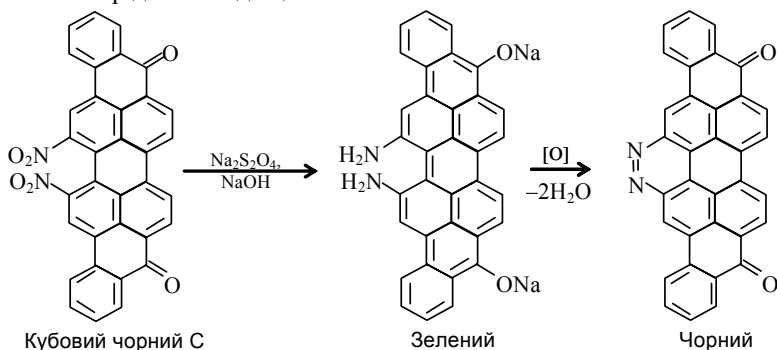
З похідних віолантрону найбільш важливим є диметоксивіолантрон, який одержують окисненням віолантрону марганець діоксидом у сульфатній кислоті з наступним метилюванням дигідроксивіолантрону диметилсульфатом:



Кубовий яскраво-зелений С дає на бавовняному волокні забарвлення чистого синювато-зеленого кольору, які мають високу стійкість до світла, прання, хлору і кислот, окиснювачів та відновників. Крім того, він використовується для фарбування натурального шовку, а також полістиролу, амінопластів і гуми.

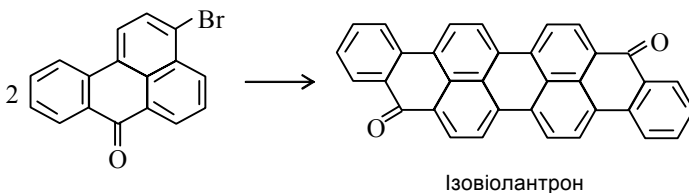
Поглиблення кольору і підвищення яскравості досягаються бромованням диметоксивіолантрону. Бромований продукт випускається як **Кубовий яскраво-зелений Ж** і є найбільш яскравим серед стійких зелених кубових барвників. Використовується для фарбування целюлозних волокон і віскози в масі.

Нітруванням **Кубового темно-синього О** одержують динітропохідне. При його відновленні до лейкосполуки відновлюються карбонільні і нітрогрупи з утворенням лейкосполуки діамінодибензантрон, яка має спорідненість до целюлозного волокна.



При окисненні лейкосполуки на тканині спочатку утворюється діамінодибензантрон зеленого кольору, потім окиснюються аміногрупи та утворюється барвник глибоко-чорного кольору. Зупинити процес окиснення на стадії утворення продукту зеленого кольору неможливо. Динітродибензантрон, як барвник, випускають під назвою **Кубовий чорний С**.

При обробці бромбензантрону натрій полісульфідом одержують дибензантронілсульфід, при лужному плавленні якого утворюється ізовіолантрон:



Ізовіолантрон має тьмяний червонувато-фіолетовий колір. Його лейкосполуки мають недостатню спорідненість до волокон, тому його хлорують до дихлорпохідного, яке випускається як **Кубовий яскраво-фіолетовий Ч**. Барвник використовується для фарбування бавовняних тканин, шовку, віскозного волокна і характеризується високою стійкістю.

8.4.3. Кубозолі

Кубові барвники містять всю кольорову гаму, окрім яскраво-червоних кольорів. Переважно забарвлення характеризуються високою стійкістю до всіх видів обробок і високою світлостійкістю, використовуються в текстильній промисловості. Однак вони мають ряд недоліків, пов'язаних з їх застосуванням. Перш за все, значна кількість кубових барвників важко відновлюється до лейкосполук. Відновлення відбувається в лужному середовищі, що виключає використання більшої частини барвників для фарбування білкових волокон.

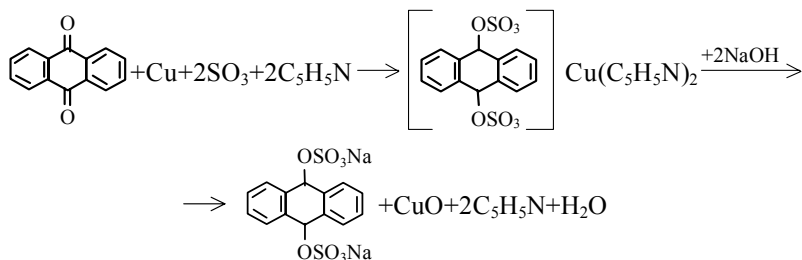
Під час фарбування барвник закріплюється на найбільш доступних ділянках поверхні волокна, погано перерозподіляється, важко проникає в глибину волокна і погано профарбовує щільні тканини. Тому кубові барвники перетворюють у такі сполуки, при фарбуванні якими усуваються ці перераховані недоліки. Такими сполуками є кубозолі.

Кубозолями називаються розчинні в воді натрієві солі сульфатно-кислих естерів лейкосполук з загальною формулою ROSO_3Na . Вони стійкі на повітрі, не розщепляються в нейтральних, слабкокислих і сла-

болужних розчинах, розчиняються в воді і забарвлюють целюлозні волокна з нейтральної або слаболужної ванни, а білкові волокна – з кислоти.

Спорідненість до волокна в кубозолів менша ніж у відповідних лейкосполук, тому утворені ними забарвлення є більш рівними і стійкими до тертя, ніж при фарбуванні лейкосполуками.

Кращим способом одержання кубозолів є одночасне відновлення і сульфатація кубових барвників під дією порошкоподібних металів (феруму, купруму, цинку) і продукту приєднання сульфурдіоксиду до піридину. Проміжним продуктом при утворенні сульфатнокислих естерів є не лейкосполука, а комплекс кубового барвника з металом і етерифікуючим агентом. Одержання кубозолів можна показати на схемі:



Спосіб одержання кубозолів безпосереднім сульфатуванням лейкосполук кубових барвників хлорсульфоновою кислотою, виявився нерациональним: лейкосполуки важко виділити в твердому стані і стабільність їх невелика.

Після фарбування кубозолі піддають гідролізу на волокні в слабокислому середовищі в присутності слабких окиснювачів. Сульфатнокислий естер при цьому омилюється, а утворена лейкосполука окиснюється до барвника, який закріплюється на волокні. Окиснювачем використовується натрій нітрит або ферум хлорид(III).

У назві кубозолу слово “кубозоль” замінює слово “кубовий” у назві вихідного барвника, наприклад, **Кубозоль золотисто-жовтий ЖХ** – похідне **Кубового золотисто-жовтого ЖХ**.

Використання кубозолів спрощує процес фарбування кубовими барвниками, оскільки при цьому виключається необхідність дії на волокно сильнолужними розчинами, що дозволяє крім целюлозних волокон фарбувати вовну і шовк та забезпечує одержання рівних забарвлень, краще профарбовує матеріал по всій товщині. Однак кубозолі дорожчі і дають забарвлення з дещо нижчою світлостійкістю порівняно з кубовими барвниками.

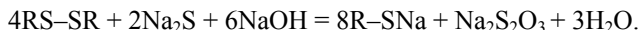
9. СІРЧИСТІ БАРВНИКИ

Сірчистими барвниками називають продукти, які утворюються при взаємодії ароматичних сполук певної будови з сульфуром, натрій сульфідом і натрій полісульфідами при підвищеній температурі.

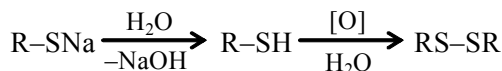
Сірчисті барвники є аморфними порошками, нерозчинними в воді, кислотах і більшості лугів. При обробці сірчистих барвників водним розчином натрій сульфіду вони відновлюються до лейкосполук, натрієві солі яких розчинні в воді, мають спорідненість до целюлозних волокон і легко поглинаються ними. При окисненні киснем повітря лейкосполука перетворюється в вихідний сірчистий барвник.

Сірчистими барвниками забарвлюють тільки целюлозні волокна, оскільки білкові волокна в цьому середовищі значно ослаблюються. Отже, процес фарбування сірчистими барвниками, як і кубовими, складається з трьох стадій: 1) приготування розчинної форми барвника – лейкосполуки, 2) фарбування волокна, 3) окиснення лейкосполуки в барвник.

Як правило, сірчисті барвники розчиняють у присутності натрій гідроксиду. Утворення натрієвої солі лейкосполуки сірчистого барвника можна записати рівнянням, якщо зобразити формулу сірчистого барвника в загальному вигляді, як $R-S-S-R$:



Натрієва сіль легко гідролізується, а меркаптогрупа відтак окиснюється киснем повітря і одержується вихідний барвник:



Сірчисті барвники дають забарвлення достатньо стійкі до тертя, мокрих обробок, дії світла, але яскравістю і чистотою кольору вони поступаються перед забарвленнями інших класів барвників.

За будовою сірчисті барвники можна розділити на три групи: тіазолові, тіазинові і діазинові.

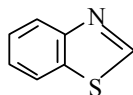
Встановлено також, що в молекулах сірчистих барвників можуть бути меркапто- ($-SH$), тіо- ($-S-$), дитіо- ($-S-S-$), політіо- ($-S_n-$), сульфініл- ($-SO-$) і деякі інші групи, що містять сульфур.

9.1. Тіазолові барвники

Тіазолові барвники містять п'ятичленний гетероцикл тіазолу, який характеризується поглинанням в ультрафіолетовій області спектра. Конденсація його з різними ароматичними ядрами (бензольними, антрахіноновими і т.п.) приводить до зміщення смуги поглинання в довгохвилову область спектра. Отже, хромофорна система барвників складається з тіазолового ядра і конденсованого з ним ароматичного ядра:



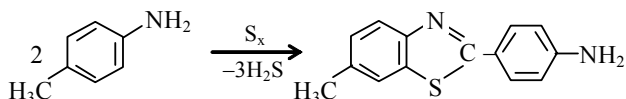
Тіазол



Бензтіазол

Наявність у молекулі сполуки тіазолового ядра зумовлює спорідненість її до целюлозних волокон за рахунок утворення гетероатомами водневих зв'язків.

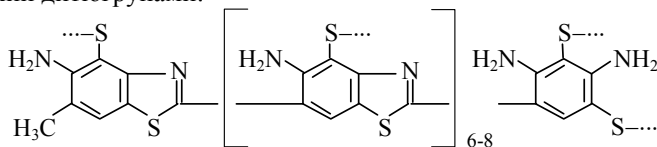
Тіазолові барвники одержують сульфуванням ароматичних вуглеводнів, здатних утворювати ядро тіазолу при високій температурі (сульфування методом запікання, або сухого сульфурного плаву). Так, наприклад, з *n*-толуїдину одержують 6-метил-2-(4'-амінофеніл) бензтіазол:



При тривалому нагріванні утворюється сполука з кількома тіазоловими кільцями і меркапильними групами. При окисненні меркапильних груп повітрям молекули зв'язуються між собою дитіо- або сульфінільними групами. Одержуються нерозчинні у воді забарвлені сполуки, які переходять у розчин при відновленні натрій сульфідом, тобто типові сірчисті барвники.

Сірчисті тіазолові барвники мають жовтий, оранжевий, жовто-коричневий і коричневий кольори.

Запіканням *m*-толуїлендіаміну з сульфуром одержують **Сірчистий оранжевий**, молекула якого містить 6-8 залишків бензтіазолу, зв'язаний дитіогрупами:

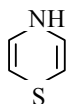


Барвник забарвлює целюлозні волокна в оранжевий колір. Забарвлення стійкі до мокрих обробок, але недостатньо світлостійкі.

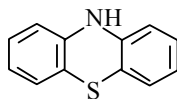
З інших тіазолових барвників варто відзначити **Сірчастий коричневий Ж**, який одержують з 2,4-динітроаніліну. За будовою він близький до **Сірчастого оранжевого**.

9.2. Тіазинові барвники

Тіазинові барвники є похідними дибензтіазину:

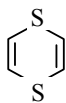


Тіазин



Дибензтіазин

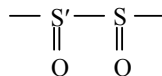
Барвники одержують сульфуванням хінонімінових барвників натрій полісульфідами, що мають склад від Na_2S_2 до Na_2S_6 . Реакцію проводять у водному (іноді спиртовому) розчині при 100...120 °С (сульфурне варіння). Цим методом одержують сірчасті барвники синього, блакитного, зеленого і чорного кольорів. Процес варіння проходить через стадії відновлення і наступного утворення меркаптопохідних, циклічних ядер тіазину і тіантрени, сульфоксидних і дисульфоксидних груп:



Тіантрени

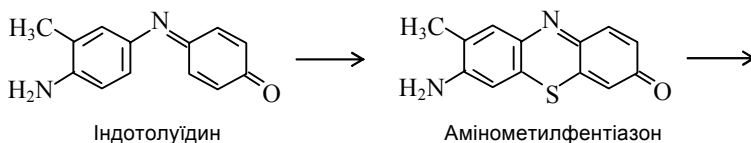


Сульфоксидна група



Дисульфоксидна група

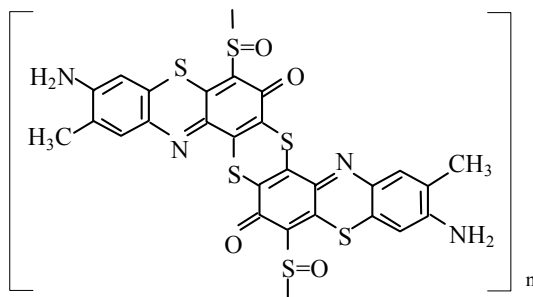
Наприклад, варінням індотолуїдину, синтезованого з *орто*-толуїдину і фенолу, з натрій полісульфідом складу $\text{Na}_2\text{S}_{4-8}$ у водному середовищі при 105...110 °С одержують **Сірчастий синій Ч**. Схематично цей процес можна представити так:





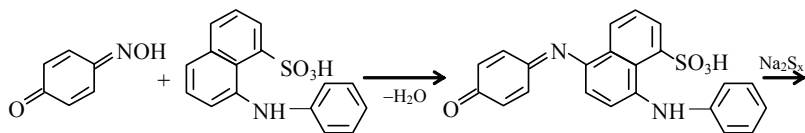
Через сульфінільні групи ($-\text{SO}-$) фрагменти зв'язуються між собою в молекулу барвника.

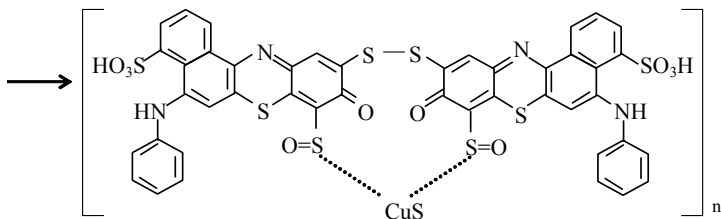
Будова **Сірчастого синього Ч** не в'ячена. Припускають, що залишки фентіазину можуть бути зв'язані ядром тіантрону, наприклад:



Сірчастий синій Ч забарвлює целюлозні волокна. Забарвлення стійкі до прання, але малостійкі до дії хлору.

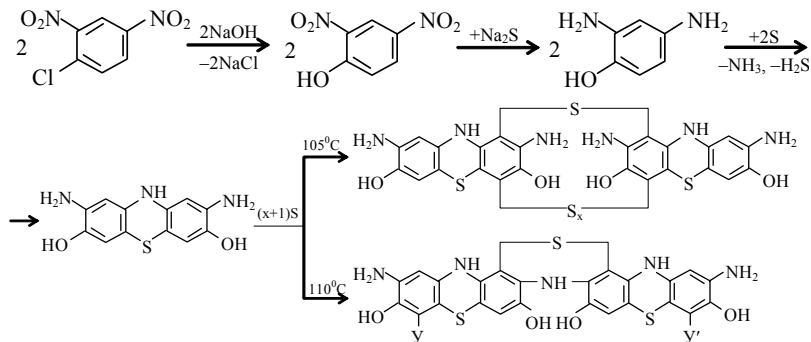
Чистий і яскравий барвник **Сірчастий яскраво-зелений Ж** одержують при варінні індоаніліну (з *n*-нітрозомітраниліну і феніл-перікислоти) з полісульфідом при 102...103 °C за наявності мідного купоросу:





Зелені барвники, одержані сульфуровуванням фталоціаніну купруму, мають неперевершену для сірчистих барвників міцність (стійкість до світла – 7 балів, до хлору – 4 бали). До таких барвників належить барвник **Сірчистий яскраво-зелений фталоціаніновий**.

Чорні барвники є одними з найважливіших груп сірчистих барвників. З них перше місце займає барвник **Сірчистий чорний**, який одержують з 2,4-динітрохлорбензолу при варінні його з натрій тетрасульфідом (Na_2S_4) і температурі $t = 110^\circ\text{C}$. Поширеність цього барвника пояснюється доступністю і дешевизною вихідної сировини та цінними колористичними властивостями:

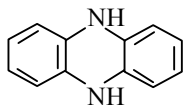


Тут $x = 2...7$; Y і Y' – сульфуромісткі групи, будову яких достеменно не встановлено.

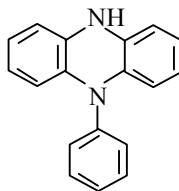
Тому не можна стверджувати, що приведена формула відображає структуру барвника, адже барвник може бути сумішшю різних сполук.

9.3. Діазинові барвники

Основою цієї групи барвників є дигідрофеназин і фенілдігідрофеназин, тобто сполуки, що містять два атоми нітрогену (діазини):

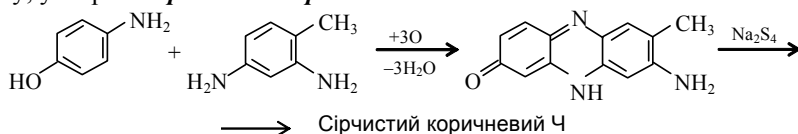


Дигідрогенфеназин



Фенілгідрогенфеназин

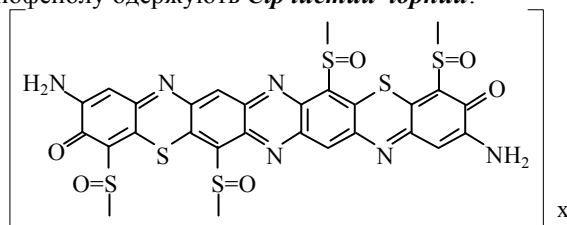
Заміщені діазини – барвники з основним характером, а при введенні сульфогруп барвники набувають кислотного характеру. Сульфуванням діазинових барвників методом варіння одержують сірчасті барвники. При сульфуванні характерна для діазинових барвників хромофорна система залишається незмінною, а їх молекули з'єднуються дитіозв'язками. Так, при окисненні еквімолярної суміші 4-амінофенолу з *m*-толуїлендіаміном, одержаний азин, при тривалому нагріванні з натрій тетрасульфідом (Na_2S_4) у присутності мідного купоросу, утворює **Сірчастий коричневий Ч**:



При більш тривалому нагріванні того ж азіну з полісульфідом, що містить більше сульфуру, утворюється барвник **Сірчастий бордо**.

Сірчасті барвники з фіолетовим відтінком можуть бути одержані сульфуванням азинових похідних при більш високих температурах або сульфуванням спеціально підібраних для цього напівпродуктів.

Сірчасті діазинові барвники чорного кольору одержують методом сульфурного варіння з 2,4-діамінофенолом. При цьому фрагмент молекули барвника може одночасно містити ядра діазину і тіазину, а окремі фрагменти зв'язуються між собою дитіо- і дисульфінільними групами. При розчиненні барвника в Na_2S ці групи відновлюються до меркаптогруп, а барвник переходить у лейкосполуку. Так, з 2,4-діамінофенолу одержують **Сірчастий чорний**:

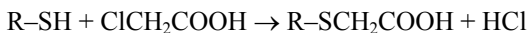


Сірчистий чорний – самий дешевий і поширений барвник. Фарбує целюлозне волокно в сірий і чорний кольори. Забарвлення стійкі до всіх видів обробок, окрім тертя і дії активного хлору. Але при зберіганні тканин, забарвлених **Сірчистим чорним**, вони ослаблюються під дією сульфатної або сульфітної кислот, які утворюються при окисненні барвника киснем повітря.

9.4. Тіозолі

Тіозолі – розчинні в воді похідні сірчистих барвників, які використовуються для фарбування віскози в масі. Забарвлення тіозолями дещо відрізняється від кольору барвників, з яких вони були одержані.

Для одержання тіозолів широко використовуються два способи. Перший спосіб полягає в обробці лейкосполук сірчистих барвників монохлороцтовою кислотою. При цьому в молекулі з'являється залишок тіогліколевої кислоти, який і надає розчинності барвнику в воді:



Таким чином одержують **Тіозоль синій Ч** (з **Сірчистого синього З**), **Тіозоль бордо** (з **Сірчистого бордо С**) та ін. За другим методом сірчисті барвники обробляють натрій бісульфатом або сульфітом. Утворюється бісульфітне похідне барвника. Цим способом одержують **Тіозоль чорний Бс**, **Тіозоль блакитний Бс** (з **Сірчистого чистоблакитного Ч**), **Тіозоль синій Бс** та ін.

Тіогліколеві похідні використовуються для фарбування віскози в масі, бісульфітні похідні – для фарбування віскозного штапелю і бавовняних тканин. Деякі марки тіозолів добре зарекомендували себе в вибиванні на бавовняних тканинах.

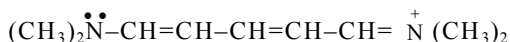
Забарвлення, одержані при фарбуванні тіозолями штучних волокон у масі, характеризуються високою стійкістю до всіх видів впливу.

10. ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ

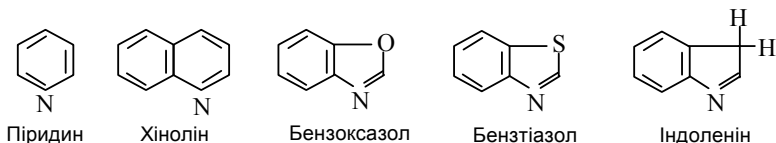
Поліметинові барвники характеризуються наявністю ланцюга спряжених подвійних зв'язків, який містить непарне число метинових ($-\text{CH}=\text{}$) груп, звідси і назва – поліметинові барвники, з ЕД і ЕА замісниками на кінцях. Один з кінцевих гетероатомів бере участь у системі спряження завдяки наявності в ньому вільної пари електронів (ЕД замісник), другий несе позитивний заряд (ЕА замісник).

Якщо цей заряд не компенсується всередині молекули, то такі поліметинові барвники відносяться до катіонних барвників.

Найпростішим представником поліметинових барвників є жовтий барвник, здатний забарвлювати целюлозні волокна з водного розчину після танінової протрави, який кольором нагадує аурамін:

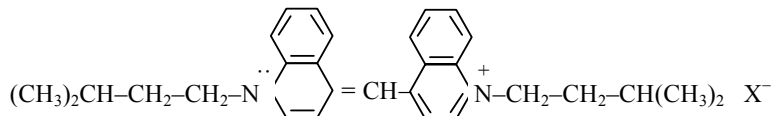


Практичне застосування знайшли барвники, що містять гетероцикли:



У більшості барвників цього класу частина поліметинового ланцюга і обидва гетероатоми входять до складу гетероциклів.

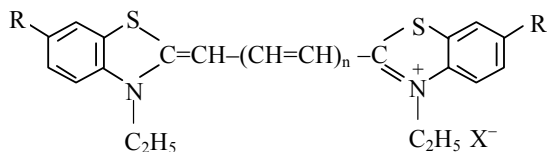
Це видно на прикладі першого барвника цього класу – ціаніну (звідси походить інша назва поліметинів – ціанінові барвники), у якого шість з семи метинових груп і кінцеві атоми нітрогену входять до складу гетероциклу (хіноліну):



Ці барвники відрізняються яскравими і чистими тонами. Колір поліметинових барвників залежить, головним чином, від довжини ланцюга спряження між ЕД і ЕА замісниками та від їх характеру. При збільшенні довжини спряженого ланцюга на одну ланку ($-\text{CH}=\text{CH}-$)

максимум поглинання зміщується в довгохвильову область спектра на 90...140 нм.

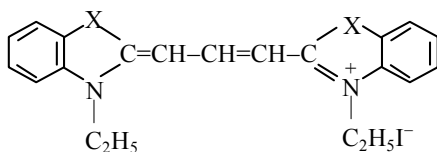
Вплив ланцюга спряжених подвійних зв'язків (табл. 10.1), а також ЕД і ЕА замісників добре прослідковується на прикладі барвників – похідних бензтіазолу:



Таблиця 10.1

n (R=H)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Колір	R (n+1)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
0	422	Жовтий	H	558
1	558	Пурпурний	OCH ₃	572
2	650	Блакитний	NH ₂	594
3	762	Зелений	N(C ₂ H ₅) ₂	618
4	890	Безбарвний (інфрачервона частина спектра)	NHCOCH ₃	577
5	990	Те саме	NO ₂	583

Вплив гетероатома X (табл. 10.2), що входить в цикл, на зміщення максимуму поглинання, видно на прикладі барвників типу:



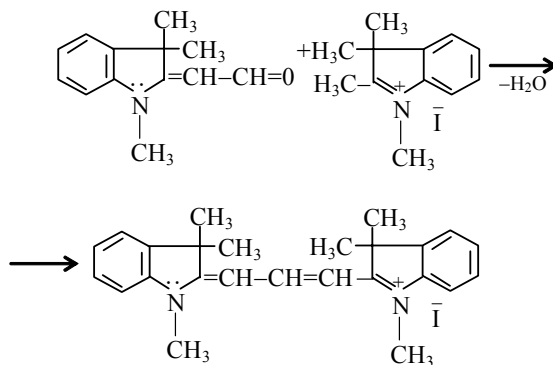
Таблиця 10.2

X	Назва гетероциклу	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
O	Бензоксазол	486
NC ₂ H ₅	N-Етилбензімідазол	496
S	Бензтіазол	558
Se	Бензселеназол	572
C(CH ₃) ₂	3,3-Диметиліндоленін	548
CH=CH	Хінолін	605

Для фарбування волокон найчастіше застосовуються індоленінові барвники. У синтезі цих барвників використовуються такі гетероциклічні напівпродукти:

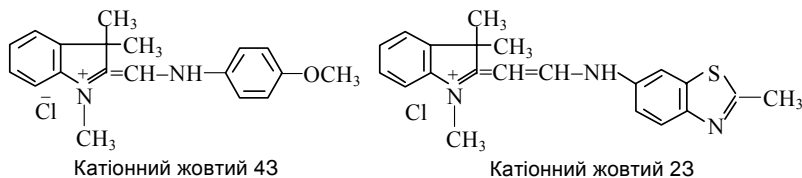


Одним з найбільш цікавих барвників цієї групи є **Астрофлорсин ФФ**, який одержують конденсацією індоленінальдегіду зі заміщеним індоленіном:

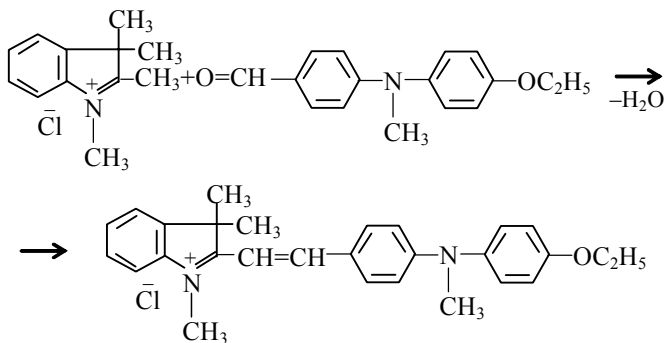


Астрофлорсин ФФ забарвлює бавовну після танінової про-
трави в рожевий колір, більш яскравий, ніж **Родамін Б**.

При конденсації індоленінальдегіду з *n*-анізидином одержують барвник **Катіонний жовтий 43**, а з 6-аміно-2-метилбензтіазолом – **Катіонний жовтий 23**:



При конденсації 1,2,3,3-тетраметиліндоленіну з 4-[N-метил-N(4'-етоксифеніл)аміно]бензальдегідом одержують **Катіонний червоно-фіолетовий**:

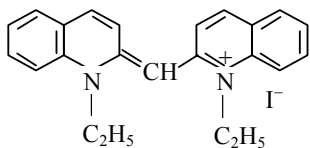


Солі на основі поліметинових барвників і фосфорномолібденової кислоти випускаються під назвою фаналеві лаки, наприклад, **Фаналь червоний Б супра** – на основі **Астрофлюксину ФФ**, **Фаналь фіолетовий ЗР супра** – на основі **Катіонного червоно-фіолетового**.

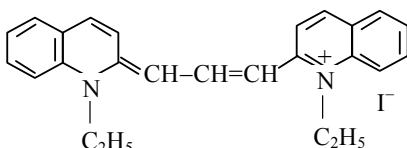
Поліметинові барвники є основними (катіонними) барвниками. Вони використовуються для фарбування поліакрилонітрильного волокна та інших волокон, модифікованих основними групами. Забарвлення, особливо на поліакрилонітрильному волокні, відрізняється яскравістю, чистотою кольору і високою світлостійкістю. На білкових і целюлозних (після танінгової протрави) волокнах світлостійкість низька, тому для фарбування цих волокон поліметинові барвники не використовуються.

Поліметинові барвники флуоресціюють при денному світлі і використовуються для виготовлення флуоресцентних фарб. Ними фарбують дорожні знаки, аеродромні розмітки і т.п. За яскравістю забарвлення вони в 1,5...2 рази перевищують органічні пігменти.

Поліметинові барвники знайшли широке застосування як сенсibilізатори в виробництві кінофотоматеріалів. Введення незначних кількостей (кілька міліграмів на 1 м^2 плівки) деяких поліметинових барвників робить її чутливою до світлових променів довгохвильової частини спектра, в тому числі і до інфрачервоних променів. Для покращення якості фотознімків у фотоемульсії разом з аргентум бромідом додають оптичні сенсibilізатори (наприклад, **Псевдоціанін** і **Пінаціанол**):

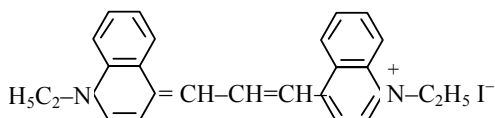


Псевдоціанін

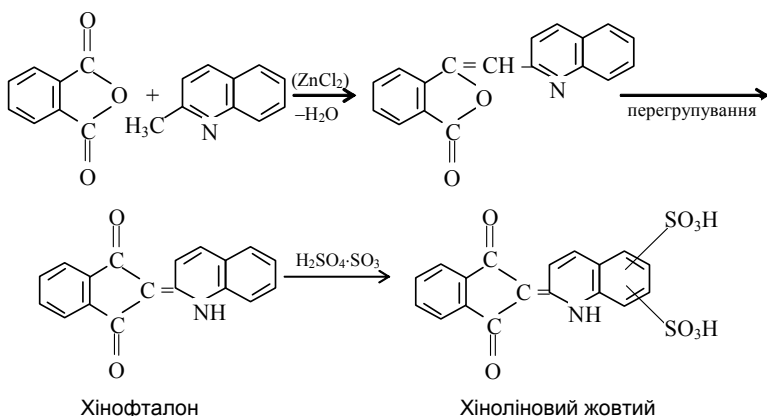


Пінаціанол

Деякі поліметинові барвники, наприклад, **Криптоціанін**, використовуються в лазерній техніці:



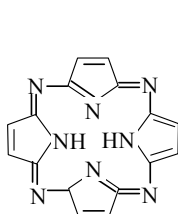
До групи поліметинових барвників належать похідні хінальдину. Одержують їх конденсацією хінальдину з фталевим ангідридом при 200...250 °С у присутності цинк хлориду. Одержаний при цьому хінофталон сульфують олеумом і одержують барвник **Хіноліновий жовтий**, який дає гарні зеленувато-жовті забарвлення на вовні і шовку, стійкі до світла та прання:



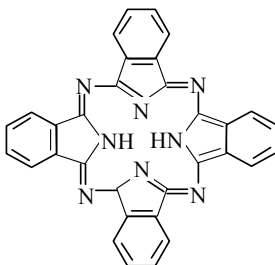
Ще більш стійкі жовті барвники одержуються з хлорпохідних або хлорметилпохідних хінальдину, наприклад **Хіноліновий жовтий ЧТ** з 6-хлорхінальдину.

11. ФТАЛОЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ

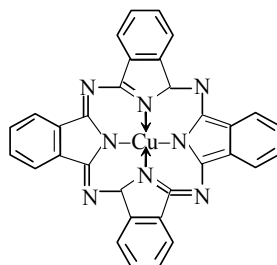
Молекула фталоціаніну складається з чотирьох залишків бензопіролу (ізоіндолу), зв'язаних чотирма атомами нітрогену і є шістнадцятичленним гетероциклом – тетразапорфиновим кільцем, в якому чергуються атоми карбону і нітрогену:



Тетразапорфин



Тетрабензотетразапорфин
(фталоціанін)



Купрумфталоціанін

Фталоціанін містить єдину хромофорну систему макрогетероциклу, яка забезпечує йому глибокий блакитний колір ($\lambda_{\text{макс}} = 703 \text{ нм}$).

Імінні атоми гідрогену в центрі (“вікні”) молекули фталоціаніну здатні заміщуватися на атоми металів, утворюючи солі і комплексні сполуки. Солі, що містять натрій, калій, кальцій, барій, нестійкі. При обробці їх кислотами відбувається деметалізація, в результаті чого виділяється (“вільний”) фталоціанін. Інші метали з фталоціаніном утворюють внутрішньокмплесні сполуки, надзвичайно стійкі до дії кислот і лугів, майже нерозчинні в органічних розчинниках навіть при нагріванні.

Колір комплексних сполук залежить від природи металу – комплексоутворювача і змінюється від блакитного до зеленого.

Периферійні (бензолні) атоми гідрогену фталоціаніну і його металокомплексів можуть бути заміщені на інші атоми або групи атомів. При цьому спостерігається поглиблення кольору.

У промисловості металокомплекси одержують нітрильним і сечовинним (“сухим” або “мокрим”) способами.

Нітрильний метод полягає в тому, що фталонітрил і сіль металу нагрівають у присутності хлориду натрію або інших солей.

За сечовинним методом піддають нагріванню (“запіканню”) при 220...230 °С суміш фталевого ангідриду, сечовини і солі металу в певних пропорціях у присутності каталізатора (молібдату амонію, борної кислоти).

Незалежно від методу синтезу технічний продукт одержується у вигляді кристалічної β-модифікації. З металомістких фталоціанінів найбільше значення має купрумфталоціанін, з якого одержують фталоціанінові пігменти і розчинні барвники.

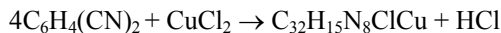
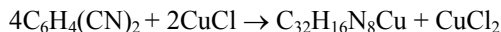
11.1. Фталоціанінові пігменти

Фталоціанінові пігменти, які одержують з купрумфталоціаніну, нерозчинні в воді, більшості органічних розчинників, маслах, виключно стійкі до дії світла, високої температури, кислот і лугів. На повітрі витримують нагрівання до 500 °С, не руйнуються розплавленими їдкими лугами і киплячими кислотами (за виключенням нітратної, яка розкладає їх). Чистий колір і яскравість відтінків, висока термо- і світлостійкість роблять пігменти виключно цінними для кольорового друку в поліграфії, лакофарбувальній промисловості, для фарбування гуми, пластмас та ін.

Пігменти на основі купрумфталоціаніну існують у різних кристалічних модифікаціях. Всі модифікації забарвлені в блакитний колір, але мають різні відтінки: нестійка α-модифікація має червонуватий відтінок, стійка α-модифікація – зеленуватий, β-модифікація – ще більш зеленій. Нестійка α-модифікація має найбільшу інтенсивність забарвлення і використовується в поліграфічних фарбах і лакофарбових сумішах, що не містять органічних розчинників; β-модифікація і стійка α-модифікація використовуються в фарбувальних сумішах, що містять органічні розчинники.

У залежності від способу обробки технічного продукту одержують різні модифікації купрумфталоціаніну з необхідними пігментними властивостями.

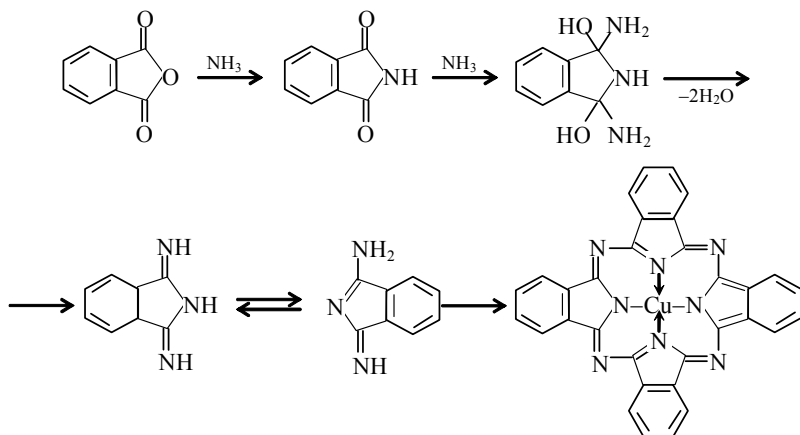
При одержанні купрумфталоціаніну з фталонітрилу разом з основним продуктом утворюється біля половини його моноклорпохідного за участю в реакції CuCl_2 :



При переосажденні суміші продуктів з 85...90 % сульфатної кислоти β-модифікація перетворюється в нестійку α-модифікацію. Одержаний продукт випускається як **Пігмент блакитний фталоціаніновий С** (стійкий).

Якщо технічний купрумфталоціанін, що містить домішки хлорованого продукту, перевести в сульфат, а останній гідролізувати, то одержиться більш яскравий пігмент з зеленуватим відтінком – **Пігмент блакитний фталоціаніновий 3С**.

Нестійку α -модифікацію пігменту одержують з фталевого ангідриду, сечовини і купрум(І) хлориду в присутності каталізатора в трихлорбензолі при 200 °С, що може бути зображено такою схемою:



Після обробки технічного продукту в органічних розчинниках у присутності касторового масла одержують **Пігмент яскраво-блакитний фталоціаніновий Ч**.

При сухому запіканні фталевого ангідриду, сечовини і купрум(ІІ) хлориду в присутності каталізатора одержують технічний продукт, який після переосадження з сульфатної кислоти випускають як **Пігмент блакитний фталоціаніновий**.

Вичерпним хлоруванням купрумфталоціаніну в розплавленій суміші алюміній хлориду з натрій хлоридом при 161...200 °С, після переосадження продукту хлорування, одержують барвники **Пігмент зелений фталоціаніновий** і **Пігмент яскраво-зелений фталоціаніновий**, що містять 14...16 атомів хлору. Обидва пігменти за хімічною стійкістю мало поступаються блакитним фталоціаніновим пігментам і використовуються в поліграфічній та лакофарбувальній промисловості, для фарбування гуми, пластмас і т.п.

Зелені пігменти з жовтим відтінком одержують при введенні в молекулу пігменту атомів хлору і бромів. Так, **Пігмент жовто-зелений фталоціаніновий** містить 10 атомів хлору та 6 атомів бромів.

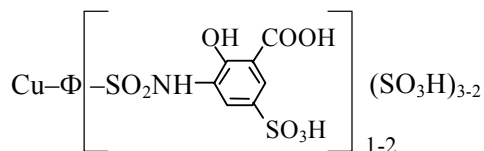
11.2. Розчинні і нерозчинні фталоціанінові барвники

До розчинних фталоціанінових барвників відносяться прямі, активні і ціаналові барвники, до нерозчинних – кубові і фталоціаногени.

11.2.1. Прямі барвники

Прямий бірюзовий світлостійкий є дисульфокислотою купрумфталоціаніну. Одержують його сульфуванням купрумфталоціаніну з наступним підлученням до динатрієвої солі. Барвник розчиняється в воді, має спорідненість до целюлозних волокон, віскозного волокна, напівшерсті і шовку, а також для приготування **Лаку бірюзового**, який використовується у виробництві шпалер, у поліграфічній і паперовій промисловості.

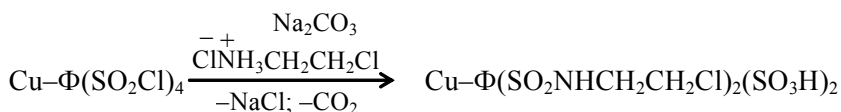
При взаємодії купрумфталоціаніну (Cu–Ф) з хлорсульфоною кислотою в присутності тіонілхлориду утворюється тетрасульфохлорид Cu–Ф(SO₂Cl)₄, який є вихідним продуктом для синтезу ряду барвників. Так, при обробці його аміаком одержують барвник **Прямий бірюзовий світлостійкий Ч**, який є діамонійною сіллю дисульфаміду купрумфталоціаніну Cu–Ф(SO₂NH)₂(SO₃[–] N H₄⁺)₂. При взаємодії сульфохлориду з аміаком два атоми хлору заміщуються на аміногрупи, а два інших гідролізуються до сульфогруп, які утворюють амонійну сіль. **Прямий бірюзовий світлостійкий Ч** використовується для фарбування целюлозних волокон. Його забарвлення мають більш чистий відтінок, ніж забарвлення, утворені **Прямим бірюзовим світлостійким**. При взаємодії тетрасульфохлориду з 2-аміно-4-сульфосаліциловою кислотою одержують барвник **Хромовий бірюзовий** для шовку:



Він містить до двох арилсульфонамідних залишків, гідроксильну і карбоксильну групи, здатних утворювати комплексні сполуки і дві сульфогрупи.

11.2.2. Активні барвники

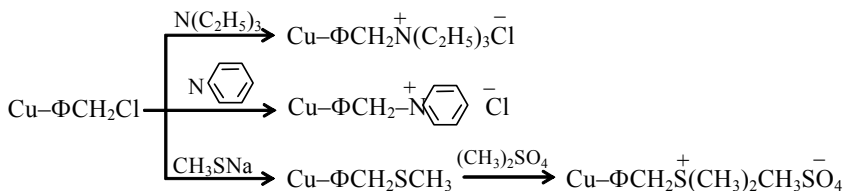
При взаємодії тетрасульфохлориду купрумфталоціаніну з гідрогенхлоридом хлоретиламіну одержують барвник **Активний бірюзовий 23**:



Активною групою є β -хлоретильна ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), яка реагує з аміно- і гідроксигрупами забарвлюваних волокон аналогічно вініл-сульфоновій групі.

11.2.3. Ціаналові барвники

Ціаналовими називають фталоціанінові барвники, що містять четвертинні амонієві або третинні сульфонієві групи. Барвники одержують взаємодією ω -хлорметильних похідних купрумфталоціаніну з третинним аміном (у тому числі з піридином), алкантіолом та ін. У результаті утворюються відповідні четвертинні амонієві, піридинієві, третинні сульфонієві солі – ціанали:



Для одержання барвника досить двох ω -хлорметильних груп у купрумфталоціаніні.

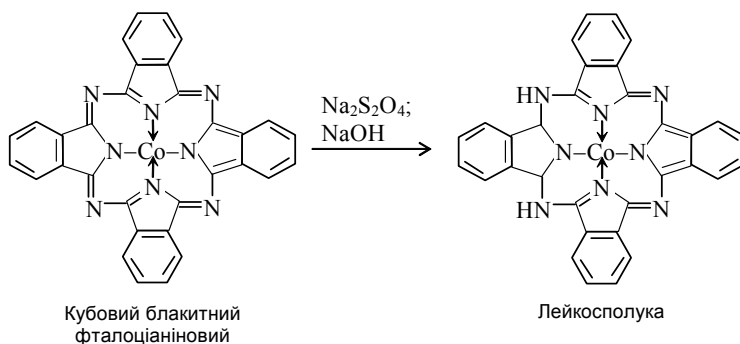
Ціаналові барвники розчинні у воді, мають спорідненість до целюлозних волокон. Використовуються для гладкого фарбування і вибивання на тканинах. Після фарбування волокно обробляють розчином соди, а після вибивання – запарюють. При цьому третинні і четвертинні онієві солі розпадаються, утворюючи нерозчинні у воді барвники, які міцно утримуються волокном. Процес відбувається за реакцією:



11.2.4. Кубові барвники

Якщо замінити купрум у фталоціаніну на кобальт, одержується барвник, який має властивості кубових барвників. Так, при взаємодії фталонітрилу з безводним кобальт хлоридом у присутності піридину в трихлорбензолі утворюється барвник **Індантрен яскраво-блакитний 4Г**. Моносульфокислота кобальтфталоціаніну і кобальтфталоціанін з домішкою його моносульфокислоти під дією дитіоніту натрію у лужному середовищі відновлюється до “кубу” оливкового кольору.

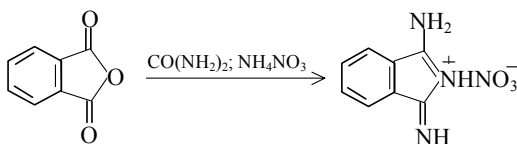
Лейкосполука має спорідненість до целюлозних волокон. Процес відновлення можна представити такою схемою:



Фталоціаніновий барвник під назвою **Кубовий блакитний** має високу світлостійкість і стійкість до мокрих обробок, але має помірну стійкість до дії окиснювачів.

11.2.5. Фталоціаногени

Фталоціаногенами, або фталогенами, називають сполуки, з яких одержують нерозчинні фталоціанінові барвники безпосередньо на волокні. Найбільш поширеним з них є 1-аміно-3-іміноізоіндоленін, який одержують з фталевого ангідриду, сечовини та амоній нітрату при 165...170 °С. Утворений у вигляді нітрату продукт при дії лугу перетворюється в вільну основу, яка одержала назву **Фталоціаноген 43М**:



Фталоціаногени використовуються для гладкого фарбування на бавовняній тканині. До складу фарбувального розчину або друкарської фарби, крім фталоціаногену входять купрат трилону А, сечовина і неіоногенна поверхнево-активна речовина. При тепловій обробці в термічному дозрівачу утворюється яскраве і стійке, глибоке забарвлення купрумфталоціаніну.

12. ФЛУОРЕСЦЕНТНІ БАРВНИКИ

Більшість волокнистих матеріалів, які надходять у фарбувально-опоряджувальне виробництво, мають жовтуватий або буроватий відтінок. У такі ж кольори забарвлюються білі тканини в процесі експлуатації та після повторного прання чи хімчистки. Це означає, що оточуючі тіла відбивають падаюче на них біле світло не повністю. Частина променів, переважно фіолетових, синіх і зелених, поглинається тілом. У промисловості для вибілювання волокнистих матеріалів застосовують речовини з окиснювальними (гіпохлорити, натрій хлорит, пероксид водню, надкислоти) або відновними (дитіоніт, ронгаліт) властивостями.

У побуті, а також при виробництві паперу, білих фарб і емалей розповсюджене підфарбовування жовтуватих матеріалів барвниками синього кольору (ультрамарин та інші). Змішування жовтих і доповнюючих синіх променів створює враження білизни; однак це є результатом поглинання частини жовтих променів, тобто ступінь білизни знижується. Крім того, і жовті, і сині промені в даному випадку не є спектрально чистими, тому матеріал набуває сіруватого відтінку.

З 40-х років XX ст. для надання білизни виробам почали застосовувати флуоресціюючі речовини – оптичні вибілювачі (далі – вибілювачі) або білофори. Це нейтральні, майже безбарвні органічні речовини, які мають синю, синьо-зелену або фіолетову люмінесценцію при освітленні ультрафіолетовими променями і здатні сорбуватись волокнистими матеріалами. Ефект вибілювання досягається тільки в тому випадку, коли джерело світла містить ультрафіолетові промені (наприклад, сонячне світло). При освітленні електричними лампами флуоресцентні вибілювачі не діють.

Появі люмінесценції та її зміщенню в довгохвильову область сприяє наявність у молекулах вибілювачів довгих (не менше чотирьох ланок) ланцюгів спряжених подвійних зв'язків. Істотне значення має “жорсткість” структури молекули, яка виключає повертання окремих її частин, і зв'язані з цим втрати молекулою енергії збудження. Таким чином, оптичні вибілювачі характеризуються тими ж властивостями, що й субстантивні барвники. Субстантивність вибілювачів для волокон білкового характеру (вовна, натуральний шовк) визначається наявністю в їх молекулах кислотних або основних груп, здатних зв'язуватись з атомами нітрогену або сульфуру волокна за допомогою водневих зв'язків.

Посилення білизни тканини, обробленої оптичними вибілювачами, пояснюється тим, що променева енергія, поглинута речовиною, що міститься на волокні, перетворюється в теплову, фотохімічну енер-

гію, або випромінюється повторно в вигляді променів видимого світла (короткочасна люмінесценція або флуоресценція). Поглинуті флуоресціюючою речовиною невидимі ультрафіолетові промені з довжиною хвилі 340...400 нм перетворюються в світлові промені з довжиною хвилі 415...466 нм (видимі – головним чином, блакитні, сині і фіолетові промені) і з меншою енергією світлових квантів (закон Стокса). На відміну від оптичних вибілювачів флуоресцентні барвники поглинають світло в видимій області спектра як звичайні барвники. Наслідком флуоресценції барвників є підсилення їх яскравості. Таким чином, жовтуватого кольору волокнистий матеріал, оброблений флуоресціюючою речовиною, буде випромінювати більшу кількість видимих променів, ніж їх було поглинуто з видимої частини спектра. Додаткова кількість відбитих променів має блакитний, синій або фіолетовий колір. Вони і компенсують жовті промені, що відбиваються даною поверхнею і створюють враження високої білизни.

При наявності в білих матеріалах червоно-коричневого або оранжевого відтінків вирівнювання до нейтрального білого кольору здійснюється оптично вибілюючими речовинами з зеленуватою флуоресценцією. Для виробів, забруднених домішками, що надають їм зеленувато-жовтого або зеленувато-коричневого забарвлення, кращий вибілюючий ефект дають оптично вибілюючі речовини з фіолетовою або синьо-фіолетовою флуоресценцією.

Оптично вибілюючі речовини застосовуються переважно при опорядженні природних, штучних і синтетичних матеріалів (бавовни, вовни, шовку, волосся, віскози, ацетатів целюлози, поліамідів, поліуретанів, поліакрилонітрилу, поліпропілену, поліестеру), паперу і штучного хутра. У меншій мірі їх використовують в шкіряній промисловості, в виробництві синтетичних смол і пластмас, для підвищення білизни при витравному візерункчастому вибиванні на тканині, для “оживлення” кольору забарвленої тканини і т.д.

Оптичні вибілюючі речовини застосовують також при пранні і хімічній чистці тканин, додаючи їх в мило або пральний порошок. При пранні виробів одночасно проводиться і їх вибілювання. Це необхідно тому, що як самі флуоресцентні вибілювачі, так і незабарвлені волокна під дією світла поступово набувають жовтуватого відтінку. Додавання вибілювача дозволяє зняти цю жовтизну.

Нерозчинні в воді, але розчинні в органічних розчинниках оптичні вибілювачі використовуються для синтетичних волокон, пластмас, у хімічній (за допомогою органічних розчинників).

Ефективність флуоресцентних вибілювачів можна оцінити квантовим виходом флуоресценції, який дорівнює відношенню числа випромінених фотонів світла до числа поглинутих фотонів. Це відношення у вибілювачів (у розчині) досягає 50...90 %.

Основними вимогами, що ставляться до оптичних вибілювачів, окрім спорідненості до волокна є: світлостійкість, стійкість до прання, дії кислот і основ, окиснювачів і відновників. Вони не повинні утворювати комплексів з металами.

Однак, спорідненість вибілювача до волокна не повинна бути надто високою, оскільки ефект вибілювання до певної межі пропорційний кількості вибілювача на поверхні, але при подальшому підвищенні його концентрації ступінь білизни знижується внаслідок утворення димерів вибілювача.

Спосіб застосування оптичних вибілювачів аналогічний способу фарбування прямими і кислотними барвниками: целюлозні волокна обробляють відповідними вибілювачами в нейтральній або слаболужній ванні, поліамідне волокно, шовк, вовну (дуже рідко) – у слабокислому середовищі. Поліестерні і ацетатні волокна вибілюються дисперсними, а поліакрилонітрильні – катіонними вибілювачами.

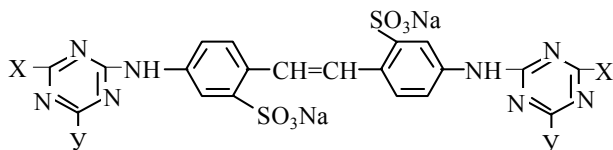
Вітчизняна промисловість випускає оптичні вибілювачі під назвою “Білофори” з додаванням літерних позначень. Перша літера означає відтінок, що надається вибілюваному матеріалу (наприклад, Ч – червоний, С – синій, О – оранжевий). Друга і третя літери вказують на область застосування: Ц – для целюлозних волокон, Б – для паперу, П – для поліамідів, Д – для детергентів, Л – для поліестерних волокон (лавсану), А – для ацетатних волокон, Н – для ПАН волокна (нітрону), Ш – шерсті, В – для віскози в масі, М – для інших синтетичних волокон в масі. Для білофорів, рекомендованих для пластмас, це вказується словами “для пластмас”.

Хімічна будова вибілювачів достатньо різноманітна, все ж виділяють кілька груп, які містять близькі за хімічною будовою речовини, з яких найважливіші біс(триазолін)стильбени, 1,3-діарилпіразоліни, кумарини, стильбентриазоли, бісбензоксазоли.

Молекули бістриазенілстильбенових вибілювачів майже плоскі і кон’юговані, тому мають певну спорідненість до целюлозних волокон і паперу, частина їх придатна для вибілювання поліамідних волокон. Для інших синтетичних волокон і пластмас необхідні вибілювачі, які розчинні в цих матеріалах та не містять сульфогруп. Вони мають менші молекули, меншу компланарність, менший ступень кон’югації, ніж бістриазенілстильбени. Завдяки цьому вони, як і всі дисперсні барвники, легше проходять у щільні синтетичні волокна. Високий вибілюючий ефект при менших розмірах молекул досягається введенням гетероциклів.

12.1. Біс(триазеніламіно)стильбени

До цієї групи належить біля 80 % всієї кількості вибілювачів. Вони мають таку загальну будову:



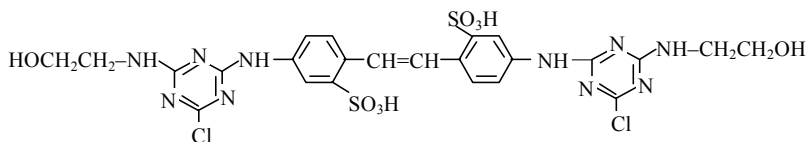
тобто, містять два залишки триазину і один стильбену, зв'язані групами NH; X та Y – залишки аліфатичних, ароматичних або гетероциклічних амінів, іноді X може бути OH, NH₂, або OCH₃.

У таблиці 12.1 наведено будову залишків X та Y для деяких вибілювачів і вказано області застосування.

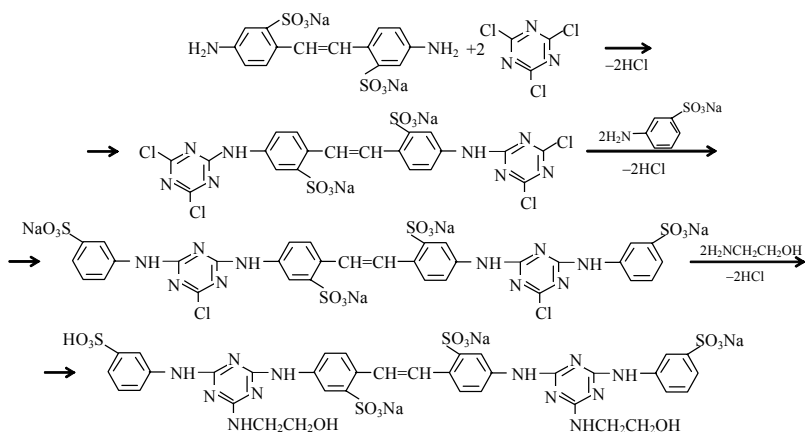
Таблиця 12.1

Біло-фор	X	Y	Основне застосування
ЧЦБ	–HNCH ₂ CH ₂ OH	–HNCH ₂ CH ₂ OH	Папір, целюлозні волокна
ОЦД			Целюлозні волокна, детергент
СБВ	–HNCH ₂ CH ₂ OH		Папір, целюлозні волокна, віскоза (у масі), детергент
ЧЦПД	–OCH ₃		Папір, целюлозні і поліамідні волокна, детергент
СЦ		–OH	Целюлозні волокна
ББН		–N(C ₂ H ₄ OH) ₂	Папір, нітрон

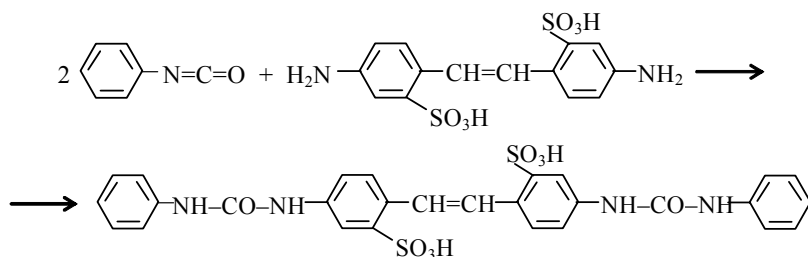
Якщо атом хлору в залишку ціанурхлориду залишається незамішеним, одержуються активні флуоресцентні вибілювачі, зв'язані ковалентним зв'язком з вибілюючим матеріалом. Такий вибілювач одержується при взаємодії діаміностильбендисульфокислоти з ціанурхлоридом і моноетаноламіном:



Для прикладу розглянемо синтез білофору СБВ:



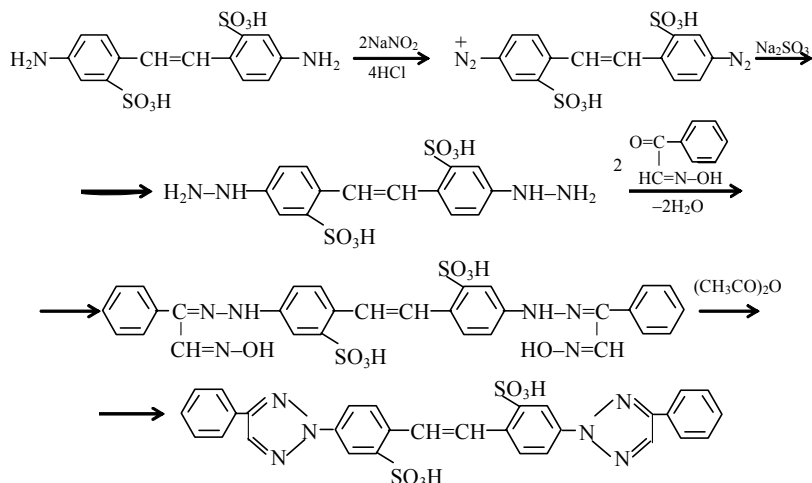
При взаємодії фенілізоціанату з діаміностильбендисульфокислотою утворюється барвник **Прямий білий**, молекула якого містить два залишки двозаміщеної речовини:



При синтезі вибілювачів особливо важливим є використання чистої вихідної сировини і зведення до мінімуму побічних реакцій. Абсолютно недопустимі забарвлені домішки, безбарвні домішки також можуть гасити дію оптичних вибілювачів, тобто понижувати їх флуоресценцію.

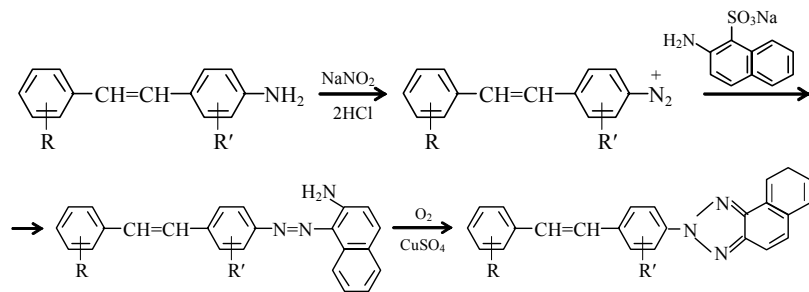
12.2. Біс(триазоліл)стильбени

Біс(триазоліл)стильбени – оптичні вибілювачі з підвищеною стійкістю до світла і хлормістких окиснювачів. Поряд з залишком стильбену вони містять триазолові кільця. Одержують їх взаємодією 4,4'-біс(гідразиностильбен) – 2,2'-дисульфонокислоти з β-оксиаміноацетофеноном з наступним замиканням кілець триазолу в присутності водовібираючих засобів (оцтовий ангідрид). Повна схема синтезу така:



Такого типу вибілювачі рекомендуються для поліамідних волокон.

Стильбентриазолові вибілювачі одержують також з *n*-аміностильбену за такою схемою:

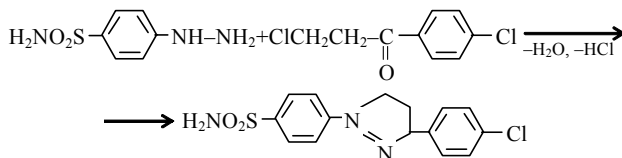


де R=Cl або H; R'=CN, SONH₂, SO₂N(CH₂)₃, N(CH₃)₂, SO₃H та ін.

Стильбензтриазиоли, що не містять сульфогруп, добре вибілюють синтетичні волокна (поверхнево і в масі) та пластмаси. При наявності сульфогруп ці вибілювачі застосовуються для целюлозних і поліамідних волокон, миючих засобів та мила.

12.3. 1,3-Діарилпіразоліни

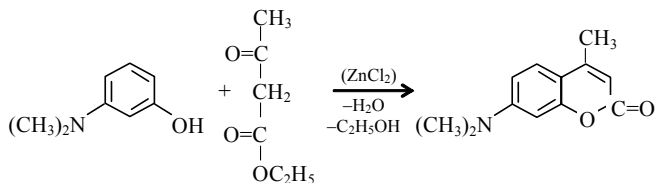
1,3-Діарилпіразоліни – це одна з найбільш важливих груп вибілювачів. Одержують їх взаємодією заміщених арилгідразинів із заміщеними β-хлорпропіофенонами:



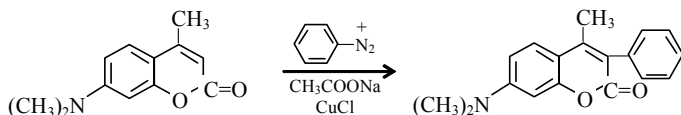
Вибілювачі такого типу можуть містити різні замісники в фенільних ядрах і при нітрогені сульфамідної групи. Застосовуються вони для вибілювання поліакрилонітрильного, полівінілхлоридного, поліамідного та ацетатного волокон, а також натурального шовку і вовни. Якщо замість сульфамідної вони містять сульфогрупи, то здатні тільки для фарбування поліамідних волокон і вовни.

12.4. Кумарини

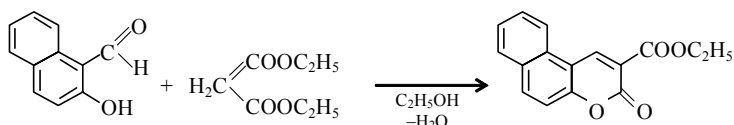
Значна частина вибілювачів належить до похідних кумарину. Так, 4-метил-7-диметиламінокумарин добре вибілює вовну і поліаміди. Одержують його конденсацією *m*-диметиламінофенолу з ацетооцтовим ефіром:



Арилюванням останнього діазобензолом, за реакцією Мейєр-вейна, одержують цінний вибілювач для ацетатних волокон 3-феніл-4-метил-7-диметиламінокумарин:



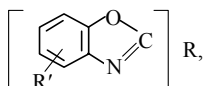
Бензокумарини одержують конденсацією 2-гідрокси-1-нафт-альдегіду з малоновим ефіром:



Етиловий естер 5,6-бензокумарин-3-карбонової кислоти та інші бензокумарини придатні для вибілювання поліестерних і ацетатних волокон.

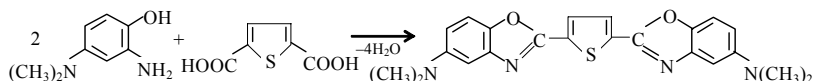
12.5. Бісбензоксазоли

Бісбензоксазоли використовуються для вибілювання пластмас і синтетичних, особливо поліестерних, волокон у масі. Найбільш придатні бісбензоксазоли з загальною формулою:

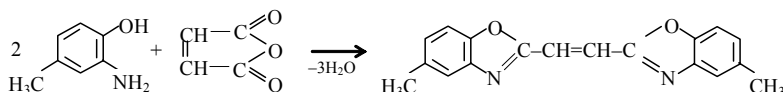


де R може бути $\text{CH}=\text{CH}$, ароматичний або гетероциклічний залишок.

Одержують такі вибілювачі конденсацією заміщених *o*-амінофенолів з дикарбоновими кислотами:



Білофор 2 КМ одержують конденсацією 3-аміно-4-гідрокситолуолу з малеїновим ангідридом:



Крім розглянутих, існує ще ряд різних гетероциклів і їх комбінацій, які використовуються в синтезі вибілювачів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андросов В.Ф., Голомб Л.М. Синтетические красители в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1968. – 399 с.
2. Винюкова Г.Н. Химия красителей. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
3. Воронцов И.И. Производство органических красителей. – М.: Госхимиздат, 1962. – 544 с.
4. Бородин В.Ф. Химия красителей. – М.: Химия, 1981. – 248 с.
5. Лаптев Н.Г., Богословский Б.М. Химия красителей. – М.: Химия, 1970. – 424 с.
6. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1971. – 448 с.
7. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. – М.: Госхимиздат, 1960. – 363 с.
8. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. – Л.: Химия, 1972. – 512 с.
9. Хархаров А.А., Калантаров И.Я. Активные красители и их применение в текстильной промышленности. – М.: Ростехиздат, 1961. – 132 с.