

УДК 544.723:549.67

Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський, І.В. Кравець, В.М. Луцишин

Чинники впливу на колористичну оцінку барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У роботі описано оптимальне співвідношення реагентів для отримання інтенсивно забарвленого барвника: Аніонного темно-коричневого 2Ч. Виявлено закономірності зміни параметрів забарвлення залежно від співвідношення реагентів. Встановлена залежність між кількістю реагентів та інтенсивністю забарвлення барвника.

Ключові слова: азопродукт, діазотування, азосполучення, діазо-γ-кислота.

Ye.R. Luchkevych, M.P. Matkivsky, I.V. Kravets, V.M. Lutsyshyn

Factors Influencing Assessment of Colorful Dye Aniondark Brown 2R

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

This paper describes the optimum ratio of reagents for intensely colored dye: anion dark brown 2h. The regularities of parameter changes color depending on the ratio of reagents. The dependence between the number and intensity of staining reagent dye.

Key words: azo compound, diazotization, azocoupling, diazo-γ-acid.

Стаття постуила до редакції 20.03.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

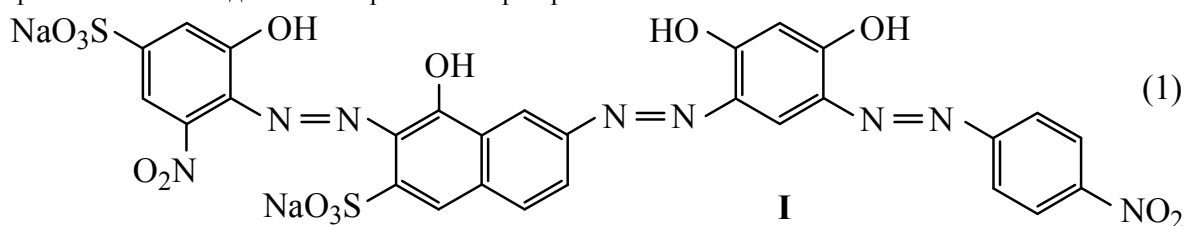
На сьогодні спостерігається значне зростання конкуренції на ринку барвників та зростання рівня вимог споживачів до готової продукції. Тому, питання підвищення якості барвників як конкурентного продукту є актуальним. Це вимагає створення дійових механізмів корегування процесу синтезу з метою отримання барвників із заданою колористичною оцінкою, де важливим чинником впливу є оптимальне співвідношення кількості діазо- та азоскладових вихідних речовин.

Одним з колористично цікавих барвників є Аніонний темно-коричневий 2Ч, якому приписують формулу (1) [1].

За технологією отримання аніонного темно-коричневого співвідношення реагентів резор-

цинол: 6-аміно-4-гідроксинафтален-2-сульфонова кислота (γ-кислота): 4-нітроанілін: 4-аміно-3-гідрокси-5-нітробензенсульфонова кислота складає 1 : 1,49 : 1,12 : 0,83 відповідно. Тому, окрім утворення основного продукту реакції, проходить й утворення інших похідних, які впливають на колористичну оцінку барвника. Ідентифікація азопродуктів, які утворюються в процесі синтезу, дає змогу регулювати співвідношення реагентів для отримання барвника з необхідними колористичними показниками.

Мета даної роботи полягала в ідентифікації азопродуктів, які утворюються у процесі синтезу Аніонного темно-коричневого 2Ч та у вивченні їх впливу на колористичну оцінку для надання рекомендацій щодо коригування процесу синтезу.

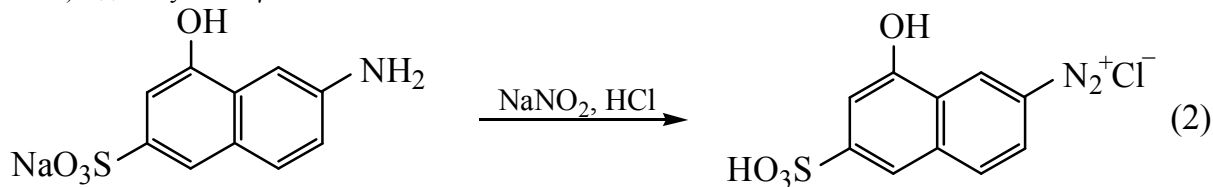


I. Теоретична частина

1. Синтез барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч ґрунтується на послідовному азосполученні резорцинолу з частково продіазотованою

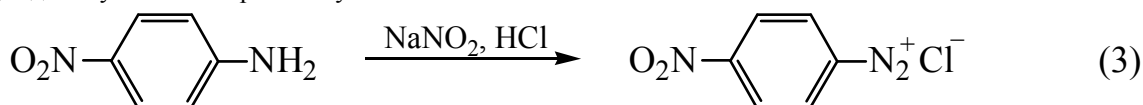
γ-кислотою, 4-нітробензендіазонієм та 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадієнсульфоною кислотою з подальшим виділенням, фільтруванням, суспендуванням і сушкою. Технологічний процес включає такі стадії:

1) діазотування γ-кислоти:

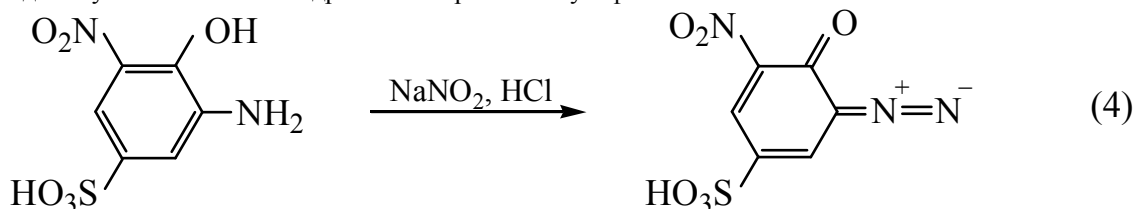


(співвідношення γ-кислоти : $\text{NaNO}_2 = 1,49 : 1,12$);

2) діазотування 4-нітроаніліну:

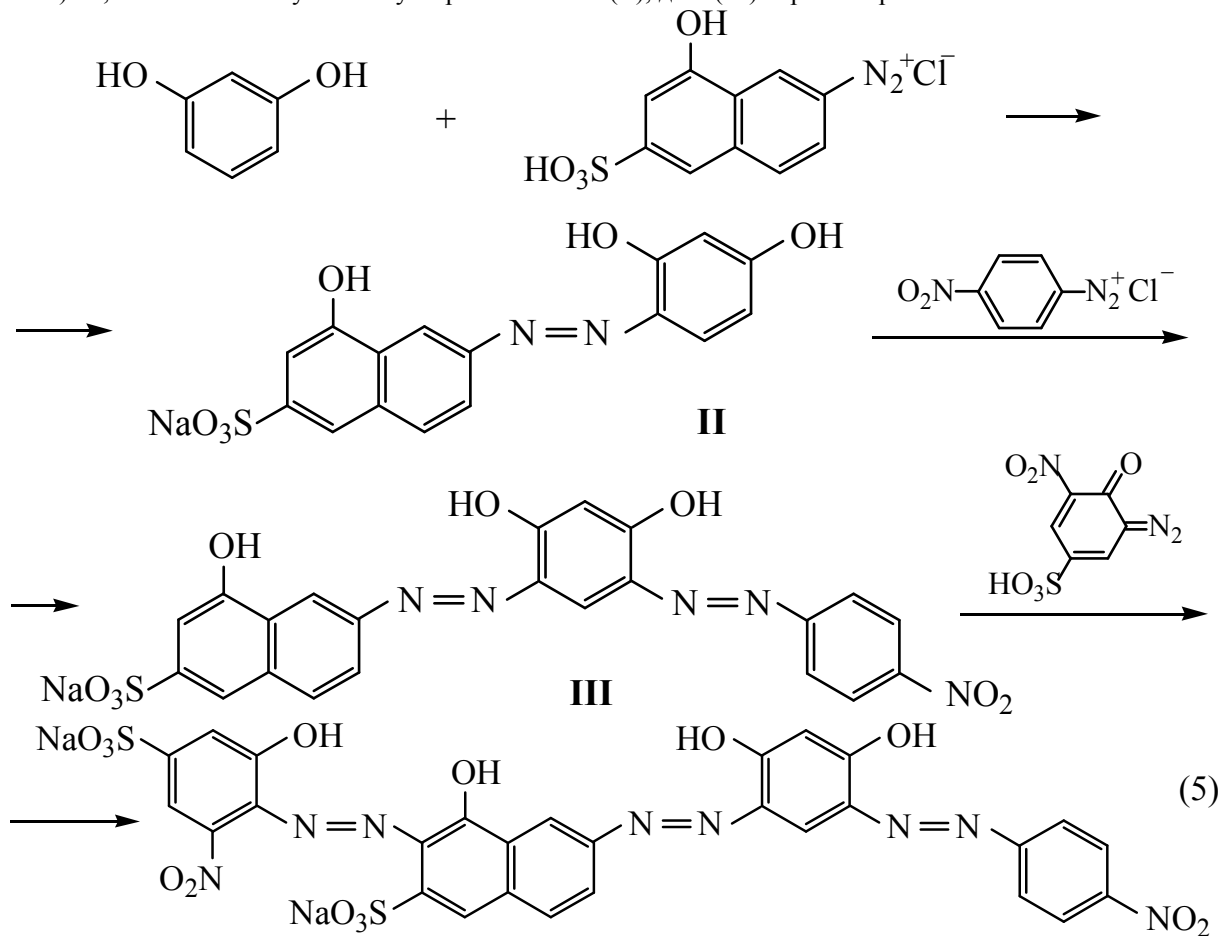


3) діазотування 3-аміно-4-гідрокси-5-нітробензенсульфонової кислоти:



(на 2 і 3 стадії спостерігається повне діазотування);

4) I, II та III азосполучення з утворенням моно- (II), дис- (III) і триазобарвника:



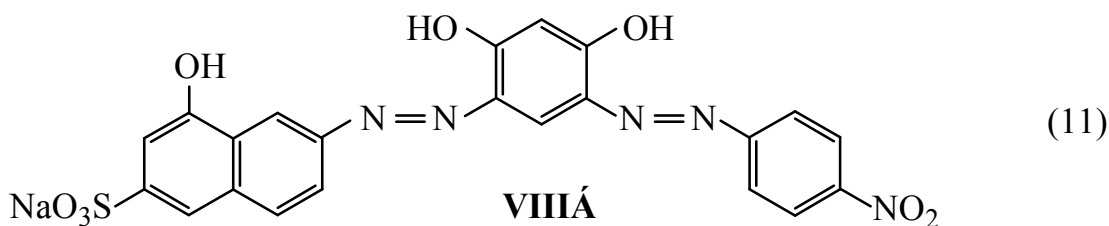
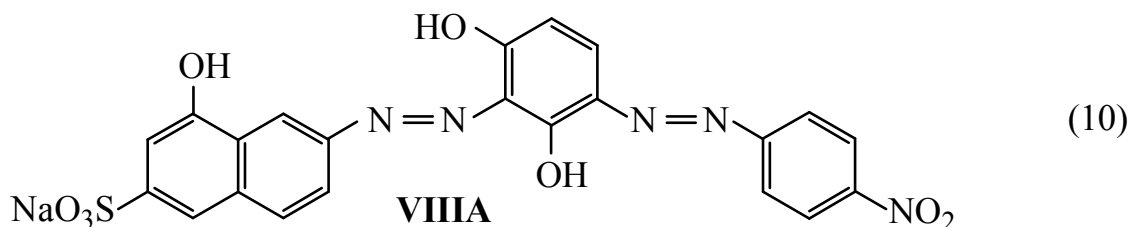
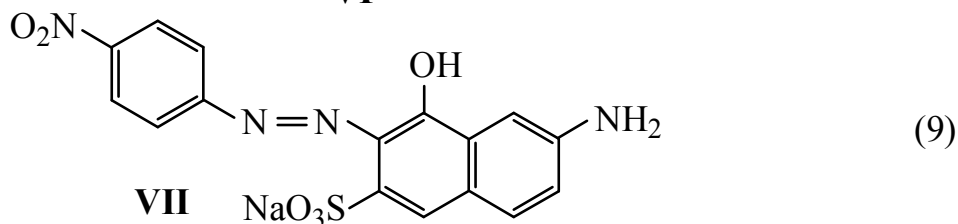
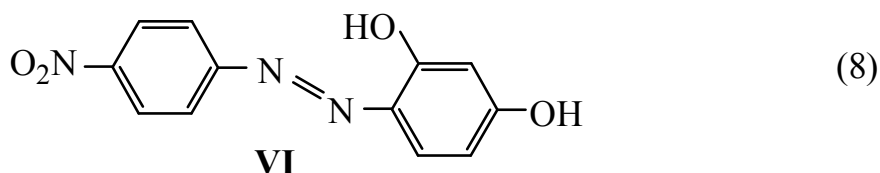
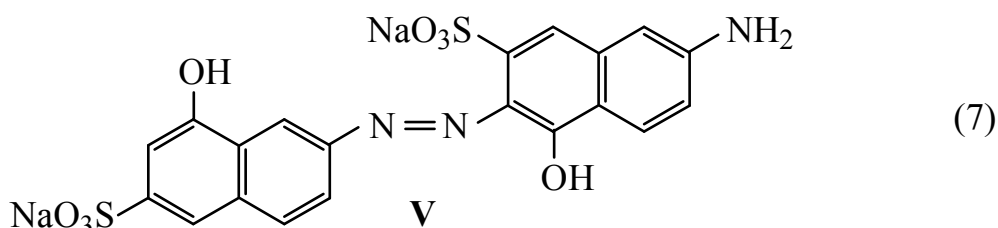
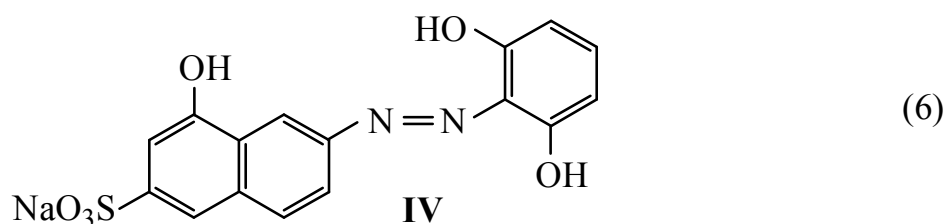
(усі стадії азосполучення проводять за рН 7-8).

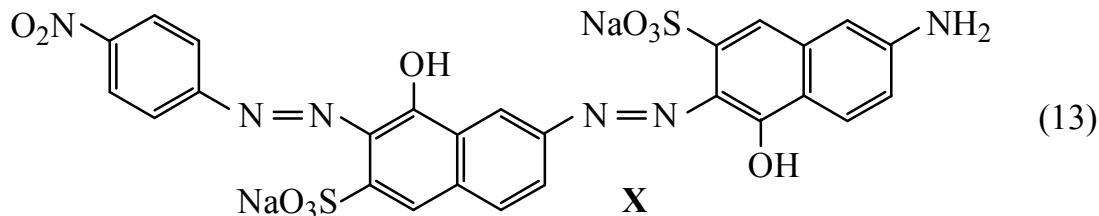
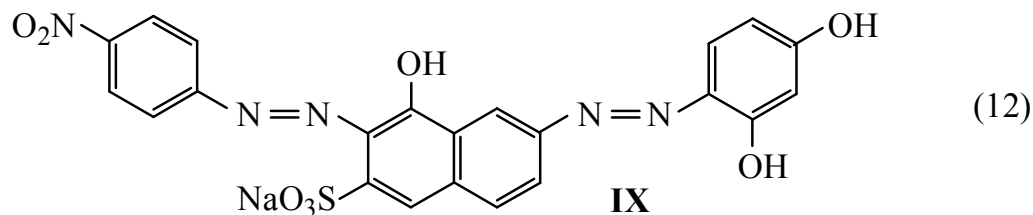
На першій стадії азосполучення переважно йде в *para*-положення до однієї з гідроксигруп резорцинолу (II). Із збільшенням рН середовища зростає швидкість реакції, й селективність падає і, як наслідок, зростає кількість *ortho*-заміщених продуктів (IV). За вказаного співвідношення γ -кислота: NaNO_2 кількість 8-гідрокси-6-сульфонафта-лен-2-діазоній хлориду перевищує кількість резорцинолу. За рН середовища, близького до нейтрального, у ряду резорцинол, γ -кислота, моноазобарвник (II), швидкість азосполучення зменшується, тому необхідно врахувати і можливість самосполучення γ -кислоти з утворенням моноазосполуки (V) [2].

У зв'язку з тим, що співвідношення суми азоскладових до діазоскладової рівне 1,37 : 1,12, можливістю утворення діазопохідного вже на

першій стадії процесу можна знехтувати. Таким чином, після першого азосполучення може утворюватися три моноазосполуки, а в реакційній масі залишається до 25 мольних відсотків вільної γ -кислоти.

2. Особливістю другого азосполучення є використання на цій стадії найбільш активної діазоскладової – 4-нітробензендіазонію. Як правило, її використовують на першому азосполученні за необхідності проведення азосполучення в менш активне ядро, що містить аміногрупу, або на заключних стадіях, де швидкість азосполучення найменша. Із запропонованих азоскладових після першого азосполучення найбільш активними буде резорцинол, що призведе до утворення моноазосполуки VI та продукту VII на базі вільної γ -кислоти.





Серед моноазопохідних найбільш активним в азосполученні буде моноазопохідне IV, у якого вільні активні *para*-положення, з утворенням діазосполуки VIIIА. Можливе утворення також колористично близького *para-para*-похідного VIIIБ.

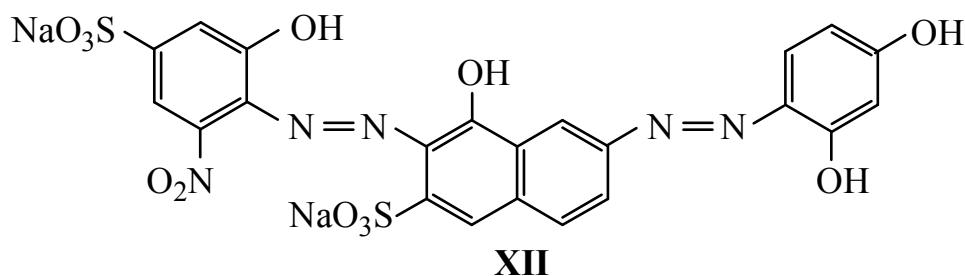
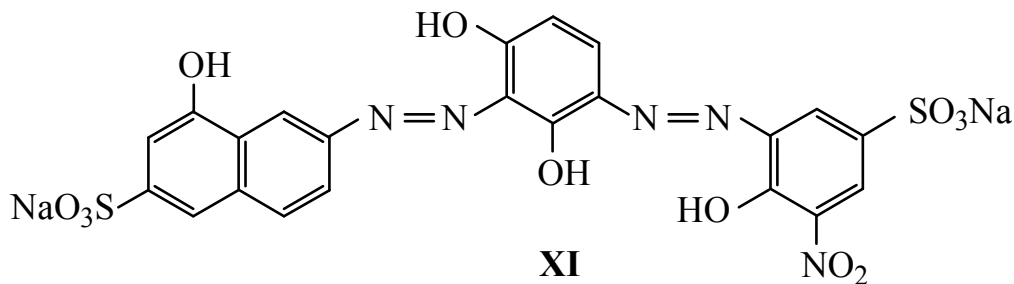
Моноазосполука II дещо поступається в активності моноазопохідному IV, адже більш активне *para*-положення в нього вже зайняте, при цьому утворюється продукт III. Але і в цьому випадку для моноазопродукту II можливе утворення двох ізомерних діазосполук за резорцинолом.

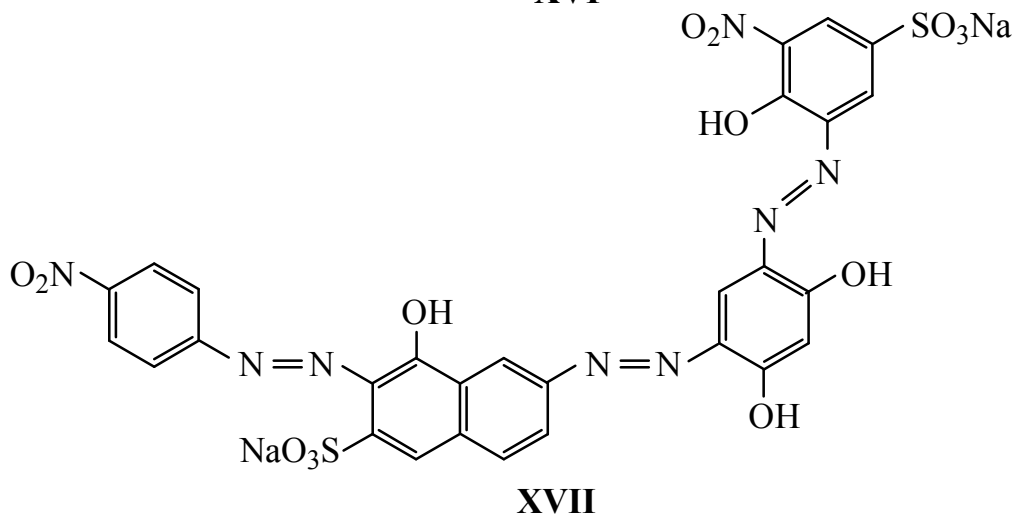
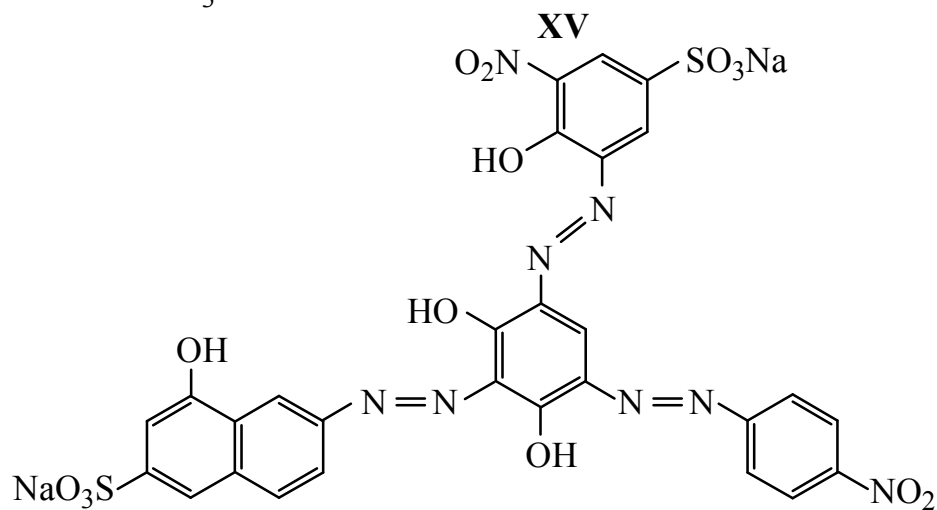
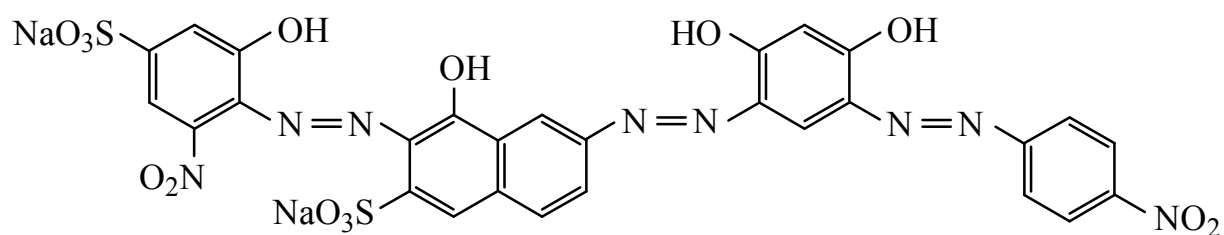
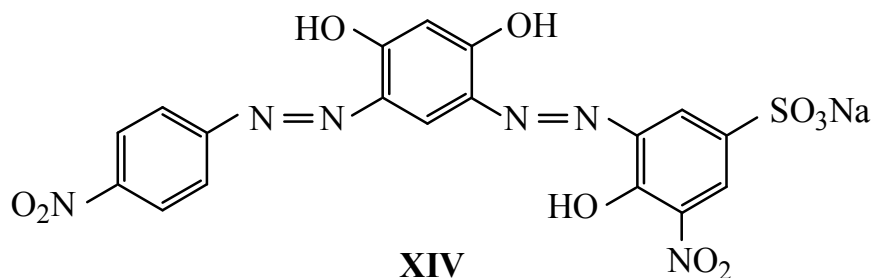
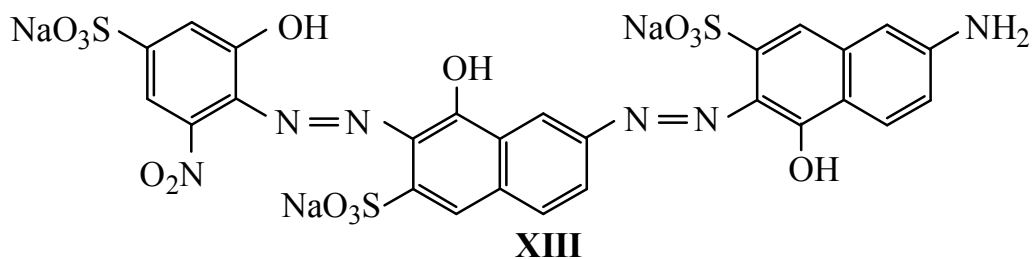
Азогрупа у сполуці IV сильніше пасивує ядро резорцинолу та відносно мало впливає на активність гідроксигрупи γ -кислоти, яка знаходиться у другому кільці нафталенового ядра. Тобто, ймовірність азосполучення за γ -кислотою зростає з утворенням продукту IX. Найменш активною в азосполученні буде моноазосполука V з утворенням продукту X.

Висока активність 4-нітробензеназодіазонію і, відповідно, низька селективність буде сприяти утворенню усіх сполук VI-X. Крім того, не слід виключати можливість проходження реакції азосполучення в ядро γ -кислоти, яке активоване аміногрупою.

3. Співвідношення суми азоскладових до діазоскладової на стадії другого азосполучення рівне 1,62 : 1,12. Із врахуванням того, що до 25 мольних відсотків діазоскладової може бути витрачено на утворення моноазопродуктів VI і VII, приблизно половина моноазосполук не вступить у реакцію другого азосполучення і перейде на наступну стадію. Утворені діазопродукти VII і X, в яких активні положення в ядрі, що містить гідроксигрупи, зайняті, нездатні вступати у реакцію третього азосполучення. Таким чином, на стадії третього азосполучення слід очікувати утворення чотирьох діазопродуктів: трьох аналогів VIII, IX і X – XI, XII і XIII та похідного VI – XIV, двох триазопохідних з продукту VIII – XV і XVI, одного (без врахування ізомеризації) триазопохідного з продукту IX – XVII.

Таким чином, до складу готового барвника входить щонайменше десять різних азосполук. Усі вони мають різні колористичні властивості, по різному ведуть себе у процесі фарбування і, відповідно, по різному впливають на забарвлення шкіри в цілому.





II. Експериментальна частина

Реакцію діазотування та азосполучення для синтезу відповідних маркерів проводили за стандартними методиками [4].

Для отримання спектрів типового барвника та синтезованих маркерів проводили вимірювання довжини хвилі та світлопоглинання на спектрофотометрі Shimadzu UV 1601 рс. Робоча концентрація розчинів маркерів 0,002%.

Для фарбування вовняного волокна кислотними барвниками використовували періодичний спосіб за модуля ванни 50 та 2% концентрації фарбуючого матеріалу [5]. Колористичну оцінку проводили за стандартними методиками [6, 7].

III. Результати та обговорення

Аналіз складу кінцевого барвника передбачає послідовний синтез можливих азопродуктів (маркерів) та визначення їх присутності методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Маркер I – барвник, що отриманий за регламентного співвідношення реагентів: діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній ← 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота: 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12 : 0,83.

Маркер II – діазо-γ-кислота → резорцинол 1 : 1,49 (NaNO₂ 1,12).

Маркер III – діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12.

Маркер III – діазо-γ-кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній ← 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота 1,49 (NaNO₂ 1,12) : 1 : 1,12 : 0,83.

За співвідношенням реагентів резорцинол : γ-кислота 1 : 1 можливе утворення двох ізомерних сполук II та IV. Але в даному випадку це не так важливо, в яке саме положення вступає азогрупа, так як хімічні та колористичні властивості двох ізомерів практично однакові.

Маркер IV – діазо-γ-кислота → резорцином: 1 : 1.

Маркер V – діазо-γ-кислота → γ-кислота: 1 : 1.

Маркер VI – 4-нітробензендіазоній → резорцином: 1 : 1.

Маркер VII – 4-нітробензендіазоній → γ-кислота: 1 : 1.

Маркер VIII – (4-нітробензендіазоній → резорцинол) ← діазо-γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер IX – діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота) → резорцином: 1 : 1 : 1.

Маркер X – діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота) → γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XI – (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол) ← діазо-γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XII – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → резорцином: 1 : 1 : 1.

Маркер XIII – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → γ-кислота: 1 : 1 : 1.

Маркер XIV – (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній: 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XV – діазо-(3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → γ-кислота) → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній: 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XVI – діазо-γ-кислота → (3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← 4-нітробензендіазоній): 1 : 1 : 1 : 1.

Маркер XVII – 3-діазо-5-нітро-4-оксо-1,5-циклогексадіенсульфонова кислота → резорцинол ← діазо-(4-нітробензендіазоній → γ-кислота): 1 : 1 : 1 : 1.

Наявність маркерів IV-XVI у продуктах I-III виявляли методом тонкошарової хроматографії. Для вибору оптимального елюента проводили хроматографування у сумішах, які рекомендують для розділення кислотних барвників [3]: етанол (95%); бензол-оцтова кислота (9:1); бутанол-оцтова кислота-вода (4:1:5); бутанол-оцтова кислота-вода (2:1:5); бутанол-етанол-вода-оцтова кислота (6:1:2:0,5); бутанол-оцтова кислота-вода (6:1:4); бутанол-оцтова кислота-вода (4:2:4); бутанол-етанол-вода-оцтова кислота (5:2:2:1); ізопропанол-піридин-аміак-толуол (3:4:3:2).

Під час розгляду одержаних хроматограм виявлено, що найкращими елюентами для даних досліджень є суміші ізопропанол-піридин-аміак-толуол (3:4:3:2) та бутанол-оцтова кислота-вода (6:1:4).

На основі проведених аналізів встановлено, що у діазопохідному III, який отримано за регламентним співвідношенням реагентів, присутні маркери IV, V, VI, VII і VIII. Кінцевий барвник містить маркери V, VII, XIV, XV і XVI.

Максимуми світлопоглинання та оптична густина маркерів наведені у табл. 1.

Таблиця 1
Спектральні характеристики маркерів

Маркер	Довжина хвилі, нм	Оптична густина
I	432,80	0,1929
II	528,80	0,2999
III	455,40	0,2999
IV	432,20	0,5187
V	514,20	0,2335
VI	448,60	0,1732
VII	521,20	0,2699
VIII	450,80	0,4733
IX	518,00	0,2454
X	442,40	0,1638
XIII	513,60	0,2041
XIV	449,20	0,3346
XV	443,00	0,3439
XVI	433,20	0,2435

Барвник Аніонний темно-коричневий 2Ч, використовують для фарбування шкіри, але його можна застосовувати і для фарбування вовни. Проте, шкіра набагато складніший матеріал, ніж вовна, яка є відносним однорідним матеріалом. Тому, для визначення колористичної оцінки синтезованих маркерів та вивчення їх впливу на відтінок барвника проводили фарбування саме вовни. Для фарбування використовували суміш, яка складалася з 80% типового напівпродукту коричневого 673 і 20% відповідного маркера. Вплив маркерів, які присутні у кінцевому продукті, на колористичну оцінку барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Колористична оцінка сумішей маркерів та напівпродукту Аніонного темно-коричневого 2Ч

Маркер	Інтенсивність забарвлення	Відтінок	Ступінь чистоти
V	60% (слабке)	червоний	чистий
VII	120 % (дещо міцне)	значно червоний	дещо тупий
XIV	110% (дещо міцне)	значно жовтий	близький до
XV	95 % (дещо слабке)	жовтий	чистий
XVI	70 % (слабке)	жовтий	чистий

Висновки

1. Виявлені закономірності зміни параметрів забарвлення залежно від співвідношення реагентів дозволяють корегувати процес синтезу з метою отримання барвника з необхідною колористичною оцінкою.

2. Виявлено, що для збільшення інтенсивності забарвлення кінцевого барвника необхідно змінити співвідношення реагентів у бік збільшення 4-нітроаніліну. З іншого боку, щоби не допустити послаблення інтенсивності забарвлення – необхідно змінити співвідношення реагентів у бік зменшення кількості γ -кислоти.

3. Показано, що недопустимим є корегування відтінком барвника шляхом збільшення кількості γ -кислоти, особливо непродіазотованої, оскільки збільшення кількості γ -кислоти призводить до зменшення інтенсивності забарвлення і, як наслідок, до збільшення розхідних норм.

4. Для отримання барвника з червоним відтінком доцільно збільшити кількість 2-аміно-6-нітрофенол-4-сульфокислоти, так як інший варіант – збільшення кількості γ -кислоти – призводить до більш червоного відтінку з одночасним зменшенням інтенсивності забарвлення.

5. Для отримання барвника з жовтим відтінком, необхідно збільшити кількість резорцинолу і зменшити кількість γ -кислоти.

6. Збільшення сумарної кількості діазоскладових призводить до зростання глибини забарвлення (тупизни). Для отримання барвника з колористичною оцінкою – чистий, необхідно збільшити кількість резорцинолу.

Література

1. Напівпродукт 673 для Аніонного темно-коричневого 2Ч. Технологічний регламент №38. Архів Івано-Франківського заводу ТОС.
2. Є.Р. Лучкевич, Хімія ароматичних азосполук (Плай, Івано-Франківськ, 2013).
3. Аналитическая химия синтетических красителей (Химия, Київ-Ленінград, 1979).
4. А.В. Ельцов, Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей (Химия, Ленінград, 1985).
5. ДСТУ 3118-95. Вовна заводська. Методи випробувань. Дата введення в дію 01.07.1996.
6. Б.Н. Мельников, Применение красителей (Изд-во «Легкая индустрия», Москва, 1971).
7. Т.Ю. Дьянкова, А.П. Михайловская, Анализ красителей (Изд-во ИПЦ СПГУТД, Санкт-Петербург, 2007).

Лучкевич Євген Романович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Матківський Микола Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кравець Іван Володимирович – завідувач лабораторіями кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Луцишин Віктор Михайлович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.