

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

Кафедра химических технологий им. проф. А. А. Хархарова

СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Методические указания к выполнению контрольной работы для студентов
заочной формы обучения по направлению 18.03.01 «Химическая
технология» (профиль «Химическая технология органических и
неорганических веществ», степень «Бакалавр»)

Составитель:
Н. В. Дашенко

Санкт-Петербург
2024

УТВЕРЖДЕНО

на заседании кафедры химических
технологий им. проф. А. А.
Хархарова 04.07.2024 г. протокол №8

Рецензент проф. Новоселов Н.П.

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ, контрольной работы по дисциплине «Синтез красителей и органических пигментов», а также для самостоятельной работы студентов заочной формы обучения по направлению 18.03.01 – Химическая технология, профиль «Химическая технология органических и неорганических веществ».

Учебное электронное издание сетевого распространения
Издано в авторской редакции

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением для
воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=, по паролю. –
Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию г. Рег. №.

ФГБОУВО «СПбГУПТД»
Юридический и почтовый адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул.
Большая Морская, 18.
<http://sutd.ru>

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Темы контрольных работ по дисциплине «Химия красителей»	6
Структура и содержание контрольной работы по дисциплине «Химия красителей» ..	7
Лабораторная работа № 1	10
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ КРАСИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	10
Лабораторная работа № 2	20
СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЯ АЛИЗАРИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО	20
Лабораторная работа № 3	27
СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕИНА	27
Лабораторная работа № 4	33
Синтез моноазокрасителя метилового оранжевого	33
Лабораторная работа №5	39
СИНТЕЗ ПЕРВИЧНОГО ДИС-АЗОКРАСИТЕЛЯ С СОПРЯЖЕННЫМИ АЗОГРУППАМИ (КИСЛОТНЫЙ СИНЕ-ЧЕРНЫЙ)	39
Лабораторная работа № 6	49
СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЯ, КОВАЛЕНТНО ФИКСИРУЮЩЕГОСЯ НА ВОЛОКНЕ	49
Лабораторная работа № 7	53
ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОПЕРЕВОДНОЙ ПЕЧАТИ	53
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	60

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум составлен на основе опыта и порядка проведения занятий на кафедре химических технологий им. проф. А. А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Он включает ряд работ по синтезу и применению различных классов красителей, наиболее полно отражающих основные положения теории цветности органических соединений и имеющих расширенное применение в практике колорирования текстильных материалов.

Предназначен для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» всех профилей подготовки.

Основу практикума составляют синтезы красителей, которые подобраны с целью наилучшей иллюстрации основных положений теории цветности органических соединений. Работу в рамках практикума целесообразно сочетать с изучением учебников Б.И.Степанова «Введение в химию и технологию органических красителей», В.Ф.Бородкина «Химия красителей», курса лекций по дисциплине «Синтез красителей и органических пигментов», который читается на кафедре химических технологий им. проф. А. А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Содержание лабораторных синтезов красителей различных классов дает возможность достаточно полного ознакомления студентов с особенностями их получения, строения, спектральных и цветовых характеристик, а также со спецификой применения в процессах крашения и печати текстильных волокнистых материалов различной природы. Каждая пропись синтеза изложена подробно с приведением схем химических реакций для обеспечения условий самостоятельной работы студентов и для понимания ими сути происходящих превращений. Особенное внимание

уделено практическому применению синтезированных красителей для колорирования текстильных материалов из различных волокон. Это приближает студентов к основному курсу их профилей и одновременно устанавливает тесную связь между процессами получения красителей и их практическим применением.

При выполнении лабораторных работ студенты овладевают основными физико-химическими методами анализа, получают представление об анализе выпускных форм технических красителей, а также с современными способами придания окрасок текстильным материалам.

Выполнение работ требует строгого соблюдения всех мер предосторожности и правил техники безопасности, которые регламентируются специальными инструкциями, ознакомление с которыми и их исполнение является обязательным требованием к выполнению каждой лабораторной работы

В учебном пособии после описания содержания каждой лабораторной работы дается перечень основных вопросов, что помогает студенту лучше подготовиться к занятию, сдаче коллоквиума, экзамена и в ходе самостоятельной работы. В конце пособия приведен список рекомендуемой к изучению литературы.

Темы контрольных работ по дисциплине «Синтез красителей и органических пигментов»

Вариант 1

1. Техническая и химическая классификация красителей.
2. Приведите схему синтеза красителя активного красного СТ

Вариант 2

1. Кислотные красители: особенности химического строения, сферы применения
2. Приведите схему синтеза красителя прямого диазобордо светопрочного С

Вариант 3

1. Прямые красители: классификация по химическому строению, применение
2. Приведите схему синтеза красителя кислотного чисто-голубого антрахинонового К

Вариант 4

1. Активные красители: типы активных центров и их реакционная способность, классификация по строению хромофорной системы
2. Приведите схему синтеза красителя Прямой ярко-оранжевый

Вариант 5

1. Катионные красители: классификация по химическому строению, сферы применения
2. Приведите схему синтеза красителя Кислотный алый 2Ж

Вариант 6

1. Дисперсные красители: особенности химического строения и сферы применения.
2. Приведите схему синтеза красителя Кислотный фиолетовый антрахиноновый

Вариант 7

1. Сернистые красители: способы получения, классификация и применение.
2. Приведите схему синтеза красителя Активный ярко-голубой 2КТ

Вариант 8

1. Кубовые красители: классификация по химическому строению, особенности получения и применения.
2. Приведите схему синтеза красителя Сернистый синий К

Вариант 9

1. Оптические отбеливатели: классификация по химическому строению, сферы применения
2. Приведите схему синтеза красителя Индиго.

Вариант 0

1. Нерастворимые азокрасители: строение азо- и диазо-компонентов, особенности их применения
2. Приведите схему синтеза красителя Кубовый золотисто-желтый ЖХ

Структура и содержание контрольной работы по дисциплине «Синтез красителей и органических пигментов»

Контрольная работа выполняется в виде реферата. Реферат должен быть напечатан шрифтом TimesNewRoman 12 кеглем на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210×297 мм.). Текст следует писать, соблюдая следующие размеры полей:

- левое – 30 мм;
- правое – 15 мм;
- верхнее – 15 мм;
- нижнее – 20 мм;

Абзац в тексте должен начинаться отступом 10-15 мм. Интервал между строками 10-15 мм (1,5 строки).

Текст реферата разделяют на разделы и подразделы. Разделы, как и подразделы, могут состоять из одного или нескольких пунктов.

Заголовки разделов пишут прописными буквами симметрично тексту, а заголовки подразделов – с абзаца строчными буквами (кроме первой прописной). Переносы слов в заголовках не допускаются. Если заголовок состоит из двух предложений, их разделяют точкой. Подчеркивать заголовки не допускается. Расстояние между заголовками и текстом сверху и снизу – 15-20 мм.

Разделы должны иметь порядковый номер и обозначаться арабскими цифрами с точкой в конце. Введение, содержание и заключение не нумеруются. Подразделы нумеруют в пределах каждого раздела. Номер подраздела состоит из номера раздела и подраздела, разделенных точкой. В конце номера подраздела должна быть точка (например: 2.3.).

Пункты нумеруют арабскими цифрами в пределах каждого подраздела. Номер пункта состоит из номера раздела, подраздела и пункта, разделенных точками. В конце номера должна быть точка (например: 1.1.2.).

Если подразделов нет, то нумерация пунктов должна быть в пределах каждого раздела и номер пункта должен состоять из номеров раздела и пунктов, разделенных точкой. Страницы расчетно-пояснительной записки нумеруют арабскими цифрами внизу страницы по центру. Не допускается сокращение слов, за исключением сокращений, установленных стандартом (ГОСТ 2.316-68).

Реферат должен содержать:

- титульный лист;
- содержание;
- введение;
- основную часть;
- список литературы.

Титульный лист является первым листом реферата и содержит название министерства, университета, сведения о руководителе и исполнителе, а также название реферата. Надписи на титульном листе выполняют строчными буквами (кроме названия реферата) и располагают на листе симметрично. Титульный лист включают в общую нумерацию страниц реферата, но номер страницы на нем не ставят.

В содержании указывают номера страниц, на которых размещено начало материала разделов и подразделов. Содержание должно включать перечень всех разделов и подразделов реферата.

Во введении приводят краткие сведения о теме реферата, его достоинствах и недостатках. Максимальный объем – 1 стр., минимальный объем – 0,5 стр.

Первая часть реферата должна быть составлена по результатам работы со специализированной литературой, список которой приведен в конце пособия, в объеме, необходимом для профессиональной деятельности и содержать все разделы, приведенные в задании.

При написании *второй части* реферата следует учитывать: химические формулы органических полупродуктов и красителей должны быть выполнены в редакторе химических формул, не допускается использование изображений. Достаточно привести одну из возможных схем синтеза указанного в задании красителя. Не зачитывается схема синтеза только из полупродуктов, она должна быть разработана из исходного сырья до полупродуктов и целевого продукта.

При составлении *списка литературы* необходимо указать фамилию и инициалы автора, полное название, место издания, название издательства, год и номер страницы в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008.

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ КРАСИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

1.1 Краткие теоретические сведения

Главное свойство красителей — способность поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения (светового излучения) в видимой области спектра (длины волн излучения в интервале 400-760 нм).

Обычные красители преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую с появлением в спектре отражения пробелов, обуславливающих при воздействии отраженных лучей на зрительный орган человека ощущение определенного цвета (окраски).

Красители-сенсibilизаторы — преобразуют поглощенную световую энергию в энергию химического процесса (например, превращение галогенидов серебра в фотоэмульсиях, приводящее к появлению фотографического изображения).

Флуоресцентные (оптические, белые) красители и люминофоры — часть световой энергии преобразуют в тепловую, а остаток излучают в виде лучей видимых.

Физические основы цветности

Из полного диапазона электромагнитной энергии зрительный орган человека способен воспринимать как ощущение света воздействие фотонов в интервале энергий ($E = h\nu$) от $2.5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж, которым соответствуют световые лучи с длинами волн $7.6 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ м. При

совместном действии всех этих лучей возникает ощущение белого (неокрашенного) света. При выделении более узкого интервала длин волн световых лучей (монохроматический свет или излучение) их действие производит ощущение окрашенного света (спектральный цвет), при этом цвет зависит от длин волн лучей, входящих в этот узкий интервал их значений (табл. 1).

Таблица 1 - Спектральные и дополнительные цвета с соответствующими им интервалами длин волн монохроматического излучения

Длина волны излучения, нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий (голубой)	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый (голубой)	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий (голубой)
605-730	Красный	Синевато-зеленый (голубой)
730-760	Пурпурный	Зеленый

Для проведения исследований в области физико-химии красителей и текстильной химии и технологии, помимо видимой области спектра, имеют значения:

- **ультрафиолетовая (УФ) область** - ближняя (200-400 нм) и дальняя (100-200 нм);

- **инфракрасная (ИК) область** – ближняя (760-1100 нм)

Измерения в этих областях проводятся с использованием специальных спектральных приборов и вакуумной аппаратуры.

Если все лучи видимой области спектра проходят через прозрачное тело или отражаются от непрозрачного, то первое из них представляется неокрашенным, а второе – белым.

Если все лучи видимой области спектра поглощаются телом, то оно выглядит черным.

Если происходит равномерное ослабление излучения, вследствие частичного поглощения световых лучей телом, то оно представляется серым (от светло - до темно-серого цвета, в зависимости от степени ослабления).

Если тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой области спектра, а остальные проходят через него или отражаются, то оно представляется цветным (окрашенным). При этом наблюдатель видит дополнительный цвет, образующийся за вычетом поглощенных телом лучей. Дополнительный цвет является смешанным, так как его ощущение вызывается совместным (интегральным) действием монохроматических лучей.

Таким образом, причиной окраски (цвета) материального объекта является избирательное поглощение им части лучей из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра. Для определения избирательного поглощения света объектом (раствор, пленка, вещество) его

подвергают действию лучей определенной длины волны в специальных приборах (спектрофотометры) различных конструкций.

Степень ослабления интенсивности световых лучей при прохождении через исследуемые объекты (среды) определяется законом Ламберта-Бера и называется поглощением (экстинкцией)

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cd \quad (1.1)$$

где I_0 и I – интенсивность светового луча до и после прохождения поглощающей среды; c – концентрация среды (раствора), моль/л; d – толщина слоя среды (раствора), м; ϵ – коэффициент экстинкции.

Зависимости, построенные в координатах « λ - ϵ или $\lg I_0/I$ » называются спектральными кривыми поглощения и наличие максимума на этой кривой (по значениям длины волны по оси абсцисс) характеризует цвет (окраску) объекта (среды, раствора, вещества). По мере сдвига максимума поглощения в сторону длинных волн цвет объекта меняется в порядке изменения дополнительных цветов от зеленовато-желтого к зеленому (см. табл.1) и это изменение называется **батохромным сдвигом или углублением цвета**. Сдвиг максимума поглощения и изменение цвета в обратном направлении (от зеленого к зеленовато-желтому) называется **гипсохромным сдвигом или повышением цвета**. При поглощении световых лучей в УФ- или ИК-областях спектра объект представляется бесцветным (ахроматическим) или слабо окрашенным. Положение максимума на спектральной кривой поглощения по оси ординат ($\epsilon_{\text{макс}}$) характеризует интенсивность поглощения (интенсивность цвета). Увеличение значений коэффициента экстинкции (ϵ) называется **гиперхромным**, а снижение – **гипохромным** эффектами.

Красители, отличающиеся чистыми и яркими цветовыми оттенками, имеют узкую спектральную кривую поглощения с четко выраженным максимумом и круто падающими склонами. Отсутствие четкого максимума на спектральной кривой поглощения характерно для красителей сложных («нечистых») тонов (коричневый, оливковый, зеленый, серый и др.) (рис. 1).

Наличие двух и более максимумов на спектральной кривой поглощения (например, в области 400-420 и 600-700 нм) обуславливает получение результирующего зеленого цвета (как суммы желтого и голубого) (кривая 2).

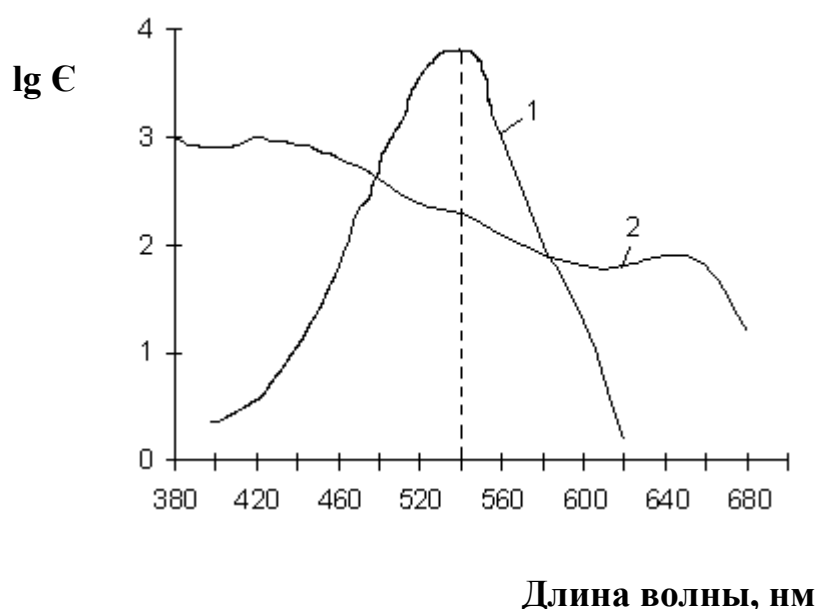


Рис.1 - Спектры поглощения растворов катионных красителей
1 – ярко-фиолетовый;
2 - зеленый

Причиной избирательного поглощения световых лучей определенной длины волны является квантованность внутренней энергии молекул поглощающего тела. Связь между длиной волны избирательного поглощения света и энергией возбуждения для молекулы (или моля) вещества выражается, соответственно, уравнениями

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (1.2)$$

$$\Delta E = hcN/\lambda \quad (1.3)$$

Подставив значения числа Авогадро $N = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; постоянной Планка $h = 6.62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с; и скорости света в вакууме $c = 3 \cdot 10^{17}$ нм/с, получим

$$\Delta E = \frac{12 \cdot 10^4}{\lambda} \quad (1.4)$$

где λ - длина волны поглощенного луча света, нм;

Отсюда, длинам волн на границах видимой области электромагнитного спектра излучения (400 – 760 нм) соответствуют значения энергии возбуждения, соответственно, $\Delta E = 300$ и 158 кДж/моль. Если ΔE больше 300 и меньше 158 кДж/моль, то тело поглощает световую энергию (лучи), соответственно, в УФ и ИК частях спектра и наблюдателю представляется бесцветным. Следовательно, $\lambda_{\max}$ характеризующая цвет вещества, является мерой возбуждения его молекул, а $\epsilon_{\max}$, (коэффициент экстинкции), характеризующая интенсивность цвета – мерой вероятности поглощения фотонов (квантов излучения световой энергии) молекулой вещества с переводом ее в возбужденное состояние.

Эти физические постулаты важны для понимания и оценки цветовых характеристик объекта (вещества, красителя и др.).

Основные положения теории цветности органических соединений*

1. Появление окраски (цвета) у органических соединений (веществ) обусловлено смещением максимума поглощения в длинноволновую область при наличии в их молекулах открытых или замкнутых систем (цепочек) сопряженных двойных связей. Удлинение

цепи сопряжения приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения (углублению цвета) в видимой области спектра.

Исключение составляет небольшая группа неальтернативных углеводов со специфическим электронным строением молекул.

2. Введение в молекулы с сопряженными двойными связями гетероатомов может вызвать появление бато- или гипсохромного смещения максимума поглощения данного вещества, причем характер изменений определяется природой и свойствами гетероатома и его положением в сопряженной электронной системе двойных связей.

3. Введение в молекулы органических соединений с сопряженными двойными связями поляризующих электронодонорных (ЭД) или электроноакцепторных (ЭА) заместителей, вызывающих постоянное смещение электронов в сопряженной системе, приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения (углублению цвета) и увеличению интенсивности поглощения (гиперхромному эффекту) с возможным появлением в спектре поглощения дополнительных полос переноса заряда.

4. Ионизация молекул органических соединений, приводящая к увеличению электронодонорных свойств ЭД-заместителей или электроноакцепторных свойств ЭА-заместителей, сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения и увеличением его интенсивности. Если в результате ионизации происходит устранение электронодонорности ЭД-заместителей, то наблюдается противоположное действие (гипсохромный и гипохромный эффекты)

5. Возникновение в молекуле органического соединения конкурирующих, а также разветвленных или перекрещивающихся сопряженных систем приводит в первом случае, к появлению новых полос поглощения и повышению цвета, а во втором – к расширению полосы поглощения с образованием окрасок неяркого оттенка.

6. Частичное или полное разобщение сопряженной системы при нарушении плоскостного строения молекул органических соединений, сопровождается гипсохромным эффектом (повышением цвета). Изменение валентных углов атомов под влиянием пространственных затруднений, происходящее без нарушения плоскостного строения молекул вещества сопровождается углублением цвета (батохромным сдвигом полосы поглощения).

1.2 Выполнение лабораторной работы

При изучении избирательного поглощения света в качестве объектов (тел) используется полиамидная пленка ПК-4, окрашенная заданными красителями

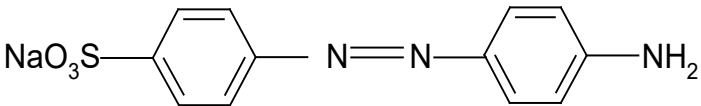
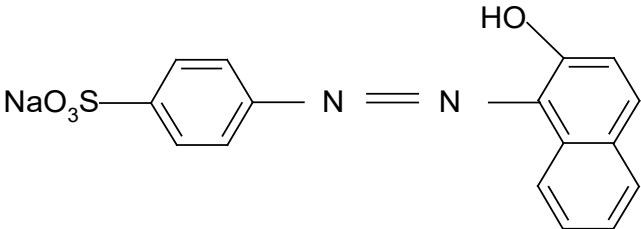
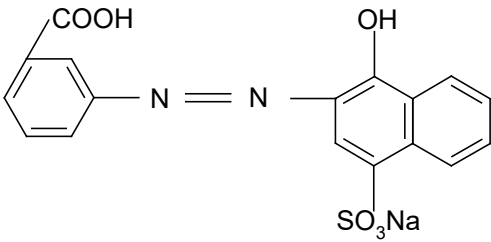
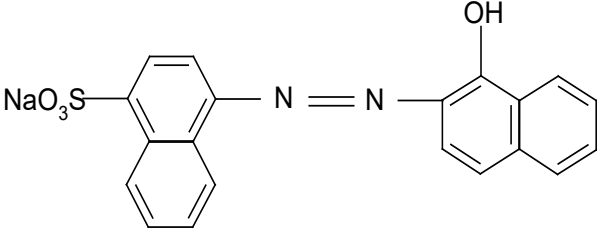
Задание 1 Провести визуальное наблюдение избирательного поглощения световых лучей образцами окрашенных полиамидных пленок, последовательно располагая их между источником освещения и спектро스코пом. Наблюдаемые в окуляре прибора спектры зарисовать (графа 2, табл. 1) цветными карандашами с четким выделением полос поглощения (черные линии).

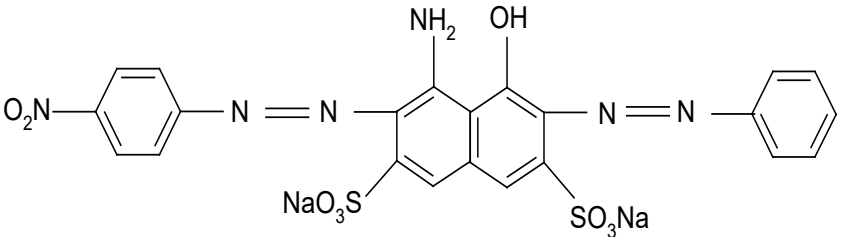
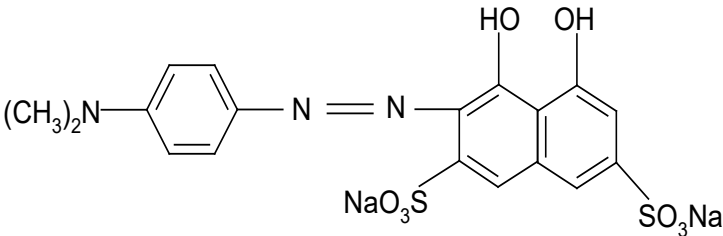
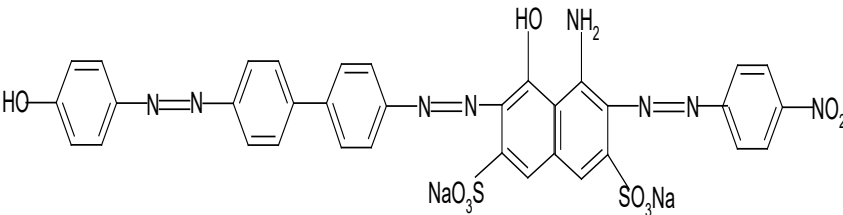
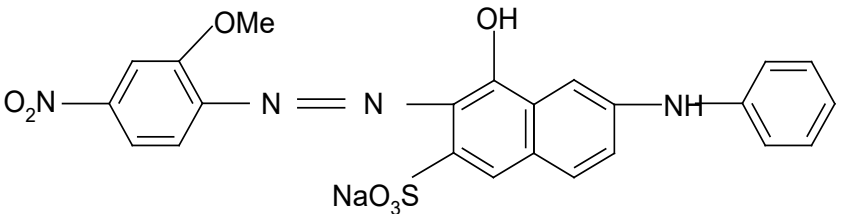
Задание 2 На регистрирующем спектрофотометре снять спектры поглощения видимых лучей исследуемых образцов (окрашенных пленок) и зафиксировать максимум поглощения (длину волны) для каждого образца (графа 3, табл. 2).

Провести сопоставление результатов визуальных спектроскопических наблюдений (по заданию 1) с данными, полученными в виде спектров поглощения на спектрофотометре (по заданию 2). При значительных расхождениях спектральных характеристик необходимо повторить и уточнить визуальные наблюдения.

Полученные на спектрофотометре СФ-18 спектральные кривые поглощения перенести с регистрирующего бланка прибора на кальку с выделением (цветными карандашами) участков длин волн, соответствующих спектральным цветам. Калька прикладывается к отчету о выполненной работе.

Таблица 2 - Спектры поглощения полиамидных пленок, окрашенных красителями различного химического строения

Марка красителя и химическое строение его молекулы	Визуальный вид спектра в окуляре спектроскопа	Максимум поглощения, λ_{max} , нм
Кислотный желтый		
Кислотный оранжевый		
Хромовый бордо С		
Кислотный красный 2С		

Кислотный синие- черный		
Кислотный голубой 3		
Прямой зеленый ЖХ		
Кислотный коричневый К		

Задание 3 Дать краткое письменное объяснение наблюдаемых зависимостей избирательного поглощения света, пользуясь положениями теории цветности, связывающими химическое строение и цвет органических соединений (красителей).

Вопросы

1. Физические основы цветности органических соединений
2. Характеристика электромагнитного спектра излучения, его видимой части

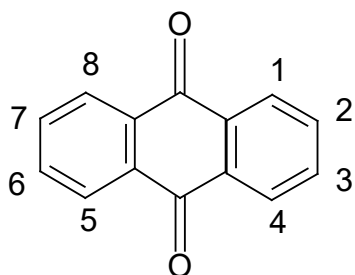
3. Избирательное поглощение света. Основной и дополнительный цвета. Спектральные кривые поглощения, интенсивность поглощения (гипер- и гипохромные эффекты)
4. Энергия возбуждения молекул. Бато- и гипсохромное смещение максимумов поглощения на спектральных кривых (углубление и повышение цвета)
5. Возможности управления цветом красителей при их синтезе

Лабораторная работа № 2

СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЯ АЛИЗАРИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

2.1 Краткие теоретические сведения

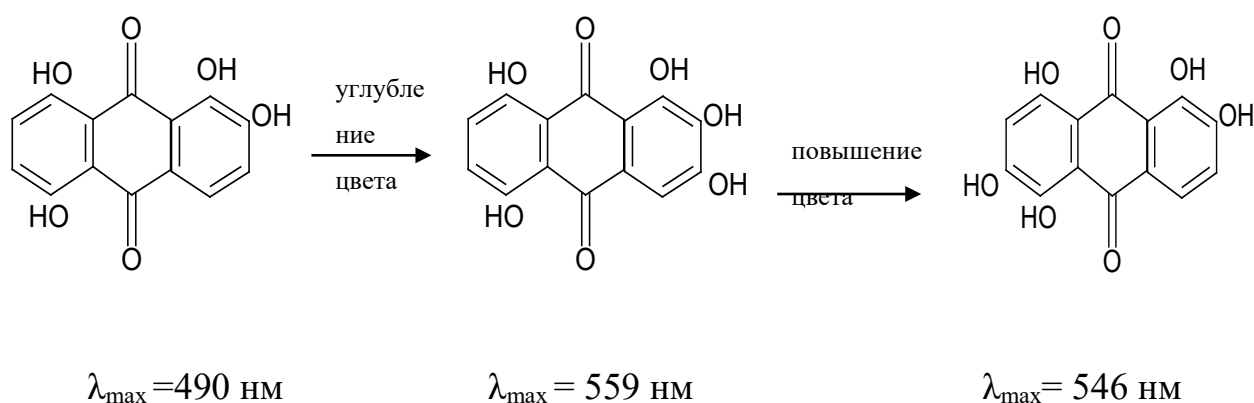
Краситель ализариновый оранжевый относится к классу антрахиноновых красителей- производных 9,10-антрахинона



Введение ЭД-заместителя в любое положение молекулы антрахинона приводит к взаимодействию между ним и одной из карбонильных групп по цепочке сопряженных двойных связей. Так как ЭД-заместитель в α -положении образует более длинную сопряженную цепь, чем в β -положении, то α -замещенные антрахинона характеризуются более глубоким цветом.

Введение второго ЭД-заместителя в положение 2 углубляет, а – в положение 3 – повышает цвет (если первый заместитель находится в положении 1). Поэтому 1,2-дигидроксиантрахинон (ализарин) имеет более глубокую (красновато-оранжевую) окраску по сравнению с 1-гидроксиантрахиноном (оранжевая окраска). Введение третьего и последующих ЭД-заместителей подчиняется тем же закономерностям: если они оказываются ближе к карбонильной группе, с которой вступают во взаимодействие по сопряженной цепи, чем один из уже имеющихся ЭД-заместителей, то цвет соединения повышается, если дальше – то углубляется. Например, 1,2,6-тригидроксиантрахинон (Флавопурпурин) имеет более высокий (желтый) цвет по сравнению с ализарином (1,2-дигидроксиантрахиноном).

Некоторые закономерности изменения цвета при различном положении ОН-групп в молекуле антрахинона показаны ниже



Антрахиноновые красители делятся на следующие группы:

- гидроксидантрахиноновые (ализариновые);
- аминдантрахиноновые;
- ациламиндантрахиноновые;
- антримиды;
- антрахинонилоксиадиазоловые

Ниже рассматривается только первая группа антрахиноновых красителей.

Гидроксиантрахиноны не обладают сродством к целлюлозному волокну и не могут окрашивать его по механизму крашения прямыми красителями. Практическое значение для целлюлозных материалов могут иметь красители, содержащие ОН-группу в α -(пери)- положении к атому кислорода карбонильной группы, что дает возможность образования внутрикомплексных соединений с атомами металлов (протравные красители). В настоящее время хлопчатобумажные и льняные ткани окрашивают другими (более удобными и эффективными) классами красителей (активными, кубовыми, сернистыми в жидкой форме и др.).

При введении в структуру гидроксиантрахинонов сульфо- и карбоксильных групп они приобретают свойства кислотных красителей. При этом они содержат $-SO_3H$ и, по крайней мере, одну ОН-группу в α – положении, что дает возможность использовать их как кислотно-протравные красители с получением ярких и прочных окрасок (подобных тем, которые дают арилметановые красители).

Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) – первый представитель большой группы протравных антрахиноновых красителей. В настоящее время его получают щелочным плавлением (40 % NaOH) 2-хлорантрахинона в присутствии окислителя (KNO_3) и хлорида натрия при температуре $235^\circ C$ и давлении 2.2 МПа в течение 3 ч. По другому способу ализарин можно получить щелочным плавлением антрахинон-2-сульфокислоты. Одновременно образуются 1,2,6- и 1,2,7- тригидроксиантрахиноны (соответственно, Флавопурпурин и Антрапурпурин), которые имеют более желтый цвет по сравнению с ализарином.

Процесс крашения ализарином проводят по алюминиево-кальциевой протраве с образованием внутрикомплексного соединения ярко-красного (кумачового) цвета с синеватым оттенком, известного под названием «Крапплак» и используемого при производстве полиграфических и

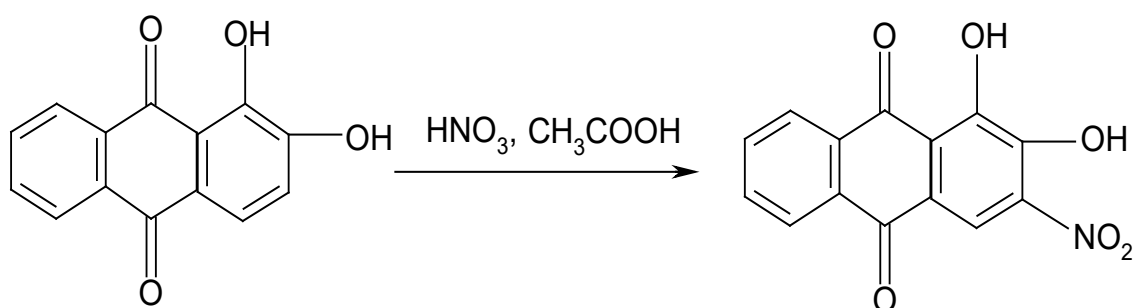
художественных красок. С солями других металлов ализарин образует подобные соединения различных цветов: с хромовыми – коричневый, с железными – фиолетовый и др.

При нитровании ализарина в среде о-дихлорбензола при 40° С образуется 3-нитроализарин (краситель Ализариновый оранжевый), который образует устойчивые оранжевые окраски (Al), фиолетовые (Fe) и красновато-оранжевые по хромовой протраве. В качестве текстильного материала лучше использовать шерстяные или шелковые ткани.

2.2 Выполнение лабораторной работы

Задание 1 Синтез ализаринового оранжевого

Схема синтеза красителя



Описание синтеза 1.6 г порошка ализарина размешивают с 15 мл ледяной уксусной кислоты и к полученной суспензии по каплям при перемешивании добавляют 1 мл HNO_3 (пл. 1.4), что сопровождается разогреванием реакционной массы. После 10-15 мин размешивания смесь приобретает светло-желтый цвет и из нее выделяется осадок красителя, который отсасывают на водоструйном насосе, промывают на фильтре и высушивают при комнатной температуре.

Задание 2 Крашение полиамидной пленки

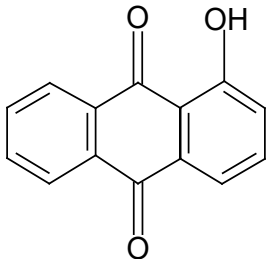
В соответствии с заданием необходимо окрасить образцы полиамидной пленки следующими органическими соединениями

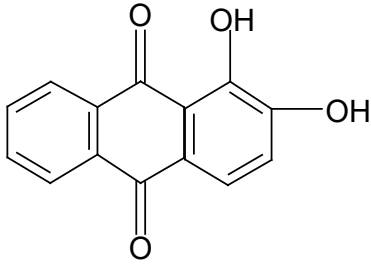
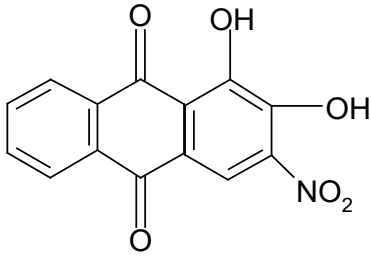
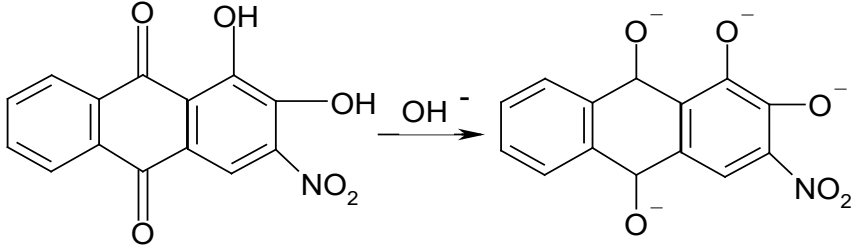
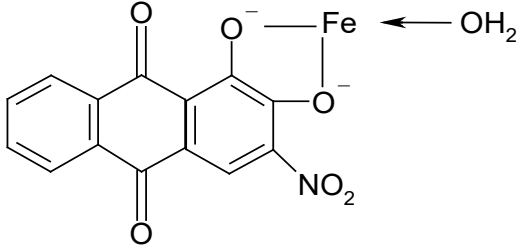
- 1,2-дигидроксиантрахиноном (ализарином);
- 3-нитро-1,2-дигидроксиантрахиноном (ализариновым оранжевым);
- ализариновым оранжевым с последующей обработкой раствором NaOH (pH=10);
- то же с последующей обработкой раствором FeCl₃;
- то же с последующей обработкой раствором Al₂ (SO₄)₃;
- то же с последующей обработкой раствором K₂Cr₂O₇

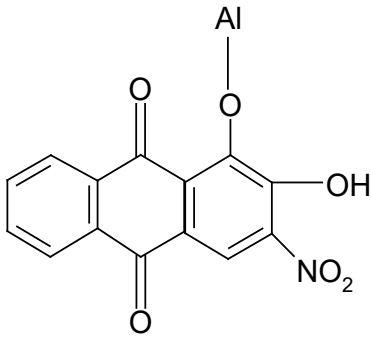
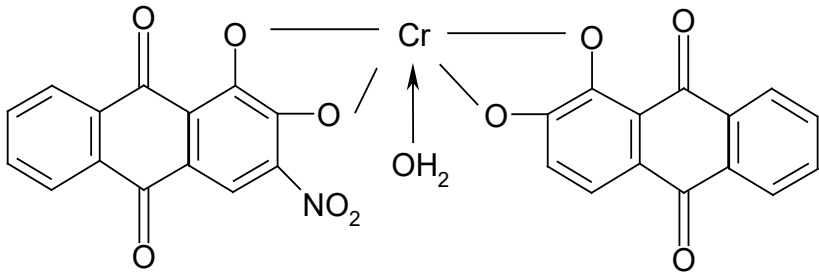
Задание 3 Спектрофотометрический анализ окрашенных образцов полиамидной пленки

Окрашенные образцы полиамидной пленки подвергаются спектрофотометрическому анализу (СФ-18) с воспроизведением полученных спектров на кальке и определением максимума поглощения (λ_{max} , нм). Полученные результаты свести в табл. 3

Таблица 3 - Спектры окрашенных полиамидных пленок

Органическое соединение	Вид спектра поглощения	λ_{max} , нм
1-гидроксиантрахинон 		

1,2-дигидроксиантрахинон (ализарин) 		
3-нитро-1,2-дигидроксиантрахинон (ализариновый оранжевый) 		
Ализариновый оранжевый с обработкой NaOH 		
Ализариновый оранжевый с обработкой FeCl₃ 		

Ализариновый оранжевый с обработкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 		
Ализариновый оранжевый с обработкой $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 		

Задание 4 Дать письменное объяснение характера изменения цвета окрашенных растворов и пленок при исследуемых обработках и вида полученных в этих случаях спектров поглощения, опираясь на положения теории цветности органических соединений (4 и 7 положения).

Вопросы

1. Антрахиноновые красители и их хромофорная система. Изменение цвета красителей при введении в молекулу заместителей.
2. Гидроксиантрахиноновые красители. Получение ализарина.
3. Влияние ионизации функциональных групп красителя на его цветность.

4. Влияние комплексообразования с атомами металлов в молекуле красителя на его цветность

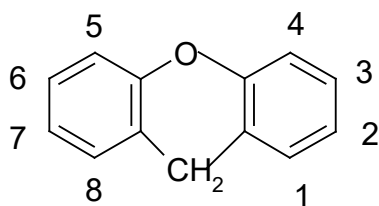
Лабораторная работа № 3

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕИНА

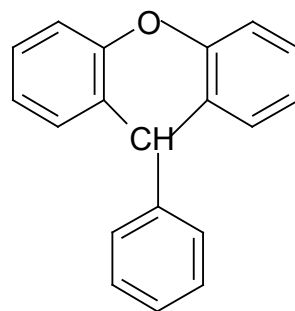
3.1 Краткие теоретические сведения

По химической классификации флуоресцеин относится к классу арилметановых красителей (группа ксантеновых и подгруппа дигидроксиксантеновых красителей), которые, являясь гетероциклическими аналогами фталеиновых красителей, в отличие от последних, не изменяют цвет под действием щелочей.

Ксантеновые красители являются производными ксантена (1) и 9-фенилксантена (2)



1



2

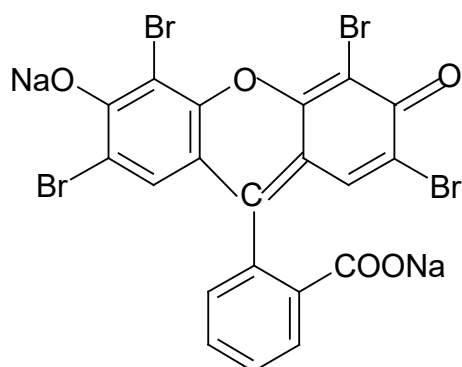
Практический интерес представляют производные соединения (2), имеющие в орто-положении к центральному атому углерода сульфо- или карбоксильную группы.

Флуоресцеин – простейший представитель дигидроксиксантовых красителей, его получают конденсацией фталевого ангидрида с резорцином в присутствии водоотнимающих веществ (схему и описание синтеза см. в п. 3.2). Щелочной раствор флуоресцеина обладает сильно выраженной зеленой флуоресценцией, которую можно наблюдать даже при разбавлении раствора красителя в отношении $1 : 4 \cdot 10^7$.

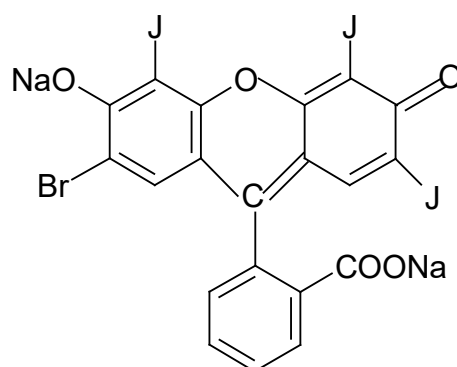
Флуоресцентные (люминесцентные) красители характеризуются специфической способностью к выделению энергии в виде электромагнитного излучения (света) при переходе молекул из возбужденного состояния в основное, причем этот процесс протекает с сохранением или изменением спина электрона (мультиплетности). В первом случае процесс носит название флуоресценции, во втором – фосфоресценции. Практически люминесценция заключается в преобразовании световых лучей в более длинноволновые и, если этим свойством обладают соединения, поглощающие лучи в видимой области спектра (обычные красители), то это приводит к значительному возрастанию интенсивности окраски (коэффициента экстинкции) и такие красители называются «флуоресцентными» (люминесцентными, люминофорами). Они имеют специальное назначение (светящиеся объекты, надписи, знаки отличия и др.) и используются для усиления эффекта художественно-колористического оформления изделий.

Вследствие низкого сродства к текстильным волокнам, флуоресцеин образует окраски с низкой устойчивостью к мокрым обработкам. При введении в молекулу красителя атомов галогенов происходит углубление цвета и некоторое повышение прочности окрасок. Так, тетрабромфлуоресцеин (эозин) (3) и тетраиодфлуоресцеин (эритрозин) (4)

имеют более широкое практическое использование при производстве чернил, карандашей, окрашенной бумаги и в качестве пищевых красителей, а также в качестве сенсibilizаторов в фотографических процессах.



(3)

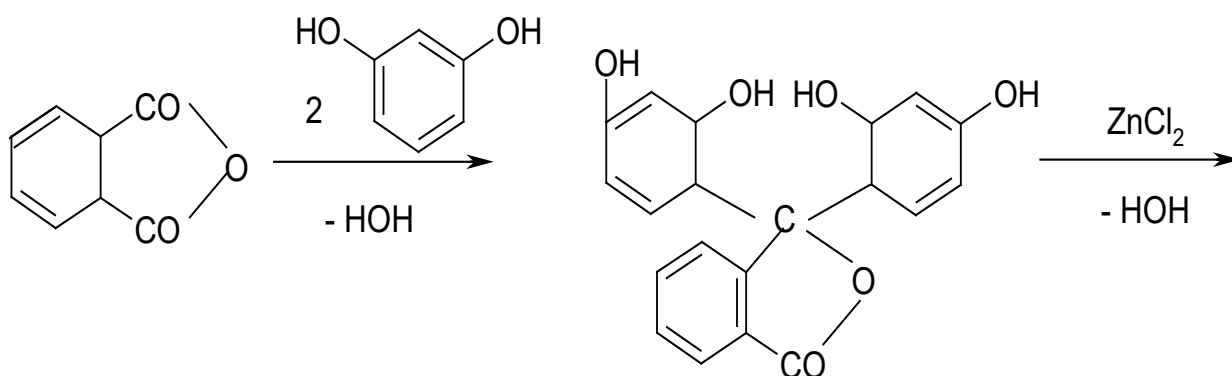


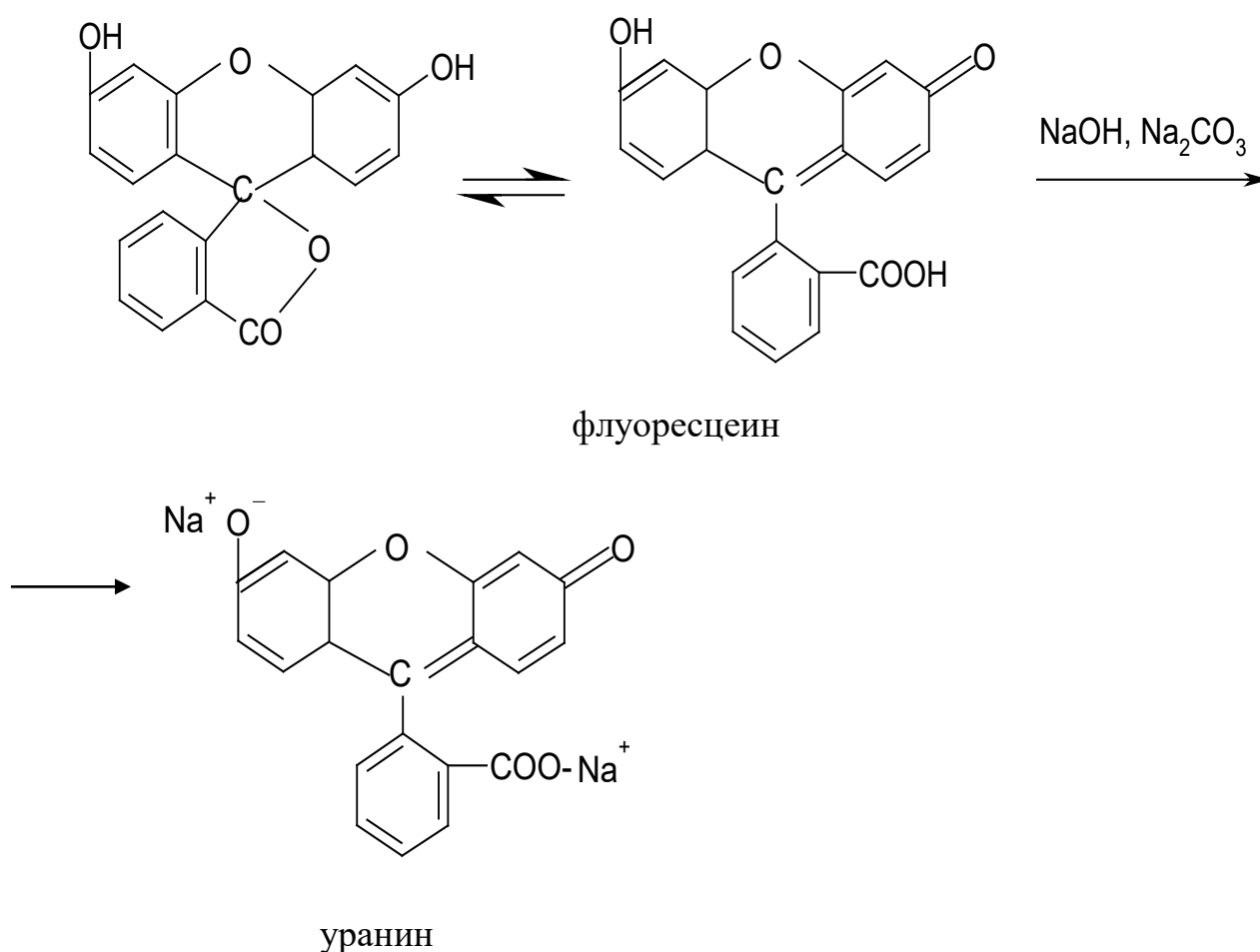
(4)

3.2 Выполнение лабораторной работы

Задание 1 Синтез флуоресцеина

Произвести синтез флуоресцеина по следующей схеме химической реакции





2.75 г резорцина тщательно растереть в ступке с 2.1 г фталевого ангидрида, поместить полученную смесь в фарфоровый тигель и нагреть в электропечи до 130° С в течение времени, необходимого для ее полного расплавления. После охлаждения тигля на воздухе (до 25° С) ввести небольшими порциями при размешивании 1.7 г измельченного хлорида цинка. После этого тигель снова поместить в электропечь, повысить температуру до 200° С и выдержать при этой температуре в течение 25 мин до полного загущения реакционной массы. Для получения натриевой соли флуоресцеина 1 г синтезированного красителя размешать с 1.5 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия, добавить 40 мл воды (проверить щелочность и при необходимости добавить карбонат натрия до pH= 10,5 – 11,0, затем произвести фильтрование, после чего фильтрат выпарить досуха на водяной бане.

Задание 2 Крашение флуоресцеином шерстяного волокна

Рецептура и режим крашения

Масса окрашиваемого волокна, $m = 1$ г

Модуль красильной ванны, $M = 50$

Объем красильной ванны $V = M \cdot m = 50$ мл

Рецепт красильной ванны (в % от массы волокна)

Краситель (флуоресцеин)	1
Сульфат натрия (Na_2SO_4)	10
Уксусная кислота (CH_3COOH)	6

Расчет количества химикатов для приготовления красильной ванны (на примере сульфата натрия)

1. Определение массы сульфата натрия (10% от массы волокна)

$$m = 1 \text{ г} \times 0.1 = 0.1 \text{ г}$$

2. Сульфат натрия имеется в виде 10%-ного водного раствора, поэтому его количество в красильной ванне рассчитывается по пропорции (с учетом п. 1)

10 г Na_2SO_4 в 100 мл раствора

0.1 г Na_2SO_4 в X мл раствора

$$\text{отсюда} \quad X = \frac{0.1 \times 100}{10} = 1 \text{ мл 10\%-ного раствора } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Аналогично рассчитывается количество остальных компонентов красильной ванны с учетом их исходной концентрации

Режим крашения

Предварительно смоченное теплой водой шерстяное волокно окрашивают флуоресцеином в указанной ванне при кипении (100 °C) в течение 60 мин, затем промывают теплой водой с неионогенным ПАВ, холодной водой и высушивают на воздухе.

У окрашенного образца оценить яркость окраски (визуально) и устойчивость к мокрым обработкам и трению (в соответствии с ГОСТ)

Вопросы

1. Реакции конденсации
2. Ксантеновые красители. Красители группы флуоресцеина
3. Сущность явления флуоресценции (люминесценции) и его использование в технике и для колорирования текстильных материалов

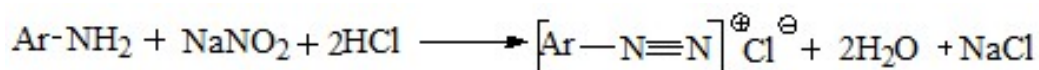
Лабораторная работа № 4

Синтез моноазокрасителя метилового оранжевого

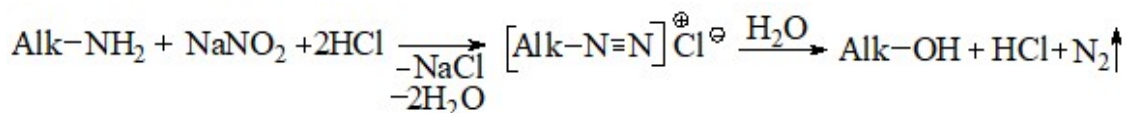
4.1. Общая характеристика реакций диазотирования и азосочетания

Диазотированием называют реакции взаимодействия первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, в результате которых образуются соли диазония.

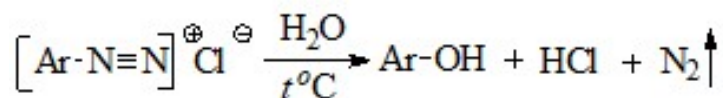
Уравнение реакции диазотирования в общем виде может быть записано следующим образом:



При взаимодействии первичных алифатических аминов с азотистой кислотой образующаяся соль диазония неустойчива и тут же разлагается с выделением азота и образованием спирта:



Несмотря на то, что стабильность ароматического диазокатиона выше, чем алифатического (см. объяснение в [1, с.345-346]), тем не менее, при температуре выше 50°C он медленно разлагается водой:



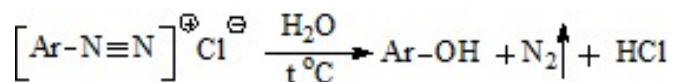
Поэтому в синтезах с использованием солей диазония всегда применяют их свежеприготовленные растворы.

При диазотировании возможен ряд побочных реакций. Соль диазония образуется только при избытке минеральной кислоты (pH 1–2), т. к. при недостатке ее (pH 5–7) образовавшаяся соль диазония взаимодействует с амином, образуя не растворимый в воде диазоаминобензол:



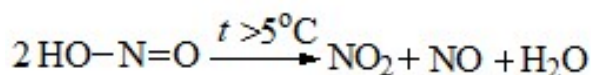
Для предотвращения этой реакции следует поддерживать избыток минеральной кислоты.

Диазотирование почти всегда проводят в водной среде, поэтому возможна еще одна побочная реакция – гидролиз соли диазония с образованием фенола:



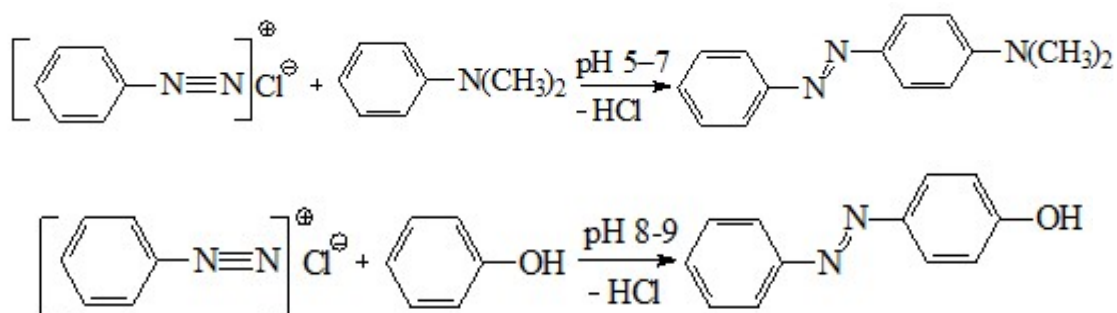
Эту реакцию можно свести к минимуму, тщательно соблюдая температурный режим диазотирования (0–5°C).

Повышение температуры способствует протеканию и реакции разложения азотистой кислоты:



Из-за неустойчивости азотистой кислоты, эту реакцию не удастся предотвратить даже при низкой температуре, поэтому натрий–нитрита всегда берут на 10–20% больше.

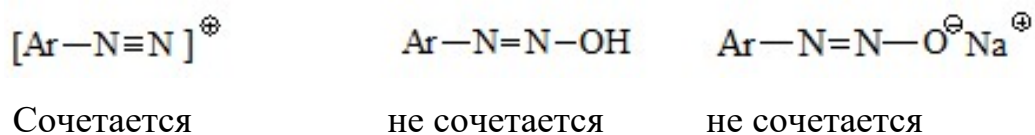
Взаимодействия солей диазония с ароматическими аминами или фенолами, в результате которых получаются азосоединения, называют реакциями **азосочетания**. Азосоединения окрашены и широко используются на практике как красители. При получении азокрасителей субстрат (амин или фенол) называют азосоставляющей, а реагент (соль диазония) – диазосоставляющей. Реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения (SE) в ароматическом ядре и может быть представлена следующими уравнениями:



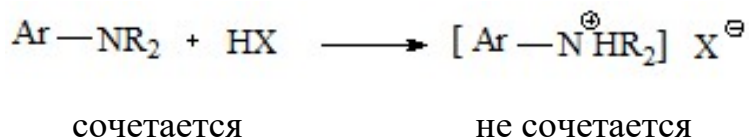
Катион диазония – слабый электрофил вследствие делокализации (+)-заряда по ароматическому ядру. Поэтому он способен реагировать только с наиболее активными ароматическими нуклеофилами, а это такие, которые содержат сильные электронодонорные заместители, т. е. фенолы и ароматические амины. Электрофильность диазоний-катиона существенно повышается, если в орто - или пара-положении к диазогруппе находится электроноакцепторная группа (например, 2,4-динитрофенилдиазоний уже сочетается с эфиром фенола).

Из-за малой активности и больших размеров катион диазония атакует в азосоставляющей преимущественно пара-положение к активирующей гидроксигруппы - или аминогруппы. И только когда пара-положение занято, реакция азосочетания протекает по орто-положению субстрата.

Реакцию азосочетания всегда проводят при определенном рН, от величины которого зависит активность азосоставляющей. Диазокатион устойчив в кислой среде, в щелочной же среде сам он превращается в нуклеофил, не способный сочетаться с фенолами и аминами:



Если азосоединение – амин, то в сильноокислой среде большая его часть будет находиться в виде соли, которая является электрофилом и не будет сочетаться с катионом диазония:



Поэтому сочетание с аминами проводят всегда в слабокислой среде (рН 5–7), при котором концентрации и амина, и диазоний-катиона будут высокими.

Для сочетания с фенолами предпочтительна щелочная среда. В этом случае активируется фенол с образованием фенолят-иона, который является

более сильным нуклеофилом и гораздо более активной азосоставляющей, чем сам фенол:



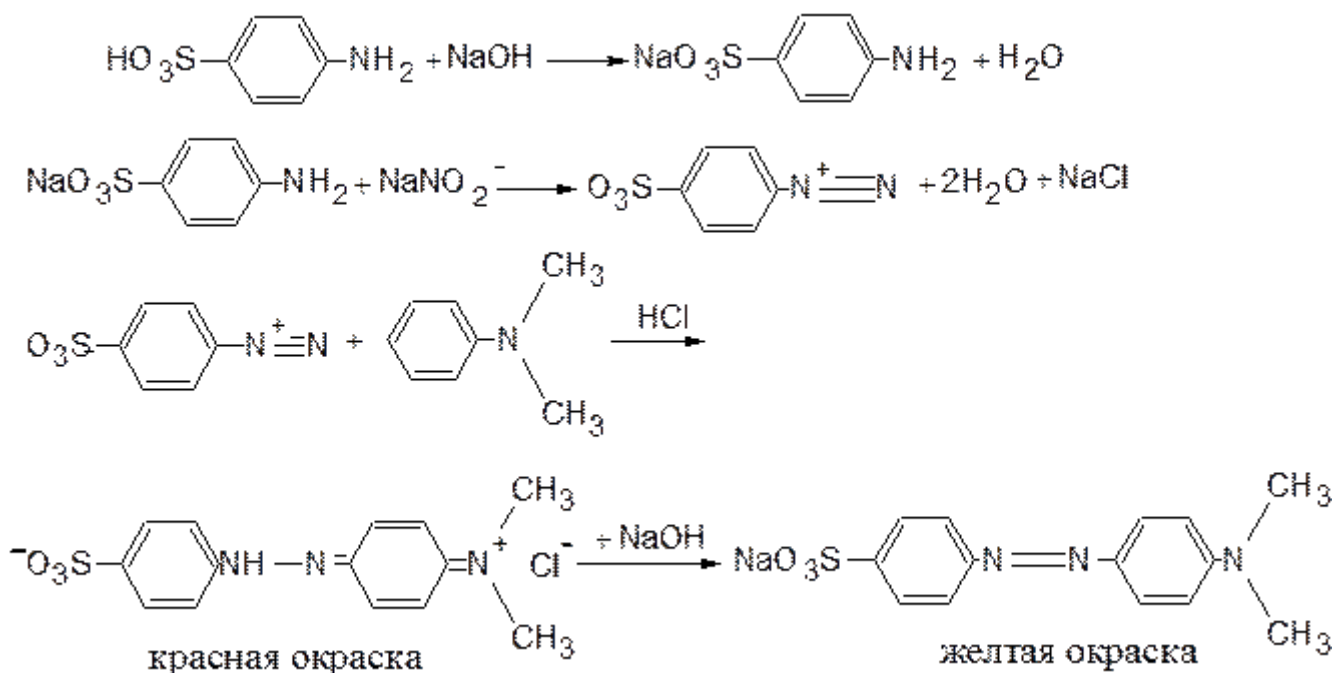
сочетается медленно сочетается быстро

Но в сильнощелочной среде теряется электрофильность диазокатиона, который медленно превращается в диазотат-анион, не способный к сочетанию. Поэтому азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (рН 8–9), в которой концентрация диазокатиона еще достаточна для реакции.

4.2. Выполнение лабораторной работы

Задание 1. Синтез метилового оранжевого (гелиантина)

Уравнения основных реакций:



Первая стадия – получение диазосоставляющей п-сульфофенил-диазоний-хлорида. В химическом стакане № 1 объемом 50 мл взвешивают 1 г сульфаниловой кислоты, сюда же приливают раствор 0,1 г гидроксида натрия в 2,5 мл воды и при легком нагревании и перемешивании добиваются полного растворения кислоты (раствор должен иметь рН > 7). В конической колбе на 50 мл готовят раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды, который

приливают к раствору соли сульфаниловой кислоты и охлаждают до 2–5 °С. В стакан №2 объемом 100 мл вносят 0,5 мл соляной кислоты (d_4^{20} 1,34), охлаждают в ледяной бане и небольшими порциями при перемешивании приливают смесь сульфаниловой кислоты и нитрита натрия. Спустя несколько минут появляется белый осадок соли диазония.

Вторая стадия – получение метилоранжа реакцией азосочетания. Приготовление азосоставляющей. В химическом стакане № 3 объемом 50 мл растворяют 1 г N, N-диметиланилина в разбавленной соляной кислоте, которую готовят, смешивая 0,85 мл конц. HCl (d_4^{20} 1,34) с 10 мл воды. Раствор перемешивают и охлаждают в ледяной бане.

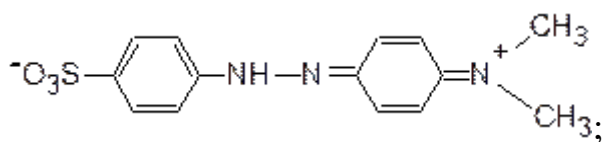
Осуществление реакции азосочетания. К суспензии соли диазония (стакан № 2) быстро приливают раствор азосоставляющей (стакан № 3), тщательно перемешивают и добавляют раствор 0,4 г гидроксида натрия в 2,5 мл воды (стакан № 4). После перемешивания измеряют величину pH, которая должна быть не ниже 9 (если $pH < 9$, добавляют NaOH до явно щелочной реакции). Реакционную смесь насыщают поваренной солью (для уменьшения растворимости красителя в воде) и оставляют в ледяной бане на 1–2 часа для кристаллизации метилоранжа.

Выделение и очистка метилоранжа. Оранжевый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, перекристаллизовывают из воды и высушивают. Выход 80%. Идентификацию метилоранжа осуществляют по его цвету: в кислой среде (красный), в щелочной – оранжево–желтый.

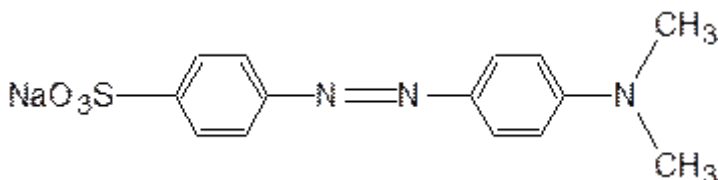
Задание 2. Доказательство индикаторных свойств метилоранжа (гелиантина)

В щелочной среде гелиантин имеет желтый, в нейтральной – оранжевый, в кислой – красный цвет. Он изменяет цвет при $pH = 3,2-4,4$, вследствие превращения одной хромофорной группы в другую.

Красный гелиантин имеет хиноидную группировку:



при прибавлении к нему щелочи образуется желтый гелиантин с азогруппой:



Техника безопасности. В синтезе красителя используют достаточно концентрированные растворы едкого натра, которые при попадании на кожу или слизистые оболочки могут вызвать сильное раздражение и даже химические ожоги. В этом случае места поражения следует промыть обильно струей воды, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты (находится в уголке по технике безопасности) и опять обильно водой. Сульфаниловая кислота и диметиланилин также могут вызвать раздражение кожи при небрежном с ними обращении.

Вопросы

1. Какую реакцию называют реакцией диазотирования? Какие амины способны вступать в нее и почему?
2. В какой форме – основания или соли – амин способен диазотироваться? Объясните образование этой формы в условиях реакции диазотирования.
3. Поясните роль кислоты в реакции диазотирования. Сколько моль кислоты в синтезе берут на 1 моль амина? Какая побочная реакция протекает при недостатке кислоты?
4. При какой температуре и почему проводят диазотирование? Какие побочные продукты образуются при нарушении теплового режима?
5. Какие реакции называют реакциями азосочетания? Укажите диазо - и азосоставляющие в синтезе метилоранжа.

6. В какой среде и почему осуществляется реакция азосочетания с: а) фенолами, б) ароматическими аминами?

Лабораторная работа №5

СИНТЕЗ ПЕРВИЧНОГО ДИС-АЗОКРАСИТЕЛЯ С СОПРЯЖЕННЫМИ АЗОГРУППАМИ (КИСЛОТНЫЙ СИНЕ- ЧЕРНЫЙ)

5.1 Краткие теоретические сведения

Азокрасители, которые в своей структуре имеют азогруппы (- N=N-) составляют значительную часть от общего числа красителей различного химического строения.

Красители, содержащие в хромофорной системе две и более азогрупп получили название дис- и полиазокрасителей. По строению их можно разделить на две большие группы: красители с сопряженными азогруппами и красители с разобщенными азогруппами.

Существуют следующие группы красителей с сопряженными азогруппами:

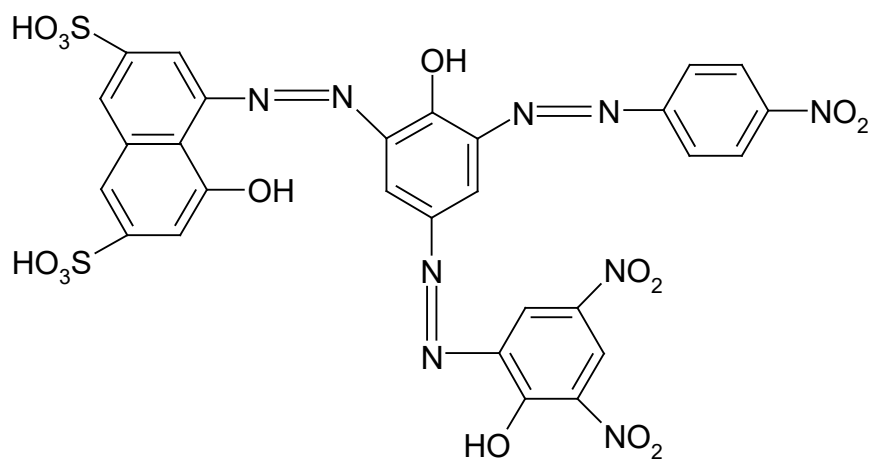
1. Первичные дис- и полиазокрасители, которые получают по общим схемам



где М – моноамин, взятый в качестве диазосоставляющей; С – центральная азосоставляющая.

В качестве центральной азосоставляющей используют, главным образом, резорцин и Аш-кислоту, реже – парафенилендиамин и другие соединения, способные к двойному азосочетанию. К данной группе относится краситель кислотный сине-черный, образующийся из Аш-кислоты, паранитроанилина и анилина и используемый для окрашивания материалов из шерстяных волокон. При синтезе красителя первое сочетание проводят в обратном порядке: слабокислый раствор Аш-кислоты, полученный добавлением к ее суспензии соды или щелочи, приливают к охлажденному до 4-5° С раствору соли п-нитробензолдиазония. К образовавшейся суспензии моноазокрасителя добавляют соду, охлаждают до 5-7°С и приливают раствор соли бензолдиазония. Полученный дисазокраситель высаливают добавлением хлорида натрия (более детальное изложение и схема синтеза красителя кислотного сине-черного даны в описании хода выполнения лабораторной работы).

Среди красителей данной группы можно выделить как более ценные: кислотный светло-коричневый для кожи и анодированного алюминия, кислотный черный для валяльно-обувной продукции (смесь сине-черного с оранжевым и бордо) и кислотный коричневый К для окрашивания кожи и шелка с образованием окрасок удовлетворительной прочности:

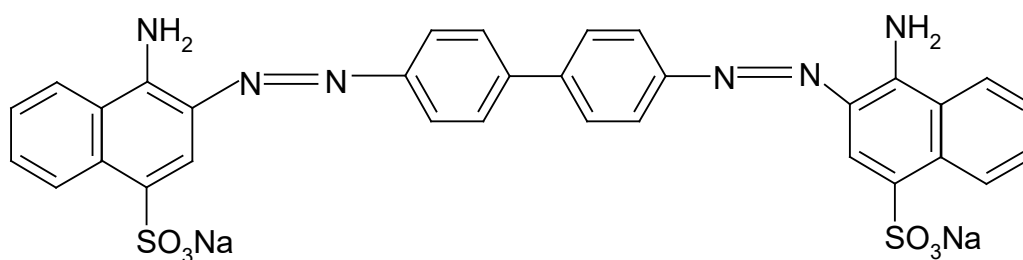


2. Дисазокрасители – производные диаминов, получают по схеме:

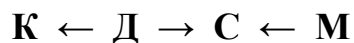


где D - диамин (бисдiazосоставляющая); K и K₁ – азосоставляющие

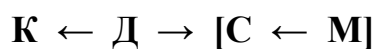
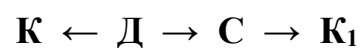
Примером такого красителя может служить Конго красный:



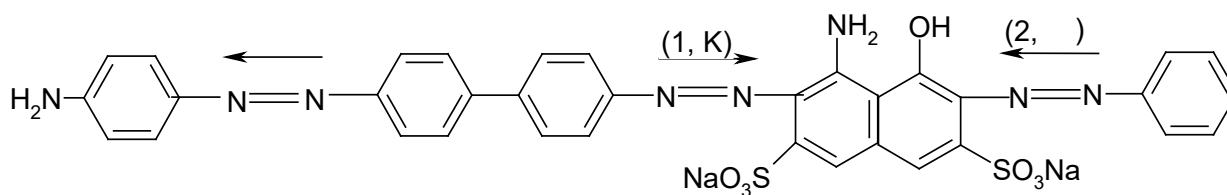
3. Полиазокрасители – производные диаминов получают по более сложным схемам, например:



A



Очередность сочетания указывается цифрами на стрелках, иногда одновременно указывается среда, в которой протекает реакция, например



Прямой черный 3

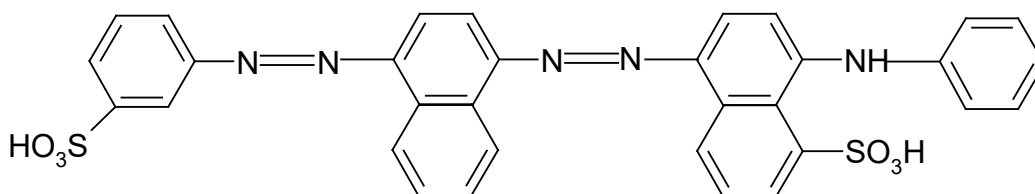
Практическое значение имеют красители, получаемые из м-фенилен- и м-толуидендиаминов (основной коричневый и основной коричневый 2К, содержащий метильные группы). Оба красителя применяются для крашения кожи и иногда хлопка по таниновой протраве, а также приготовления полиграфических лаков.

4. Вторичные дисазокрасители получают по схеме:



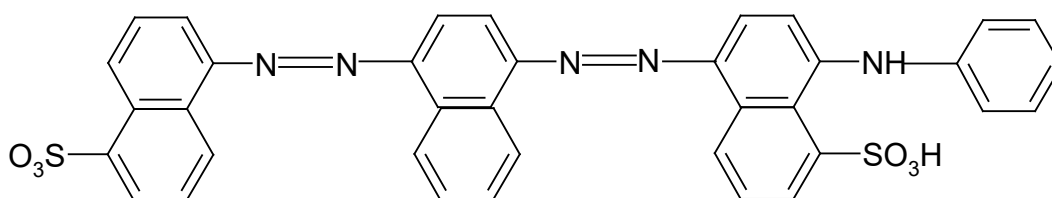
Красители данной группы охватывают всю гамму цветов, кроме желтого. В основном они относятся к классу кислотных красителей, но введение в молекулы групп, придающих субстантивные свойства, позволяет получать некоторые марки прямых красителей.

Одним из важнейших представителей данной группы красящих веществ является кислотный синий К (метаниловая кислота $\rightarrow$ α -нафтиламин $\rightarrow$ толилперикислота)



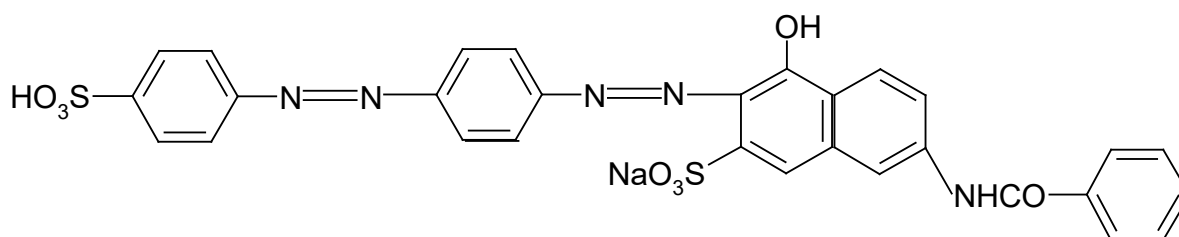
Этот краситель образует на материалах из белковых волокон (шерсть, шелк) красивые темно-синие окраски с высокой устойчивостью к стирке и валке.

К числу вторичных дисазокрасителей относится и один из лучших кислотных красителей черного цвета – кислотный черный С (5-аминонафталин 1-сульфокислота $\rightarrow$ α -нафтиламин $\rightarrow$ фенилперикислота)



Данный краситель окрашивает шерсть и шелк в черный цвет с синеватым оттенком, полученные окраски имеют устойчивость к свету на уровне 6-7 баллов, стирке – 5 баллов.

Введение в молекулы вторичных дисазокрасителей амидных групп сообщает им сродство к целлюлозному волокну, т.е. свойства прямого красителя. Примером может служить прямой красный светопрочный 2С, который получают сочетанием диазотированной 4-аминоазобензол-4¹-сульфокислоты с бензоил-И-кислотой



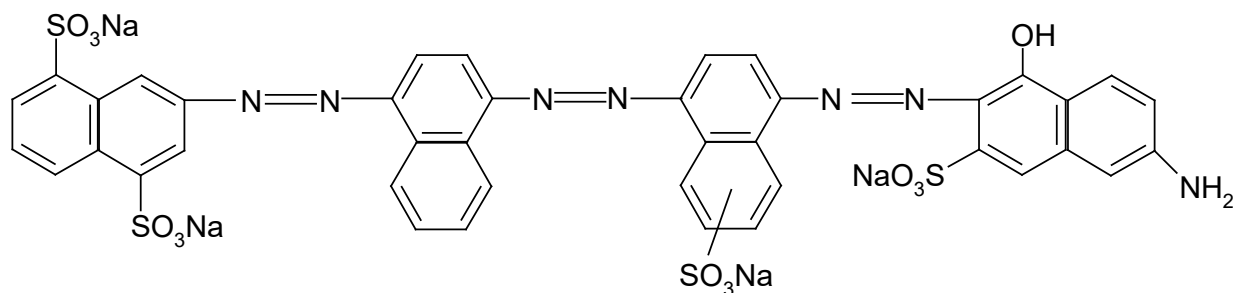
Краситель образует прочные окраски при крашении хлопка в слабощелочной среде в присутствии нейтральных (сильных) электролитов.

5. Вторичные полиазокрасители получают по схеме:



При числе азогрупп в молекулах красителей этой группы равном 3 и более они обладают свойствами прямых красителей и имеют сродство к

целлюлозному волокну независимо от типа ауксохромных групп. Одновременно увеличение количества – N=N= групп до 3-4 приводит к углублению цвета. Типичным представителем вторичных полиазокрасителей является прямой синий светопрочный, который получают из amino-Ц-кислоты, α-нафтиламина и смеси аминафталинсульфокислот и И-кислоты

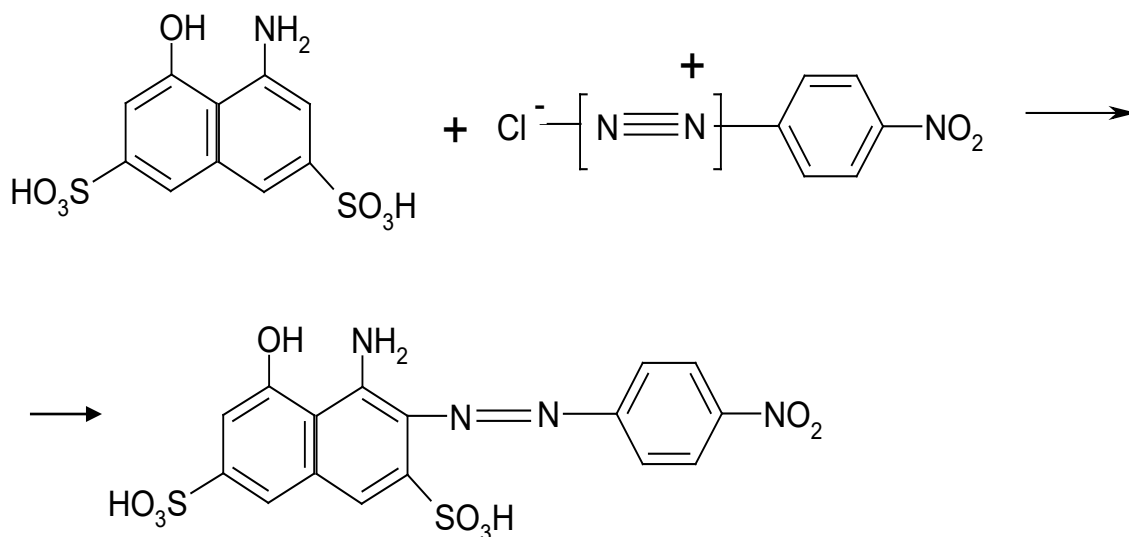


Прямой синий светопрочный применяют для крашения хлопка и вискозного волокна с образованием окрасок, устойчивых к свету и мокрому обработкам. Из других красителей этой группы следует указать прямой диазо-зеленый светопрочный – один из самых светостойких красителей, используемых для узорчатой расцветки хлопчатобумажных и шелковых тканей.

5.2 *Выполнение лабораторной работы*

Задание 1. Синтез красителя кислотного сине-черного

Схема получения моноазокрасителя



5.2.1 Диазотирование п-нитроанилина

1.4 г нитроанилина растворить при слабом (30-40°C) нагревании в 1.7 мл концентрированной соляной кислоты (HCl, пл. 1.19) и 20 мл воды. В отдельном стакане приготовить смесь 30 г льда, 50 мл воды, 1 мл HCl и 0.7 г нитрита натрия. К этой смеси при интенсивном перемешивании прилить первый приготовленный раствор солянокислого нитроанилина. Окончание реакции установить самостоятельно. В случае образования нерастворимых хлопьев диазоаминосоединения их отделить путем фильтрования раствора.

5.2.2 Приготовление раствора азосоставляющей

3,4 г Аш-кислоты растворить в 25 мл теплой воды с добавлением карбоната натрия (соды) до щелочной реакции раствора

5.2.3 Синтез моноазокрасителя

К раствору Аш-кислоты добавить лед с охлаждением до 10°C, далее ввести соляную кислоту до слабокислой реакции и при перемешивании прилить раствор диазосоставляющей (окончание реакции установить самостоятельно).

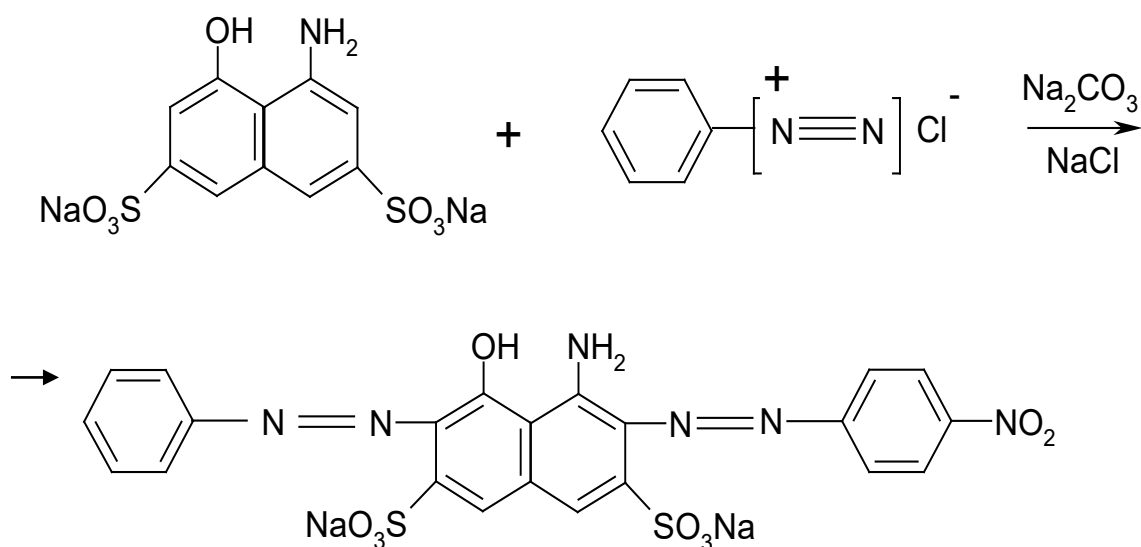
5.2.4 Получение дисазокрасителя

5.2.4.1 Диазотирование анилина

1 г анилина смешать в стакане с 3 мл горячей воды и затем прилить 2.5 мл. соляной кислоты (пл. 1.19). Температуру раствора понизить до 0°C и при перемешивании добавить раствор 0.7 г нитрита натрия в 3.5 мл воды (окончание реакции установить самостоятельно)

5.2.4.2 Синтез дисазокрасителя

Схема синтеза



К раствору моноазокрасителя добавить 4 г соды до щелочной среды (контроль pH) и постепенно прилить раствор диазосоставляющей. По окончании реакции азосочетания (установить самостоятельно) реакционную массу нагреть до 80°C и провести высаливание красителя добавкой хлорида натрия и высушить при 90°C.

Задание 2

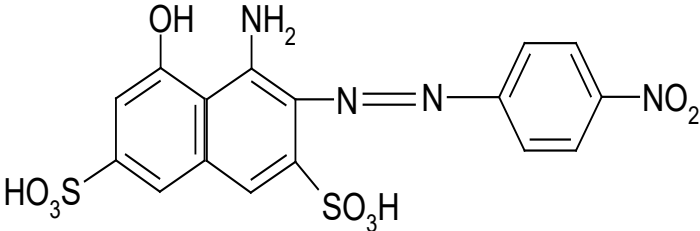
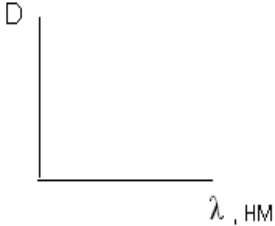
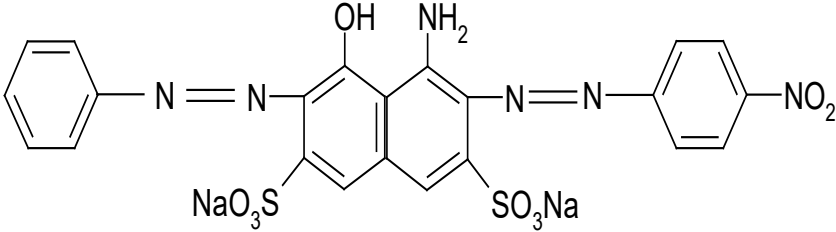
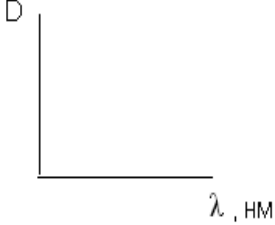
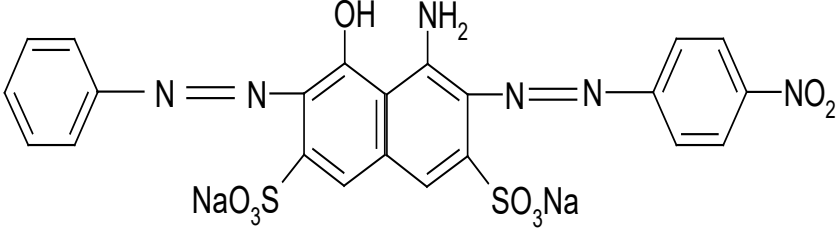
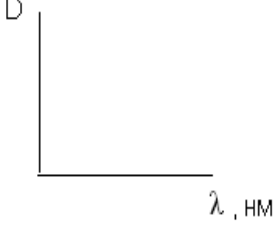
Провести процесс крашения полиамидной пленки:

- моноазокрасителем;
- полученным дисазокрасителем (кислотным сине-черным);

- красителем кислотным сине-черным промышленного производства.

На спектрофотометре снять спектры поглощения окрашенных пленок и определить длины волн, соответствующие максимуму поглощения для каждого образца (табл. 4).

Таблица 4 - Спектры поглощения окрашенных полиамидных пленок

Формула красителя	$\lambda_{\max}$, нм	Вид спектра поглощения
Моноазокраситель 		
Дисазокраситель 		
Кислотный сине-черный (промышленный кр-ль) 		

На основании анализа полученных результатов сделать выводы о характере изменения спектров поглощения пленок, окрашенных полученными красителями и их химической однородности.

Рецепт красильной ванны (в % от массы пленки)

Краситель - 1;

CH₃COOH (90%) – 1

Модуль ванны – 50

Масса пленки - г

Приготовление раствора красителя

Краситель затереть в пасту с небольшим количеством теплой умягченной воды, залить горячей водой и тщательно размешать. Полноту растворения красителя проверить нанесением капли на фильтровальную бумагу.

Режим крашения

Образец полиамидной пленки обработать при температуре 40-50°C в растворе, содержащем 1% 30 %-ной уксусной кислоты в течение 15 мин, затем ввести подготовленный раствор красителя, поднять температуру до 90-98°C и красить в течение 40-60 мин. В конце крашения для усиления выбираемости красителя ввести дополнительное количество (3% от массы пленки) уксусной кислоты. Окрашенный образец пленки промыть холодной водой и высушить на воздухе.

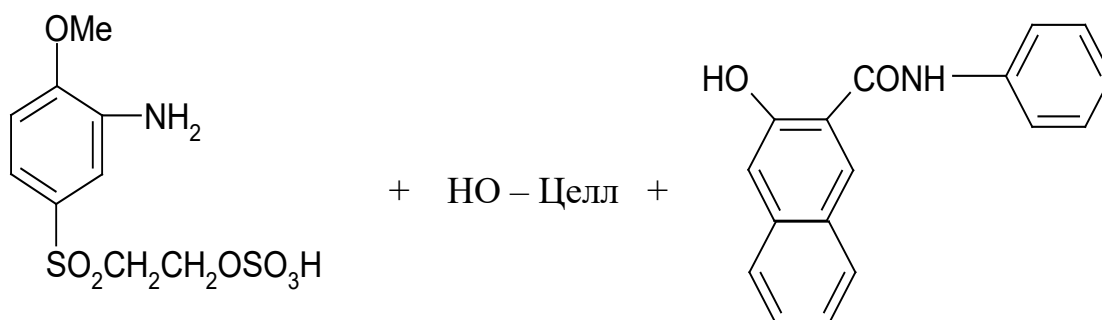
Вопросы

1. Синтез и свойства азокрасителей с сопряженными азогруппами
2. Особенности реакции азосочетания с соединениями, содержащими одновременно гидроксильную и аминогруппы
3. Дис- и полиазокрасители (классификация по схемам синтеза, строение и цвет, применение для крашения волокнистых материалов)

Лабораторная работа № 6

СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЯ, КОВАЛЕНТНО ФИКСИРУЮЩЕГОСЯ НА ВОЛОКНЕ

Задание 1 Осуществить синтез красителя на ткани из хлопка



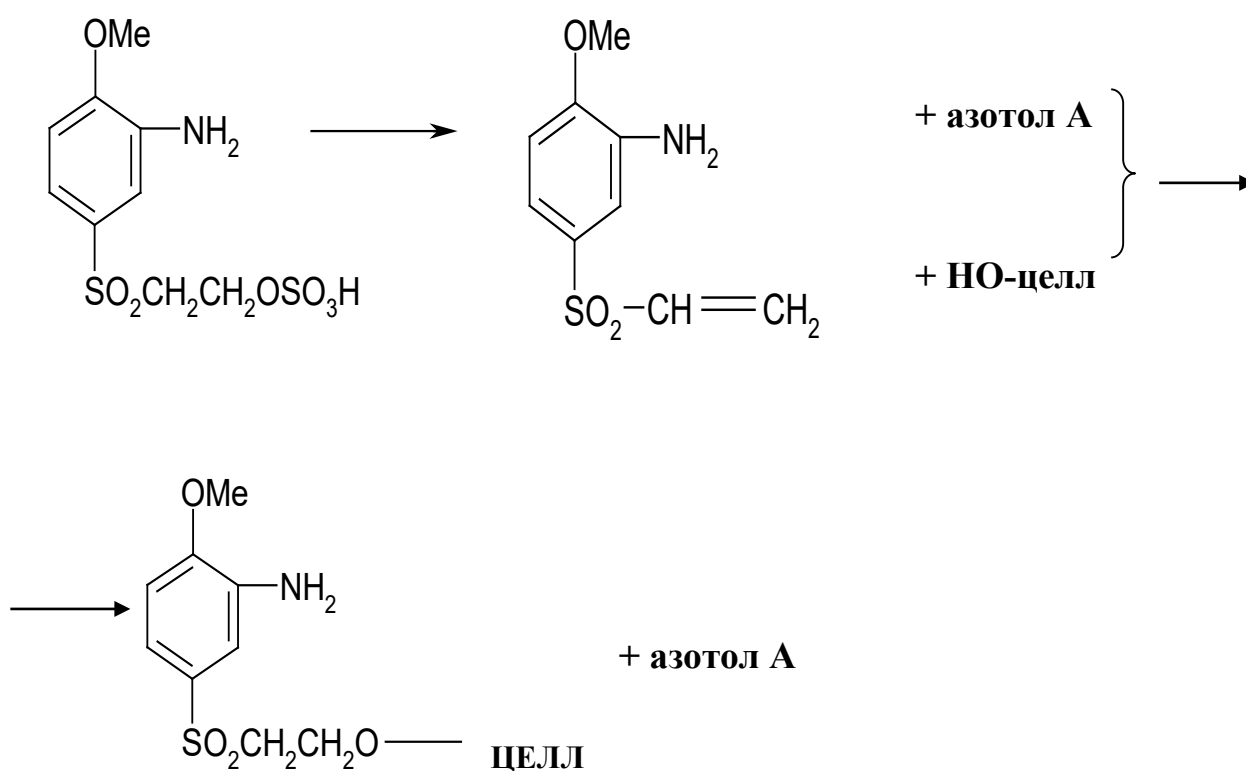
На образец хлопчатобумажной ткани через плоский сетчатый шаблон нанести печатную краску следующего состава, г/кг:

1	Сернокислый эфир-4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола	30
2	Азотол А	20

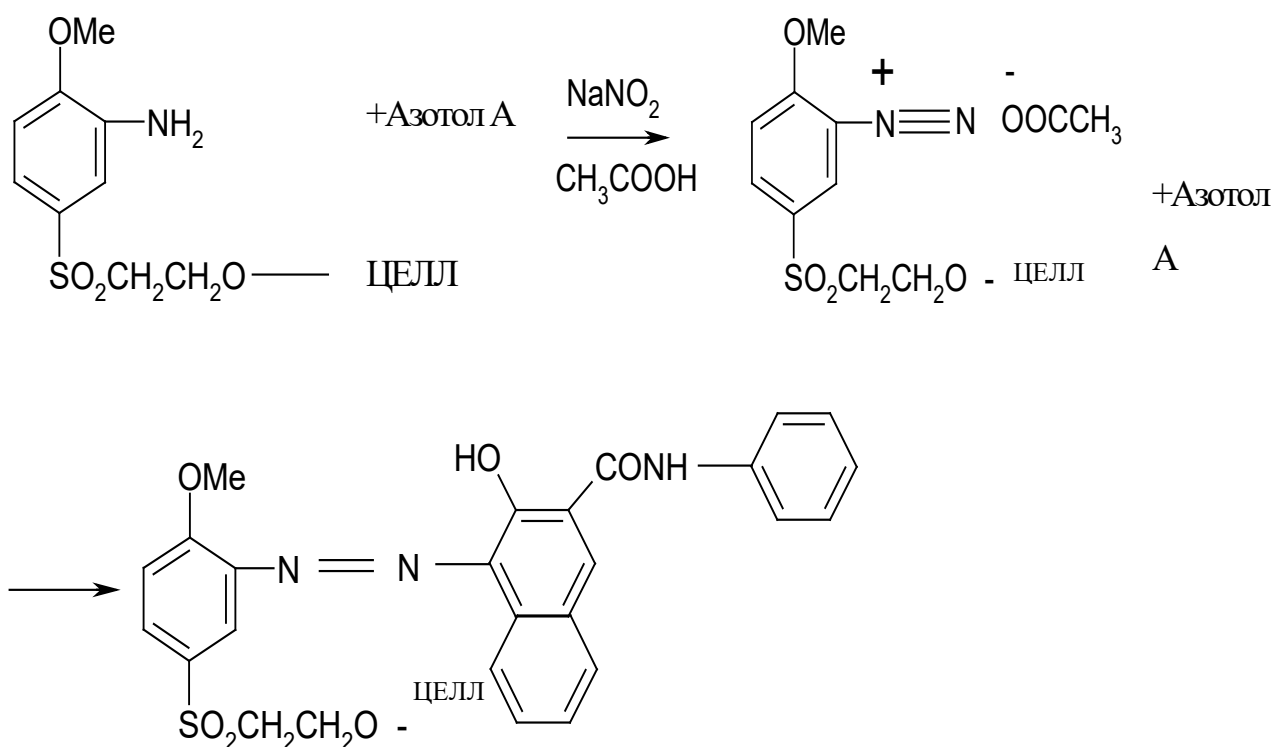
3	Мочевина	150
4	Бикарбонат натрия	20
5	Ализариновое масло	10
6	Гидроксид натрия	40
7	Загуститель Манутекс RS (3.5%)	530
8	Горячая вода	до 1000

После печатания образец высушить при 50 °С и провести процесс запаривания на лабораторной установке при 100 °С в течение 15 мин.

В процессе запаривания происходит образование активной формы винилсульфоновой группы, способной к взаимодействию с гидроксильными группами целлюлозного волокна по следующей схеме



Синтез азокрасителя на волокне протекает по следующей схеме



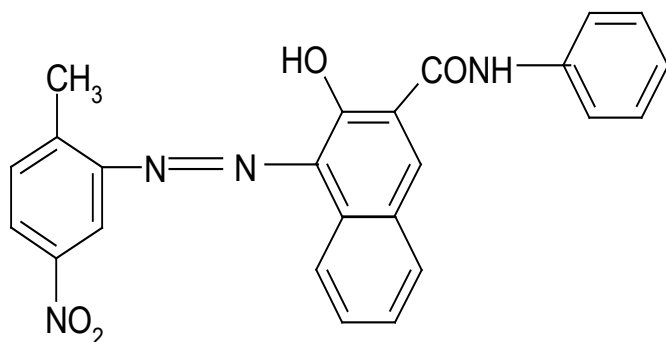
Образец напечатанной ткани после запаривания обработать в течение 2 мин при 70°C в растворе нитрита натрия (15 г/л) и уксусной кислоты (30 г/л), промыть в растворе СМС (ПАВ) при 70°C , затем теплой и холодной водой и высушить на воздухе.

Задание 2 Доказать образование ковалентной связи синтезированного красителя с целлюлозным волокном

Образец напечатанной ткани (0.3 г) с ковалентно закрепленным на ней азокрасителем обработать в круглодонной колбе с обратным холодильником ледяной уксусной кислотой (15 г/л) при кипении с последующей промывкой водой.

Параллельно на образце хлопчатобумажной ткани синтезировать азокраситель (без ковалентной фиксации) для чего образец обработать азотолом А, высушить, погрузить в раствор диазоля алого Ж при 20°C и

выдержать в нем в течение 2 мин. Строение образовавшегося на волокне азокрасителя отвечает формуле



Полученный окрашенный образец обработать (аналогично первому) в растворе ледяной уксусной кислоты.

Сравнение обоих образцов показывает, что в первом случае, при наличии ковалентной фиксации азокрасителя с целлюлозным волокном в процессе обработки практически не наблюдается десорбции красителя. Во втором случае (при отсутствии ковалентной фиксации) краситель полностью удаляется с волокна при обработке ледяной уксусной кислотой.

Вопросы

1. Азогены. Простые азогены. Стойкие формы диазосоединений
2. Активные красители с винилсульфоновой группировкой. Механизм их ковалентной фиксации на целлюлозном волокне

Лабораторная работа № 7

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОПЕРЕВОДНОЙ ПЕЧАТИ

7.1 Общие представления

Печатание способом термического переноса молекул дисперсных красителей с твердой подложки (специальной бумаги) на текстильный материал (изделие) получило высокую оценку специалистов в связи с технологической простотой, низкой ресурсоемкостью и экологической чистотой данного технологического процесса. Он представляет повышенный интерес для узорчатой расцветки материалов из смесей волокон, так как обеспечивается совместимость красителей и расширяются возможности художественно-колористического оформления.

К другим достоинствам способа печати «Сублистатик» следует отнести:

- отсутствие операций запаривания и промывки напечатанного материала;
- получение сложных рисунков высокого качества;
- хорошая воспроизводимость результатов печати;
- компактность оборудования и простота его обслуживания

В процессе термопереводной печати используют дисперсные красители с высокой сублимационной способностью, малой молекулярной массой и низкой температурой плавления. Печатанию подвергаются текстильные материалы, преимущественно, из синтетических волокон (полиэфирных, полиамидных, ПАН, ацетатных, термостойких и др.) и их смесей с натуральными при повышенном содержании синтетического волокнистого компонента.

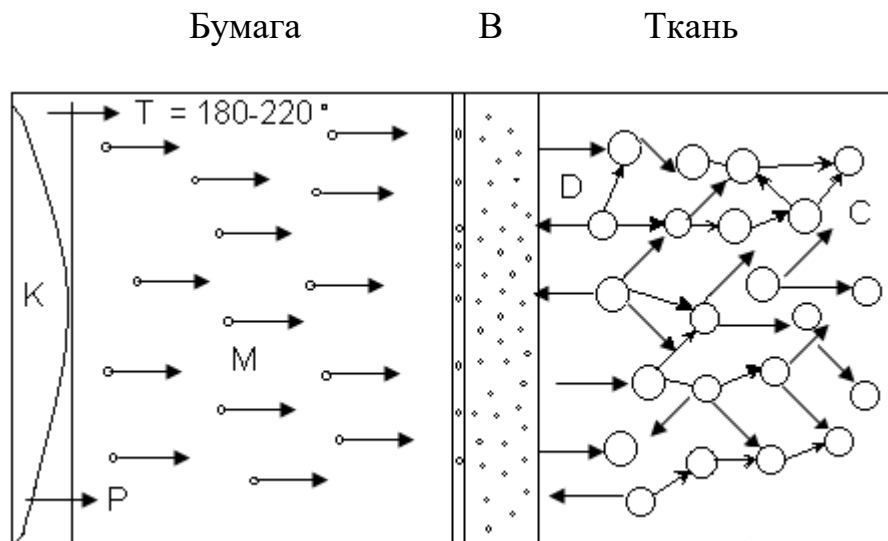


Рис. 2 - Механизм процесса сублимационной печати

Механизм процесса сублимационной печати представлен на рис. 10.1. Под действием температуры и давления со стороны нагретой поверхности пресса или каландра (К) молекулы дисперсных красителей (М) сублимируют и концентрируются в воздушной прослойке (газовая фаза) (В), из которой под влиянием движущей силы концентрационного потенциала диффундируют в волокна ткани, образуя окраску и точную копию рисунка, который был на бумаге. Часть молекул способна к обратной десорбции в газовую среду (D). Повышение интенсивности окраски достигается при увеличении температуры и давления (Т и Р), а также сублимационной способности красителя и уменьшении его молекулярной массы.

При печатании способом «сублистатик» в интервале температур 170-220°C достигаются высокие значения коэффициентов распределения и диффузии красителя в синтетические волокна. При этом термодинамические характеристики процесса достаточно значительны: стандартное термодинамическое сродства красителя - $\Delta\mu^0 = 50-70$ кдж/моль; энергия связей (теплота взаимодействия) $\Delta H = 85-125$ кдж/моль.

Дисперсные красители, предназначенные для печатания бумаги, должны иметь минимальную молекулярную массу, низкую температуру

плавления, высокую способность к сублимации, содержать низкое число ионогенных групп и малое количество ТВВ в выпускной форме. Молекулярная масса красителей составляет 240-350 а.е.м, они не должны содержать в хромофорной структуре лиофильных полярных групп (NO_2 , CN , SO_3H , $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, COOH). Характеристика дисперсных красителей для термопереводной печати дана в табл. 6.

Таблица 6 - Характеристика красителей для термопереводной печати

Группа красителя	Средняя молекулярная масса, а.е.м	Сублимационная способность, усл.ед.	Выход на волокно, %	Ионные группы	Неионные группы
A	240-340	2.6-3.0	94-96	0	25
B	340-380	1.2-1.5	81-85	10	35
C	380-410	0.45-0.65	62-67	15	40
D	более 410	0.25-0.30	38-46	25	55

Способ термопечати используется для материалов, содержащих не менее 65-70% синтетических (химических) волокон. Перед печатанием материал должен пройти специальную подготовку (промывка, отварка, расшлихтовка, С-отделка и др.). Термостабилизация проводится при температурах, превышающих температуру термопечати на 10-15°C, опережение на стабилизационной машине не менее 4%, содержание замасливателя не более 0.15-0.20%.

Эта бумага также должна иметь особые свойства для обеспечения высокого качества узорчатой расцветки. В обобщенном виде эти свойства отражены в табл. 7.

Термопечатание текстильных материалов из различных волокон имеет свои особенности. Так, лимитирующим фактором при печатании материалов из полиакрилонитрильных волокон является возможность их пожелтения при высокой температуре и недостаточная яркость окрасок. При термопечати изделий, содержащих полиамидные нити, получают интенсивные и яркие окраски, однако их прочностные показатели не всегда соответствуют уровню требований. Триацетатный шелк образует окраски с низкой устойчивостью к стирке. Наибольший практический интерес сублимационный способ печати представляет для материалов и изделий из полиэфирных волокон и их смесей с целлюлозными (ткани, трикотажные полотна и др.). Для материалов из различных волокон существуют собственные оптимальные условия термопереноса дисперсных красителей с бумаги на субстрат (табл. 8).

Термопечатание осуществляется на плоских прессах с электроподогревом контактной поверхности или на специальных каландрах. При работе каландра необходимо обеспечить равномерное распределение температуры и ее постоянство во время перевода рисунка с бумаги на текстильный материал. Скорость работы каландра составляет 4-40 м/мин, минимальное давление на материал – 40-50 г/см, оно создается вакуумом через перфорацию рабочего цилиндра. Такое невысокое давление позволяет обрабатывать тонкие ткани и трикотажные полотна с подвижной структурой без опасности их механического повреждения.

Таблица 7 - Требования к свойствам бумаги для термопереводной печати

Показатель	Значение показателя
Внешний вид	Гладкая, пористая с высокой сорбционной способностью
Поверхностная плотность, г/м ² , не менее	70

Содержание золы, %, не более	3
Разрывная длина, км, не менее	5
Разрывная прочность, сН/см	90-100
Пористость, мл/с	20-25
Водопоглощение, г/мм ² /мин	55-60

Таблица 8 - Режимы термопечати материалов из различных волокон

Волокнистый состав	Продолжительность термоперевода красителя, с	Температура термоперевода красителя, °С
Триацетатное (без С-отделки)	25	200
Полиамидное	25-35	180-195
Полиакрилонитрильное	20	175-185
Полиэфирное	20	210-220
Полиэфир/хлопок	30	220

Несмотря на то, что доля термопереводного способа не превышает 3-5% от общего объема мировой текстильной печати, эта технология устойчиво занимает свою «нишу» в практике создания печатной продукции, благодаря технологичности, экономичности и экологической безопасности.

7.2Выполнение лабораторной работы

Дисперсные красители нерастворимы или малорастворимы в воде. Для повышения устойчивости их водных суспензий и повышения растворимости используются диспергаторы и ПАВ, которые входят в выпускные формы

красителей (порошки или пасты). Размер основной массы частиц не превышает 2 мкм, допускается присутствие частиц размером до 10 мкм.

Выбор красителя, пригодного для термопереводной печати осуществляется в соответствии со свойствами красителей, приведенными в таблице 100 [9]. Для осуществления процесса термопереноса красителя необходимо выбрать марки красителей, обладающие низкой устойчивостью к сублимации (2 - 3 балла).

***Задание 1 Печатание бумаги для сублимационного переноса
красителя***

Для печати специальной бумаги использовать краску следующего состава, г/100 г

Дисперсный краситель	5
Интенсификатор (тиомочевина, пропиленкарбонат)	8-10
ПАВ (метаупон, превоцелл, ОП-10)	1
Манутекс RS (3.5% водн.р-р)	до 100

Приготовленной краской напечатать бумагу через сетчатый шаблон в 1-2 прохода резиновой ракли и бумагу с полученным рисунком высушить при температуре 40-50°C

Задание 2 Получение рисунка на ткани методом термопереводной печати

Напечатанную и высушенную бумагу с рисунком наложить лицевой стороной на образец ткани (полиамидной, полиэфирной) и с помощью электроутюга (ручное давление с постоянным прижимом) произвести прессование для перевода рисунка на текстильный материал. При этом оценить влияние параметров температуры и продолжительности прессования на качество полученного рисунка (яркость окраски, резкость контура, степень пропечатки). Значения параметров для приготовления образцов указаны в табл. 9.

Таблица 9 - Режимы термопрессования при переводе рисунков с бумаги на текстильный материал

Параметр термопрессования	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Температура, °C	110	150	180	180	180	180
(Знак на утюге)	.	..	...	...	...	...
Продолжительность, с	30	30	30	15	60	120

Сравнить качество термопечати ткани по полученным шести образцам и сделать соответствующие выводы

Вопросы

1. Общая характеристика строения, свойств и областей применения дисперсных красителей
2. Характеристика процесса термопереводной печати
3. Требования к красителям и специальной бумаге для термопечати
4. Особенности термопечатания текстильных материалов из различных волокон
5. Факторы, влияющие на качество сублимационной печати
6. Характеристика оборудования для термопечати текстиля

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. - Л.: Химия, 1986
2. Бородкин В.Ф. Химия красителей. - М.: Химия, 1981
3. Методы исследования в текстильной химии: Справочник /Под ред.проф. Г.Е. Кричевского. - М.: РСХТК, 1993
4. Физико-химические методы анализа /Учебное пособие для вузов – Под ред. В.Б. Алесковского. - Л.: Химия, 1988
5. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов /Учебник для вузов в 3-х томах. - М.: РСХТК, 2000-01
6. Чмутов К.В. Хроматография. - М.: Химия, 1978
7. Чекалин М.А., Пасет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. - Л.: Химия, 1972
8. Андросов В.Ф., Петрова И.Н. Синтетические красители в легкой промышленности. - М.: Легпромбытиздат, 1989
9. Красители для текстильной промышленности /Справочник: под ред. А.Л. Бяльского и В.В. Карпова. - Л.: Химия, 1971
10. Киселев А.М. Художественное оформление текстильных материалов способом печати. - СПб, СПГУТД, 2000.
11. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. - М.: Высшая школа, 1983