

ENGINEERING AND IT

UDC 677.647.42/.52

DOI 10.36074/2663-4139.10.02

УДОСКОНАЛЕННЯ ВИПУСКНОЇ РІДКОЇ ФОРМИ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ І ЛАКІВ

СОКОЛЕНКО Надія Михайлівна

асистент кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ОСТРОВКА Марія Вікторівна**

споживач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ОСТРОВКА Віктор Іванович**

старший викладач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***МОРОЗ Олексій Валерійович**

канд. техн. наук, викладач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ПОПОВ Євген Вадимович**

д-р. техн. наук, професор, зав. кафедри екології та технології полімерів

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

УКРАЇНА

Анотація.

Удосконалений склад випускних форм катіонних барвників та їх суміші в рідкому виді при змішуванні для розширення кольорів таких класів як азінові, оксазінові, акридинові, тріазолові, тріазінові, бентіазолові і поліметинові зі зниженим піноутворенням і підвищеною стійкістю до зберігання розбавлених розчинів. Вдосконалений склад дозволяє розширити колористичну гаму сумішевих барвників для фарбування і друкування тканин з поліакрилонітрильного волокна з високими показниками якості. Розглянуті варіанти утилізації компонентів коксового газу і смоли, виділених з відходів коксування кам'яного вугілля, шляхом синтезу на його основі напівпродуктів для синтезу триарилметанових барвників. Визначені основні напрями вдосконалення технології їх виробництва для різних областей застосування. Показано протікання реакцій перетворень аніліну, фенолу, толуолу, та їх похідних, нафталіну із коксохімічної смоли з подальшим отриманням цільових барвників від жовтого до синього і фіолетового кольорів. Приведені фізико-хімічні і технологічні особливості утворених вольфрамомолібденових лаків на основі катіонних основних барвників.

Ключові слова: катіонні і аніонні барвники та їх суміші, рідкі випускні форми, склад, стабілізація, фарбування волокон і друкування тканин.



© Соколенко Н., Островка М., Островка В., Мороз О., Попов Є., 2020

© Sokolenko N., Ostrovka M., Ostrovka V., Moroz O., Popov Ye., 2020

<https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/2663-4139><https://doi.org/10.36074/2663-4139.10.02>

У патентній літературі відомі складі для отримання арилметанових катіонних барвників ксантенового, метиного, поліметиного, ди-і тріарилметанового рядів в рідкій випускній формі, наприклад, в [1], де стабілізацію барвників здійснюють введенням карбонової кислоти (мурашиної, оцтової, пропіонової, молочної) і деякими розчинниками.

Відомий також склад для отримання катіонного барвнику в рідкій випускній формі, в якій міститься 20-40% барвнику, 30-60% карбонової кислоти і 20-40% органічного розчинника [2].

До недоліків цих складів слід віднести вміст в випускній формі органічного розчинника, що погіршує умови праці при виробництві і застосуванні барвнику, обумовлює особливі вимоги при проектуванні і експлуатації промислового устаткування і будівель, при транспортуванні і зберіганні як сировини, так і готової продукції, призводить до утворення стічних вод, що містять органічні розчинники, які впливають на екологію навколишнього середовища.

Для стабілізації основного барвнику «Вікторія синій В» в рідкій випускній формі, що містить барвник, аліфатичну кислоту і воду, використовують неіоногенний диспергатор – продукт конденсації окису етилену з алкілфенолом в кількості 6-7 мас. % відносно рідкої фази [3]. Однак ця рідка форма катіонного барвнику має знижену стійкість при зберіганні його розбавлених розчинів з концентрацією 0,1-1,0%; знижену стабільність в сумішевих рецептурах з катіонними барвниками азінового, оксазінового, акридинового, тріазолового рядів; містить досить велику кількість неіоногенного диспергатора (6-7 мас. %), що призводить до підвищеного піноутворення, особливо при безперервному способі фарбування, а також використання при отриманні рідкої форми тільки для конкретного барвнику – основи «Вікторія синього В», яка не приводить до розширення асортименту при утворенні суміші з іншими згаданими барвниками за своїм призначенням.

В продовження роботи [4] проведеними дослідженнями здійснено завдання створення удосконаленої випускної рідкої форми випускної стабільної форми катіонних барвників та їх суміші з основними зі зниженим піноутворенням і підвищеною стійкістю до зберігання розбавлених розчинів, поліпшеної сумісності в сумішевих рецептурах з барвниками азінового, оксазінового, акридинового, тріазолового, тріазінового, бентіазолового і поліметиного класів. Це дозволяє розширити колористичну гаму сумішевих барвників для фарбування і друкування тканин з поліакрилонітрильного волокна.

Цей технічний результат досягається тим, що склад для отримання рідкої форми катіонного барвнику, що містить основу барвника, оцтову кислоту, воду і неіоногенний



диспергатор – продукт конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами, наприклад алкамон ОС-2, оксіетильовані спирти ОС-10, ОС-20, препарати ОП-7, ОП-10 та ін., що мають температуру помутніння 1%-ного розчину в 5%-ному розчині хлористого натрію, рівну 86-96°C при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

- основа барвнику	20-60
- продукт конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами	0,2-1,0
- оцтова кислота	15-40
- вода	інше до 100

При цьому в складі за основу використовується барвники з вологістю 0,5-40% ксантенового або метинового, або поліметинового, або ді-і тріарилметанового та інших катіонних класів.

Відмінністю удосконалення є використання в складі рідкої форми в якості неіоногенного диспергатора – продукту конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами, що має температуру помутніння 1%-ного розчину в 5%-ному розчині хлористого натрію, рівну 90±5°C, причому кількість цього продукту в удосконаленому складі використовується в істотно меншій кількості, ніж диспергатор, у відомому для порівняння складі.

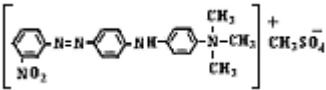
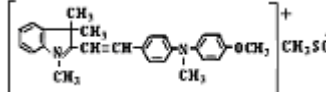
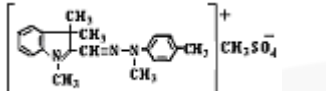
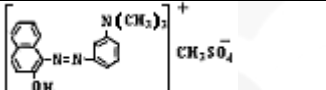
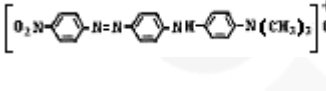
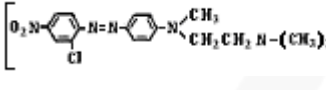
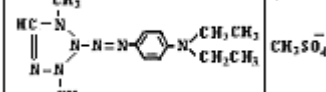
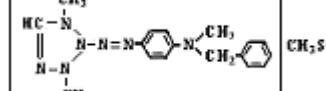
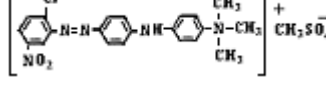
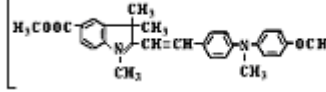
Застосування зменшеної кількості продукту конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами з вище вказаними показниками сприяє крім зниження піноутворення, підвищенню стійкості при зберіганні розбавлених розчинів барвників.

Склад рідкої випускний форми катіонного барвнику отримували наступним чином: розрахована кількість основи барвнику розчиняли в розчині, що містить оцтову кислоту, додавали вище вказаний продукт конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами і воду. Масу нагрівали до температури 55-60°C і витримували протягом 3-4 год. Для отримання рідких випускних форм барвнику використовували такі речовини: оцтову кислоту 98%-ну по ГОСТ 19814-74; біологічно м'який препарат (продукт конденсації окису етилену з вищими жирними спиртами, що має температуру помутніння 1%-ного розчину в 5%-ному розчині хлористого натрію), який застосовується в якості емульгатора і вирівнювача при фарбуванні тканин з синтетичних волокон. Він являє собою лужну воскоподібну сумішеву речовину з поліетиленгліколевих ефірів вищих жирних спиртів від жовтого до світло-коричневого кольору. Друкування тканин і виробів з синтетичних поліакрилонітрильних ниток проводили за рекомендаціями [6], зразки яких приведені в табл. 1.

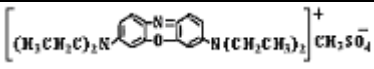

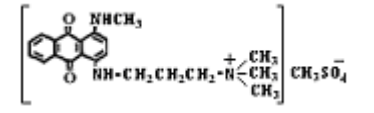

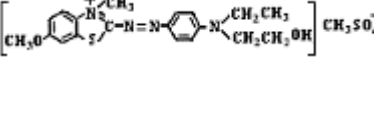

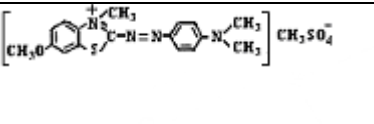

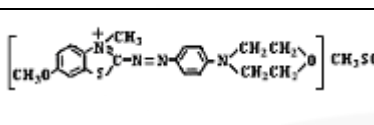

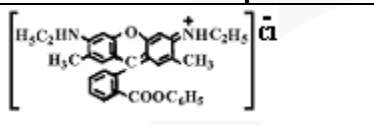

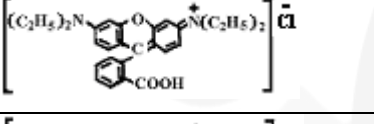

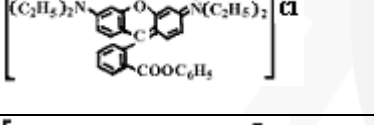

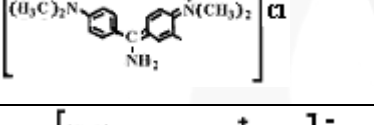
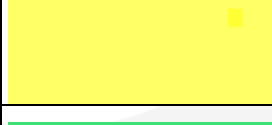
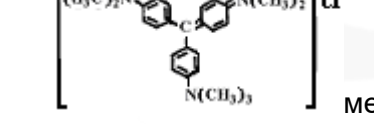

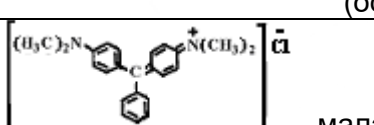

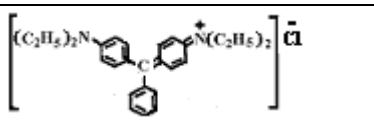



Таблиця 1

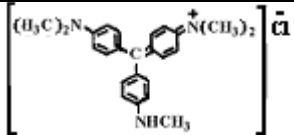
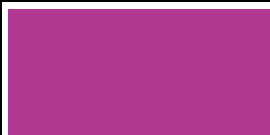
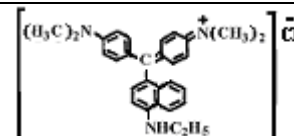

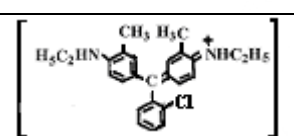

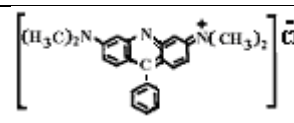

Основи барвників, їх структурні формули і колір на надрукованій тканині з поліакрилонітрильних ниток

Найменування барвнику	Структурні формули [5, с. 718-742]	Колір надрукованої тканині
Катіонні барвники		
C.I. Basic yellow 19 анілан жовтий 2РЛ (Польща)		жовтий 2Ч
C.I. Basic yellow 28 (золотисто-жовтий 2Ч)		ЗОЛОТИСТО-ЖОВТИЙ 2 Ч
C.I. Basic yellow 29 крипур жовтий ГРЛ (Німеччина)		жовтий Ч
Basic Anilan gelb RL (золотисто-жовтий РЛ), Польща		ЗОЛОТИСТО-ЖОВТИЙ Ч
C.I. Basic orange 28 Anilan orange GRL, Польща		оранжевий
C.I. Basic red 18 (червоний 5Ж)		червоний 5Ж
C.I. Basic red 22, № 11085		червоний 2С
C.I. Basic red 46		червоний 3С
C.I. Basic brown 13 (анілон коричневий 2ГРЛ), Польща		коричневий
C.I. Basic violet 21 (фіолетовий)		фіолетовий



C.I. Basic blue 3	 $[(C_2H_5)_2N-C_6H_3=N-C_6H_4-N(C_2H_5)_2]^{+} CH_3SO_3^{-}$	бірюзовий 23	
C.I. Basic blue 22	 $[C_6H_4(O)_2-NHCH_3-N(C_2H_5)_2]^{+} CH_3SO_3^{-}$	синій 3	
C.I. Basic blue 41	 $[C_6H_4(O)_2-N(C_2H_5)_2-N(C_2H_5)_2]^{+} CH_3SO_3^{-}$	синій O	
C.I. Basic blue 54, № 11052	 $[C_6H_4(O)_2-N(C_2H_5)_2-N(C_2H_5)_2]^{+} CH_3SO_3^{-}$	синій 2Ч	
C.I. Basic blue 86	 $[C_6H_4(O)_2-N(C_2H_5)_2-N(C_2H_5)_2]^{+} CH_3SO_3^{-}$	синій	
Основні барвники			
C.I. Basic rot 1, № 45160 (ксантеновий)	 $[C_{12}H_8N_2O_3]^{+} Cl^{-}$	(родамін Ж)	
C.I. Basic rot, № 45170 (ксантеновий)	 $[C_{12}H_8N_2O_3]^{+} Cl^{-}$	(родамін С)	
C.I. Basic violet 10, № 45170 (ксантеновий)	 $[C_{12}H_8N_2O_3]^{+} Cl^{-}$	(родамін 4С)	
C.I. BasicYellow 2, № 41000 (амінодіарилметановий)	 $[C_{12}H_{12}N_2]^{+} Cl^{-}$	жовтий (аурамін)	
C.I. Basic green (амінотріарилметановий)	 $[C_{12}H_{12}N_2]^{+} Cl^{-}$	метилевий зелений (основний зелений)	
C.I. Basic green 3, № 42000 (амінотріарилметановий)	 $[C_{12}H_{12}N_2]^{+} Cl^{-}$	малахітовий зелений	
C.I. Basic green, № 42040 (амінотріарилметановий)	 $[C_{12}H_{12}N_2]^{+} Cl^{-}$	яскраво-зелений	



C.I. Basic violet 1, № 42535 (аміотріарилметановий)		фіолетовий Ч	
C.I. Basic blue 11, № 44040		основний синій Ч	
C.I. Basic blue		основний синій 3	
C.I. Basic orange (акридинової)		оранжевий	

Для перевірки сумісності випускних форм катіонних барвників та їх суміші в рідкому виді при їх зберіганні і при змішуванні для розширення кольорів обрані азінові, оксазінові, акридинові, тріазолові, тріазінові, бентіазолові і поліметинові класи, що приведені за колор-індексом [5] вище в таблиці. Деякі зразки зафарбованих катіонними барвниками ниток з поліакрилонітрильного волокна за рекомендаціями [6] показані на рис. 1.

Сумісність сумішевих катіонних з основними барвниками визначали наступним чином: готували бінарну суміш, поміщаючи рівну кількість отриманої рідкої форми барвників, перемішували, відмірювали по 0,1, 1, 20, 50 см³ розчину, доводили дистильованою водою до 100 см³, закривали і ставили на зберігання при кімнатній температурі в темне місце. Після закінчення 7 діб розчини відфільтровували під тиском. Розчин вважається стійким, а барвники сумісними, якщо на фільтрі відсутній осад.

Стійкість до піноутворення визначали за рекомендаціями, що приведені в [7, с. 53-54] і по нижче приведеній методиці. Висота піни в удосконаленому складі становить від 9 до 11 мм, що значно менше, ніж у складі зразку для порівняння (18 мм), стійкість при зберіганні не менше 12 місяців, стійкість при зберіганні розбавлених розчинів складає більше 7 діб. При цьому відмечена добра сумісність сумішевих рецептур визначених катіонних з аніонними барвниками, що сприяє розширенню колористичної гама барвників. Фарбування тканин і виробів з синтетичних поліакрилонітрильних ниток проводять в кислому середовищі при рН=3-4 з використанням вирівнювачів. В якості вирівнювачів за даними [8, с. 91] застосовують іргазол ДА (Гейгі), витамин ДубльвеС (Німеччина), диспергатор НФ (2,2-метиленбіс-нафталін-6-сульфонат), а також розроблена нами по вдосконаленій технології водорозчинна поверхнево-активна речовина (ПАР) – продукт сульфометилування фенолу (Диспергатор СМФ) в

умовах синтезу з використанням принципів між фазного каталізу (МФК) органічних реакцій. Даний продукт має нові високоефективні диспергуючі властивості при використанні його у процесах диспергування барвників та пігментів. Проведено дослідження у напівпромислових умовах з використанням Диспергатора СМФ в якості добавок у бетонні сумішеві композиції з позитивним результатом. Вивчено його токсикологічні характеристики продукту та встановлено клас його небезпеки (належать до третього класу) [9, 10].

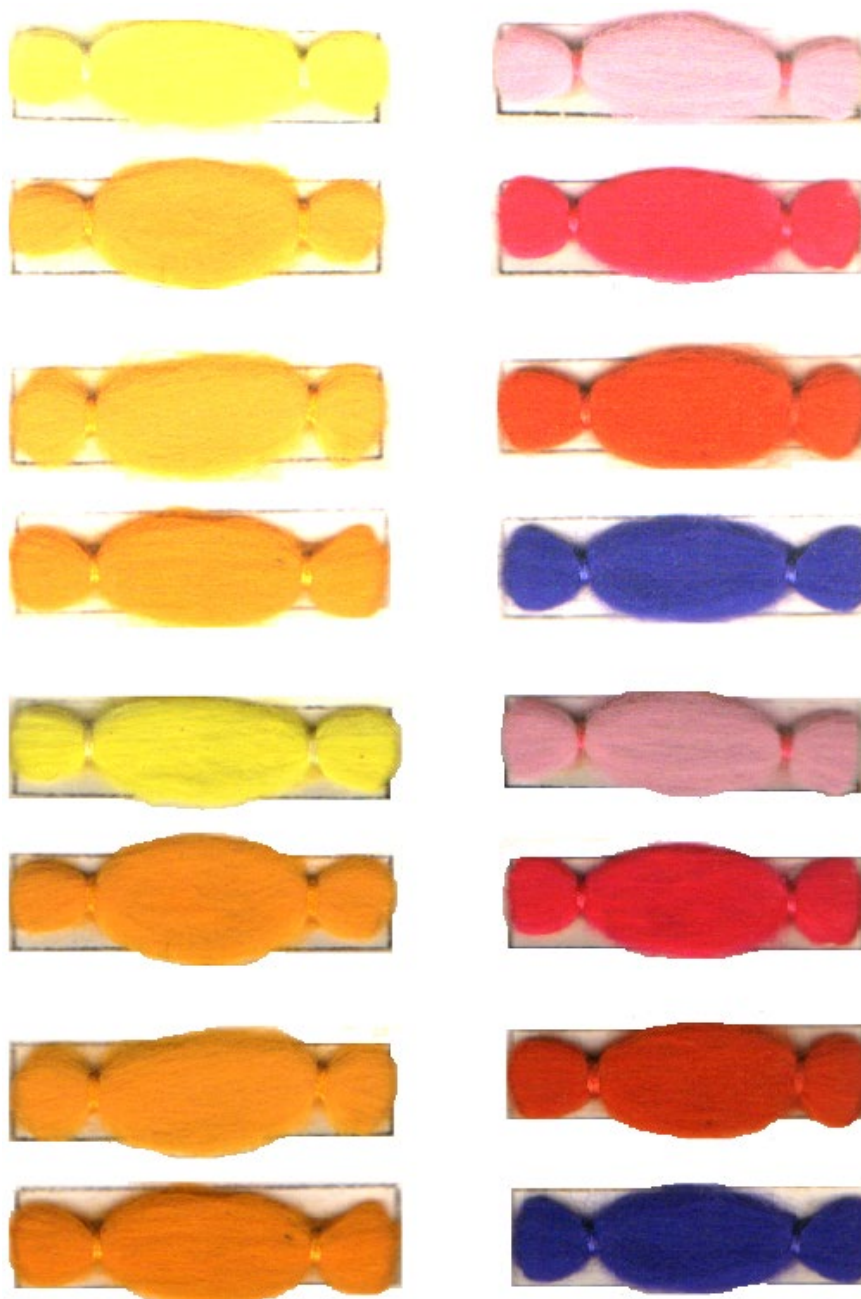


Рис. 1. Зразки зафарбованих ниток з поліакрилонітрильного волокна катіонними барвниками з удосконаленим складом у рідкій випускній формі

© Соколенко Н., Островка М., Островка В., Мороз О., Попов Є., 2020

© Sokolenko N., Ostrovka M., Ostrovka V., Moroz O., Popov Ye., 2020

<https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/2663-4139>

<https://doi.org/10.36074/2663-4139.10.02>

В умовах фарбування ниток з використанням вище вказаних вирівнювачів, в тому числі і Диспергатора СМФ, стійкість забарвлень до дії води, мила при 40°C, «поту», праски, тертю сухому і мокрому у катіонних барвників всіх марок характеризуються найвищим балом – 5.

II. ВИКОРИСТАННЯ СУПУТНИХ КОМПОНЕНТІВ КОКСОВОГО ГАЗУ І СМОЛИ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ КОКСУВАННІ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ В СИНТЕЗІ ЛАКІВ З КАТІОННИХ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ

В даний час відомо велика кількість основних арилметанових барвників, які є солями органічних основ, де компенсуючими аніонами зазвичай служать хлорид-, бісульфат-, оксалат-іони та ін. У воді дисоціюють з утворенням кольорового катіона, тому в деяких випадках їх називають також катіонними барвниками. Маючи спорідненість до вовни, шовку, поліамідного і поліакрилонітрильного волокон, вони забарвлюють їх безпосередньо з водного розчину, утворюючи солі з кислотними групами волокна і утримуючись на ньому силами іонних зв'язків. Спорідненістю до целюлозних волокон вони не мають, але можуть забарвлювати їх, наприклад з кислотою таніновою протравую [6, 11]. Із-за малої міцності до світла і водних обробок цей клас барвників застосовують, в основному, для фарбування гуми, пластмас, синтетичних волокон при їх формуванні в масі, натуральної та штучної шкіри, хутра, паперу, деревини, використовують для виготовлення чорнила або кольорових олівців, лаків для поліграфічної промисловості [12, 13], а також у гістологічній практиці для фарбування тканин організмів при мікроскопічних дослідженнях і у медицині (засоби діагностики при біохімічних дослідженнях) [14]; у спеціальних випускних формах, що розчиняються в органічних середовищах, ними забарвлюють бензин, парафін, спирт, віск, рослинні жири [15]. Основні арилметанові барвники використовують також у кольоровій фотографії, в аналітичній хімії, в рідинних лазерах, в різних фізичних приладах в якості напівпровідників і елементів, що володіють фотопровідністю [16].

Арилметанові барвники можна розглядати як похідні метану, у яких центральний (метановий) атом вуглецю входить в єдиний пов'язаний ланцюжок хромофорної системи. Арилметанові барвники поділяють на 6 груп [17]: похідні діаміотрифенілметана (малахітовий зелений), триаміотрифенілметана (*л*-фуксин), окситрифенілметана (аурин), фенолфталеїну (діоксифталофенон), похідні ксантену – група еозину (похідні діокситрифенілкарбінолкарбонової кислоти), група родаміну (похідні діаміотрифенілкарбінолкарбонової кислоти та акридину).

Карбінольні сполуки в недисоційованій формі безбарвні, але в розчинах дисоціюють з утворенням забарвлених катіонів. Виняток становлять лише такі триарилметанові барвники, які здатні до комплексоутворення з металами, що

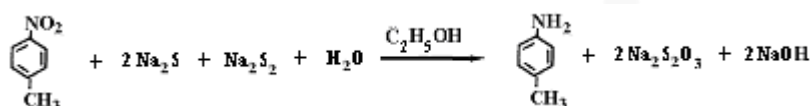


підвищують стійкість забарвлень, – так звані хромоксанові барвники, які мають інтерес для фарбування текстильних виробів [12, 13].

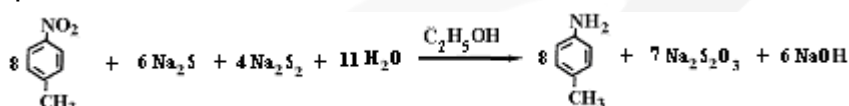
СИНТЕЗ *p*-ФУКСИНУ

p-Фуксин є представником триамінотрифенілметану. Основними компонентами для його синтезу взято толуол і анілін, що виділені з компонентів коксового газу після коксування кам'яного вугілля. Спочатку утворюється лейко-*p*-фуксин (4,4',4'' триамінотрифенілметан) при конденсації амінобензальдегід-1,4 з аніліном у присутності сульфатної кислоти при температурі 95-98°C впродовж 22 год (вихід 74%).

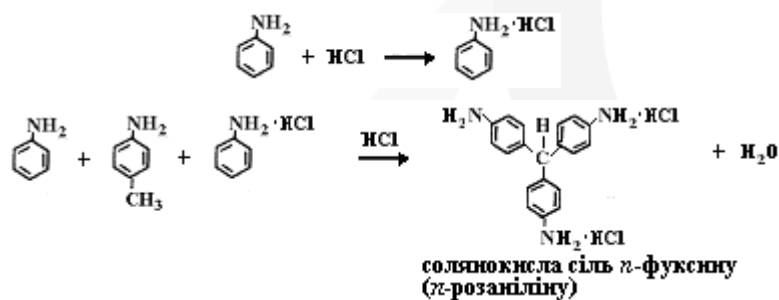
1.1. Отримання амінобензальдегід-1,4 здійснювали обробкою 4-нітротолуолу розчином сірчастого лугу ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$) в середовищі етилового спирту при температурі 85°C протягом двох діб (вихід 90%) за рівнянням:



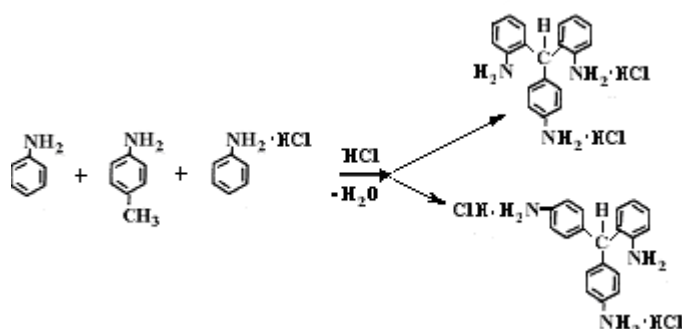
Паралельна реакція:



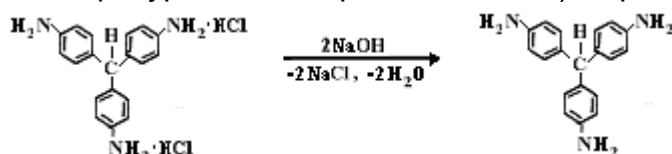
1.2. Конденсація солянокислого аніліну з амінобензальдегідом-1,4 при температурі 95-98°C протягом 24 год у солянокислотному середовищі (вихід 74%) за рівняннями:



Супутні реакції:



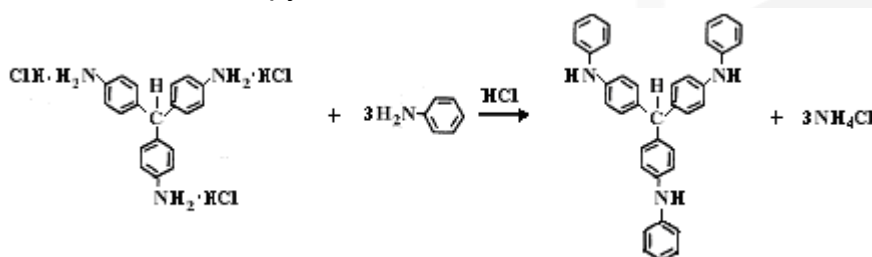
3. Нейтралізація розчином лугу, відгонк аніліну і виділення лейко-*p*-фуксину (вакуум 100 мм рт.ст., температура 105°C впродовж 1 доби) за рівнянням:



4. Фільтрування, промивання водою при температурі навколишнього середовища, вивантаження та передача на стадію очистки активованим вугіллям, повторне фільтрування, промивання і сушіння водної пасти у вакуум-сушильному апараті типу «Венулет» при 70°C (вакуум 550 мм.рт.ст.), подрібнення в дисмембраторі, що скомпанований з вібриситом.

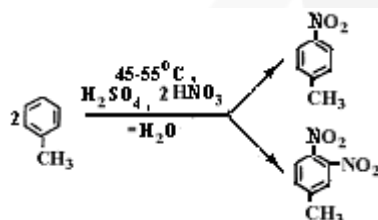
Загальний вихід в розрахунку на амінобензальдегід-1,4 становить 55%.

5. Нагріванням виділеної основи *p*-фуксину, що утворився, з аніліном отримували аніліновий барвник синього кольору:



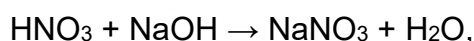
Допоможні стадії:

1. Синтез *p*-нітротолуолу здійснювали з очищеного толуолу, виділеного з коксового газу після коксування кам'яного вугілля, нітруванням його нітруючою сумішшю при 45-50°C за рівнянням:

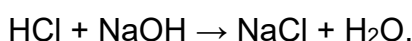
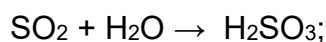


з послідовним відділенням *p*-нітротолуолу від *o*-динітротолуола ректифікацією під вакуумом.

2. Утилізація азотної кислоти і оксидів азоту:



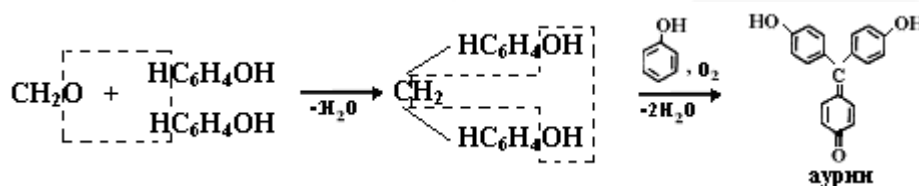
3. Утилізація утворених в процесі реакцій хімічних речовин:



4. Регенерація етилового спирту.

СИНТЕЗ АУРІНУ

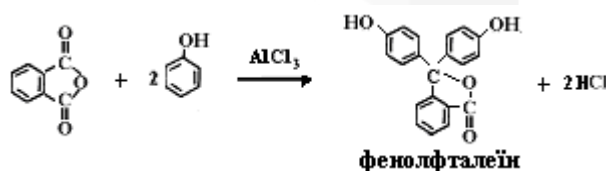
Аурін є представником окситрифенілметану та за структурною формулою близьким до *p*-фуксину. Аурін одержували нагріванням фенолу з двома молекулами формальдегіду і спільним окисненням киснем повітря отриманого діоксидифенілметана з третьою молекулою фенолу за рівнянням:



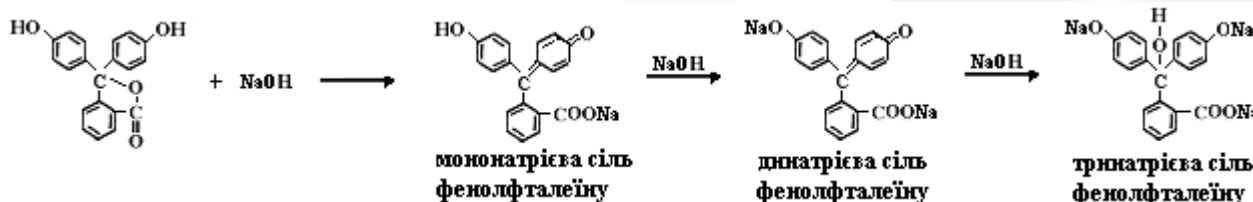
Розчини ауріну розчиняються при нагріванні в спирті, утворюючи розчини оранжевого кольору.

СИНТЕЗ ФЕНОЛФТАЛЕЇНУ

Фенолфталеїн є представником діоксифталофенону, що утворюється при нагріванні до 120°C фталевого ангідриду з фенолом у присутності водовіднімаючої речовини (хлористого цинку або алюмінію, або концентрованої сульфатної кислоти) за рівнянням:



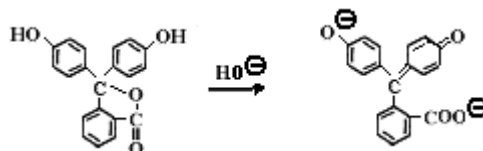
який може реагувати з розчином луку з переходом в кольорову хіноїдну форму:



В лужному середовищі лактонове кільце розкривається, утворюється спочатку жовта моноватрієва сіль і потім червона динатрієва сіль фенолфталеїну. Під дією концентрованого розчину луку динатрієва сіль фенолфталеїну перетворюється в безбарвну тринатрієву сіль карбінольної основи.



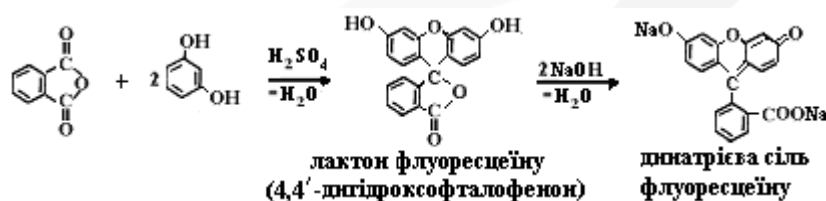
Фенолфталеїн застосовується в якості індикатора при титруванні лужних розчинів в інтервалі рН 8,2-10, де його розчин забарвлюється в малиновий колір в результаті розщеплення лактонового циклу і утворення діаніону:



Фенолфталеїн застосовується також в лікарських препаратах, так як володіє послаблюючою дією.

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Флуоресцеїн (2,6-діоксифлуоран) є представником дигідроксифлуорану, легко утворюється при нагріванні фталевого ангідриду з резорцином при 200°C у присутності водовіднімаючої речовини (ZnCl₂ або H₂SO₄ конц.) за рівнянням:

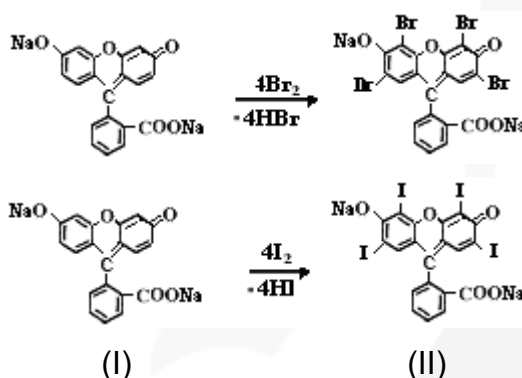


СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ

Висушений фталевий ангідрид змішували з рівною кількістю резорцину з додаванням концентрованої сульфатної кислоти (H₂SO₄) і нагрівали до утворення прозорої коричнево-червоної рідини, яку далі нейтралізували, сушили і розмелювали. Суміш висушеної суміші фталевого ангідриду та резорцину нагрівали при 180°C в плавильній печі. В розплавлену суміш при перемішуванні вносили зневоднений порошок хлориду цинку, піднімали температуру до 210°C і нагрівання продовжували протягом 2 год до утворення твердої маси. Охолоджений крихкий плав вигружали, тонко подрібнювали і кип'ятили 30 хв у середовищі розведеної соляної кислоти з подальшими стадіями фільтрування, промивання водою, сушіння і розмелювання. Утворена жовто-зеленого кольору динатрієва сіль флуоресцеїну (уранін) широко використовується в якості флуоресціруючого компонента. Флуоресцеїн широко застосовується для підфарбовування косметики, шампунів, піни та солей для ванн, товарів побутової хімії, води в акваріумах і водоймах для декоративних цілей. Часто



Його вшивають в тканину рятувальних жилетів – при попаданні такого жилета у воду утворюється величезна яскраво-зелена пляма, добре помітна з літака. В аналітичній хімії флуоресцеїн використовується в якості люмінесцентного кислотного-основного індикатора (інтервал переходу – 4,0-5,0). У біохімії та молекулярної біології ізотіоціанатні похідні флуоресцеїну застосовують в якості біологічних фарб для визначення антигенів і антитіл. Флуоресцеїн незамінний в теплових мережах для виявлення витоків. Практичне значення для цих цілей мають також деякі натрієві солі галогензаміщених флуоресцеїну – еозин (I) і еритрозин (II):



Атоми бром та йоду вводили в ксантенове ядро шляхом прямого галоїдування. Бромвання флуоресцеїну здійснювали в спиртовому розчині бромною водою, а йодування – йодистоводневою кислотою в спиртовому середовищі.

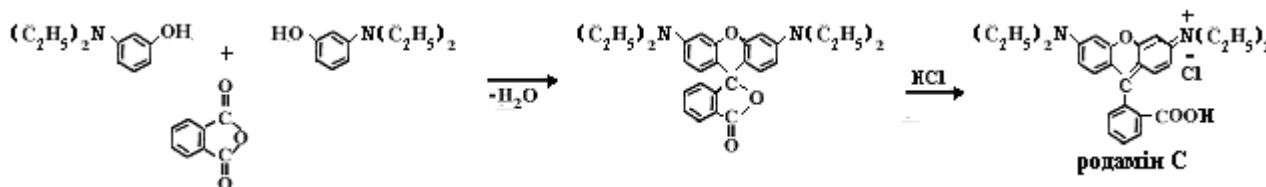
Уранин і еозин знаходять застосування в фарбуванні шовку в яскравий жовтий колір з флуоресценцією. З-за невисокої стійкості забарвлень еозин і еритрозин застосовуються лише для виробництва чорнила, туші, кольорових олівців, флуоресціюючих органорозбавляємих емалей, художніх фарб і гуаші для фарбування паперу та реклами з неї, приготування губної помади, рум'ян.

СИНТЕЗ ДІАМІНОКСАНТЕНОВИХ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ

Прикладами діаміноксантенових барвників є родаміни (родамін С, родамін 4С, родамін Ж та ін.).

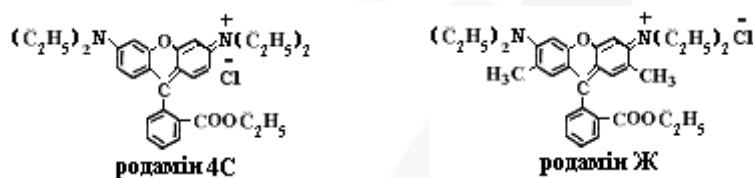
Вихідними продуктами синтезу всіх марок родамінів служили фталевий ангідрид та його похідні фенолу (алкілування *п*-амінофенолів), що утворюються в процесі коксування кам'яного вугілля. Родамінові барвники можна розглядати як флуоресцеїн, де гідроксили замінені аміногрупами, які надають високі міцності з сильною флуоресценцією при фарбуванні тканин з таниною протравною, вовни і шовку з нейтральної ванни, при фарбуванні шкіри, пір'я птиці та паперу.

При синтезі, наприклад родаміну С, протікають наступні хімічні перетворення за схемою:



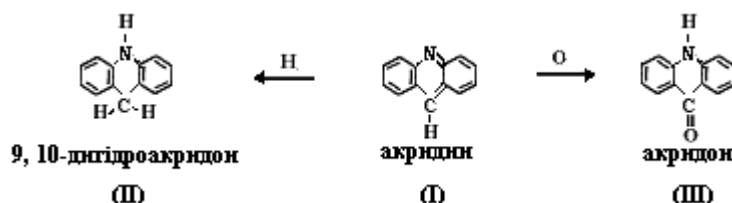
Синтез родамінів проводили при 185°C протягом 4-5 год в атмосфері азоту в середовищі етилового спирту в присутності метансульфо кислоти з подальшим переводом утвореної лейкосполуки родамінового барвника в гідрохлорид спиртовим розчином соляної кислоти або хлористим етилом. Охолоджену до температури навколишнього середовища реакційну масу виділяли на охолоджений розчин лугу з льодом (0-2°C), а утворений осад відфільтровували, промивали водою, висушували і подрібнювали. Вихід складає 47,7% в розрахунку на загрузжений фталевий ангідрид.

Особливо важливими є родаміни, які містять замість карбоксильної групи складноефірне угруповання, наприклад, $-COOC_2H_5$; це надає барвникам яскравість забарвлення, більш високі показники стійкості пофарбованих виробів до мокрих обробок (прання, прасування, мокрої тертя, поту). Прикладами синтезу таких барвників є родамін 4С і родамін Ж:



СИНТЕЗ АКРИДИНОВИХ БАРВНИКІВ

Акридинові барвники – похідні безбарвного акридину (II), його відновленої (I) і окисленої (III) форм:

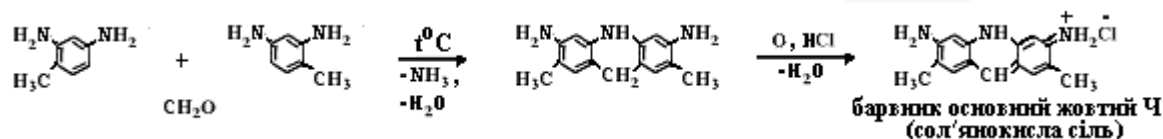


Акридонові барвники володіють основними властивостями і придатні для фарбування шкіри, шовку, вовни в жовті і оранжеве тони. Деякі акридинові барвники застосовуються в медицині, так як здатні вражати бактерії і мікроорганізми, мають



протимолярійними властивостями (риванол, акрихін), впливають на дифтерійну паличку [15].

Прикладом синтезу з виділених компонентів коксового газу і смоли наведено барвник основний жовтий К акридиновий. Основними компонентами для його синтезу були *m*-толуїлендіамін і формальдегід, процес конденсації яких здійснювали за схемою:



СИНТЕЗ ПІГМЕНТНИХ ЛАКІВ З КАТІОННИХ АРИЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ

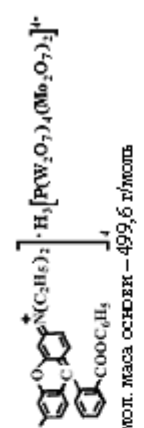
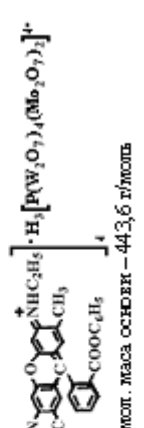
Через деякі хімічні перетворення катіонні основні барвники були переведені у лаки для поліграфічних фарб і гуаші для друкування рекламних листів та афіш.

Неміцні до фізико-хімічних впливів синтезовані основні арилметанові барвники переводили в світлостійкі та світломіцні лаки шляхом осадження барвнику з розчину у формі солі за допомогою гетерополексів: фосфорномолібденової $\{H_7[P(Mo_2O_7)_6]\}$, фосфорновольфрамової $\{(H_7[P(W_2O_7)_6])\}$, фосфорномолібденовольфрамової $\{(H_7[P(Mo_2O_7)_2(W_2O_7)_4])\}$. Спектри відбиття нафарбовань лакових та лакофарбових композицій і мікрофотографії частинок барвників наведено нижче на рис. 2-6. При взаємодії з основними барвниками в цих гетерокислотах заміщуються на залишок барвника тільки чотири атоми водню так, що лаки, які утворюються, являють собою кислі солі, структурні формули, колористичні та їх міцностні властивості зі спектрами поліграфічного відбиття на паперу в розбілюванні і мікрофотографіями часточок лаків наведено вище на рис. 2-6 і в табл. 2. Колористичні показники лакових покриттів (X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості; $\lambda_{dom}(HM)$ – домінуючу довжину хвилі) розраховували із записаних спектрів відбиття поліграфічних відбитків [18, 19], фізико-хімічні властивості пофарбованих виробів визначені у відповідності з ДСТУ 9733. Як видно з табл. 2, синтезовані лаки різних кольорів з катіонних основних барвників володіють задовільними споживчими показниками.



Таблиця 2

Фізико-хімічні і колористичні* властивості деяких синтезованих основних арилметанових лаків

Найменування лаків	Колористичні характеристики					Зафарбовування масляного покриття		Характеристики властивостей основних арилметанових лаків															
	Рівень інтенсивності					Маслоємність, мг/100г	Задарвлююча здатність, г/м ²	Текучість, мм	Стійкість до світла та світлопогодн			Стійкість лігментних лаків до дії, бал											
	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200				5% розчину HCl	5% розчину NaOH	Бензен	Ступіт											
Лак червоний 4С на основі родаміну 4С (Пігмент фіолетовий К.І. 2 № 45175)																							
1. Розбіловання	1:36,5	1:86,8	1:920,5	1:1639	1:5000				14	82	29,6	30	5	5	4	4	4	4					
2. Колорові характеристики*	15,69	22,19	36,72	53,32	58,32				 $[(C_2H_5)_2N^+(C_6H_5)_2] \cdot H_3[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)]_4^-$ <p>Основа (C₂₈H₃₁N₇O₇Cl), мол. маса основи – 499,6 г/моль</p>														
X	7,88	13,41	27,03	46,47	54,29																		
Y	30,36	42,76	58,94	70,73	72,26																		
Z	0,2909	0,2923	0,2993	0,3116	0,3153																		
x	0,1160	0,1689	0,2203	0,2774	0,2940																		
γ _{пов.}	557,0	556,9	556,5	549,4	536,7																		
Лак рожевий основі родаміну Ж (Пігмент червоний С.І. 81 № 45160)																							
1. Розбіловання	1:18,7	1:68,8	1:215,1	1:840,3	1:2000				19	74	18,2	29	6	5	4	2-3	4	4					
2. Колорові характеристики*	20,15	32,86	45,53	58,60	72,36				 $[(C_2H_5)_2N^+(C_6H_5)_2] \cdot H_3[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)]_4^-$ <p>Основа (C₂₈H₃₁N₇O₇), мол. маса основи – 443,6 г/моль</p>														
X	9,85	18,27	29,90	45,46	68,95																		
Y	18,31	33,51	49,02	64,22	78,97																		
Z	0,4171	0,3882	0,3659	0,3482	0,3285																		
x	0,2038	0,2158	0,2402	0,2701	0,3130																		
γ _{пов.}	504,6	507,8	508,8	506,7	493,1																		



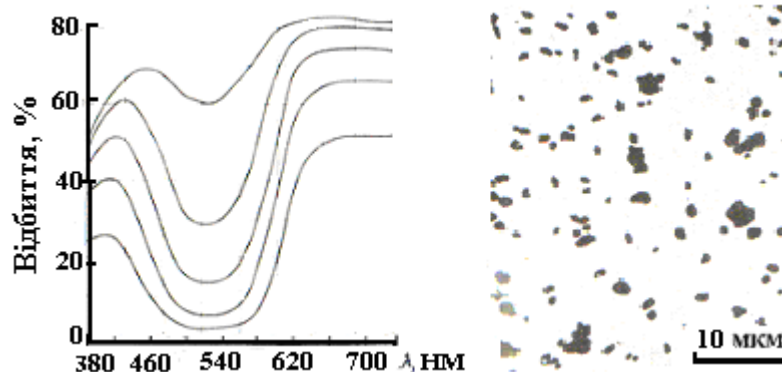


Рис. 2. Спектри відбиття в розбілюванні (див. табл.) і мікрофотографії часточок лаку основного рожевого (С.І. 81).

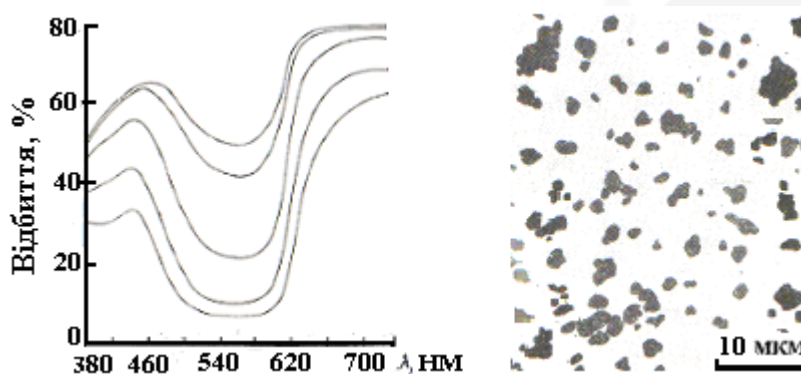


Рис. 3. Спектри відбиття в розбілюванні (див. табл. 2) і мікрофотографії часточок лаку основного червоного 4С (С.І. 2).

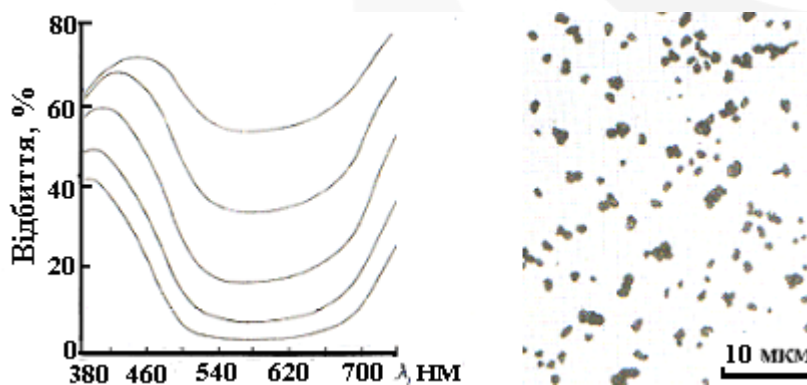


Рис. 4. Спектри відбиття в розбілюванні (див. табл. 2) і мікрофотографії часточок лаку основного фіолетового (С.І. 3).



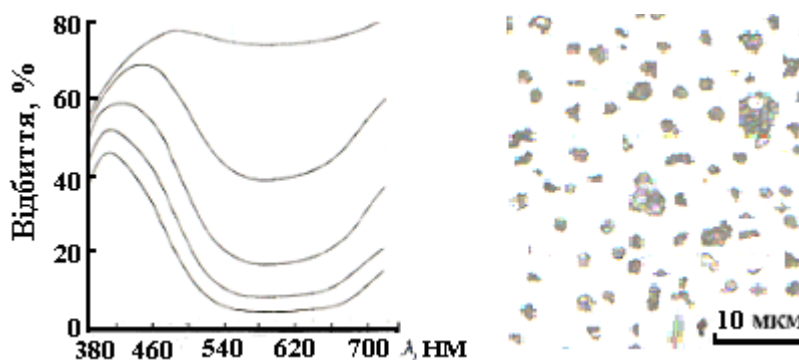


Рис. 5. Спектри відбиття в розбілюванні (див. табл. 2) і мікрофотографії часточок лаку основного синього Ч(С.І.СЕВ 1862).

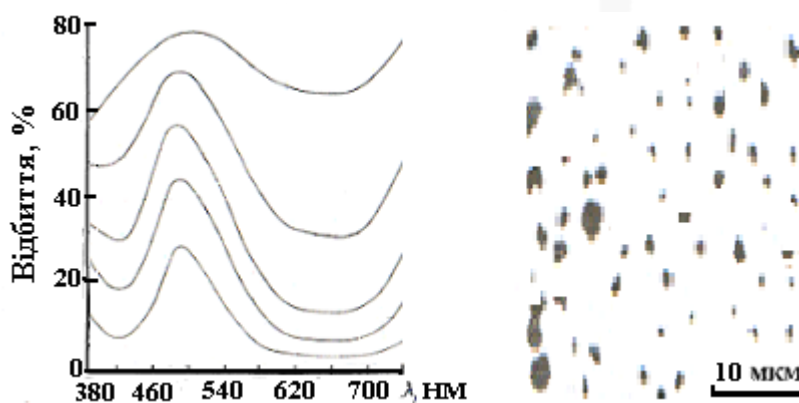


Рис. 6. Спектри відбиття в розбілюванні (див. табл. 2) і мікрофотографії часточок лаку основного зеленого (С.І. 1).

Висновки

1. Удосконалений склад випускних форм катіонних барвників та їх суміші в рідкому виді при змішуванні для розширення кольорів таких класів як азінові оксазінові, акридинові, тріазолові, тріазінові, бентіазолові і поліметинові зі зниженим піноутворенням і підвищеною стійкістю до зберігання розбавлених розчинів. Удосконалений склад дозволяє розширити колористичну гаму сумішевих барвників для фарбування і друкування тканин з поліакрилонітрильного волокна з високими показниками якості.

2. Розглянуті варіанти утилізації компонентів коксового газу і смоли, виділених з відходів коксування кам'яного вугілля, шляхом синтезу на його основі напівпродуктів для синтезу катіонних основних барвників. Визначені основні напрями вдосконалення технології їх виробництва для різних областей застосування.



3. Досліджено протікання ряду реакцій перетворень аніліну, фенолу, толуолу, та їх похідних, нафталіну із коксохімічної смоли з подальшим отриманням цільових продуктів –катионних основних барвників від жовтого до синього і фіолетового кольорів, яки в випускній лаковій формі широко використовуються як атмосферо- і світлостійкі лакові пігменти у виробництві лакофарбових поліграфічних композицій для колорування в інтенсивний колір багатьох рекламних полімерів. Розглянуті фізико-хімічні і технологічні особливості утворених вольфрамомолібденових лаків на основі катионних основних барвників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

- [1] Патент Німеччини 1266719, кл. C09B 67/00, 1976.
- [2] Патент Швейцарії 513957, кл. C09B 67/00, 1971.
- [3] Патент Швейцарії 469798, кл. C09B 67/00, D21h 3/80, 1969.
- [4] Островка М.В. та ін. Синтез з компонентів коксування кам'яного вугілля катионних барвників для фарбування поліакрилонітрильного волокна і тканини. В збірнику МНК «Наукове забезпечення технологічного процесу XXI сторіччя» 1 травня 2020 р. (м. Чернівці). – Т. 2. – С. 87-100.
- [5] COLORINDEX 80. Band 1. (1980). Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente. Halle:
- [6] Силлингер П и др. Руководство для красильщиков и набойщиков. – Прага-Пардубице (ЧССР). – 1987. – 625 с
- [7] Голомб Л.М. Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей. – Л.: Химия. – 1974. – 224 с.
- [8] Бяльский А.Л., Карпов В.В. Новые красители для натуральных и искусственных волокон. – М.: Профиздат. – 1966. – 112 с.
- [9] Sokolenko N., Ruban E., Ostrovka V., Moroz O., Popov E., Sedykh H. STUDY OF THE TOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER-SOLUBLE SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES OBTAINED BASED ON PHENOL, FORMALDEHYDE AND SODIUM SULPHITE. Technological Audit and Production Reserves, 2020, vol. 1/3 (51), pp. 4-7. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2020.193074>.
- [10] Sokolenko N., Popov Ye. Studying the process of phenol sulfomethylation in the technology of water soluble surfactants // Technology audit and production reserves. – Kharkiv. – 2019. – No 1/3(45). – P. 27-29.
- [11] Венкатараман К. Химия синтетических красителей / К. Венкатараман / – Л.: Химия, 1977. – Т.5. – 432 с
- [12] Мельников Б.Н. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов / Б.Н. Мельников, М.Н. Кириллова, А.П. Морыганов / – М.: Легкая и пищевая промышленность. – 1983. – 232 с.
- [13] Андросов В.Ф., Голомб Л.М. Синтетические красители в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия. – 1968. – 399 с.
- [14] Березов Т. Т. Биологическая химия: учебник / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина. – 1998. – 704 с.
- [15] Селиванов Е.В. Красители в биологии и медицине. Справочник / Е.В.Селиванов/ – Барнаул: Азбука – 2003. – 40 с.
- [16] Теренин А.Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений /А.Н.Теренин/ АН СССР – М.-Л. – 1947. – 355 с.
- [17] Ковалева Е.Т. Справочник коксохимика. Улавливание и переработка каменноугольной смолы /под ред. Е.Т. Ковалева / Харьков. — ИД ИНЖЕК. —2009 — 450 с.
- [18] Попов Є.В та ін. Синтез поліциклічних барвників із компонентів коксової смоли. Хімічна промисловість України. – 2016. – № 3-4. – С. 44-52.
- [19] Фурман Н.Н. Спектрофотометрический метод оценки колористических свойств материалов в процессе их нанесения /Н.Н. Фурман/ – Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – №12. – С. 16-18.



IMPROVEMENT OF THE LIQUID OUTPUT CATIONIC DYES AND VARNISHES

СОКОЛЕНКО Nadiia, *Assistant professor at the Department of Ecology and Polymer Technology*
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

ОСТРОВКА Mariia, *Applicant at the Department of Ecology and Polymer Technology*
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

ОСТРОВКА Viktor, *Senior lecturer at the Department of Ecology and Polymer Technology*
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

МОРОЗ Oleksii, *Ph.D. (Engineering), Lecturer at the Department of Ecology and Polymer Technology*
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

ПОПОВ Yevhen, *D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department of Ecology and Polymer Technology*
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

UKRAINE

Abstract. Improved composition of final forms of cationic dyes and their mixtures in liquid form when mixed to expand the colors of such classes as azine, oxazine, acridine, triazole, triazine, benthiazole and polymethine with reduced foaming and increased resistance to storage of roses. The improved composition allows to expand the color range of mixed dyes for dyeing and printing of fabrics from polyacrylonitrile fiber with high quality indicators. Options for utilization of coke oven gas and resin components isolated from coal coking waste by synthesis of intermediates based on it for the synthesis of triarylmethane dyes are considered. The main directions of improvement of technology of their production for various areas of application are defined. The reactions of aniline, phenol, toluene and their derivatives, naphthalene from coke chemical resin with subsequent production of target dyes from yellow to blue and violet colors are shown. Physicochemical and technological features of the formed tungsten-molybdenum varnishes on the basis of cationic basic dyes are resulted.

Keywords: *cationic and anionic dyes and their mixtures, liquid final forms, composition, stabilization, fiber dyeing and fabric printing.*

