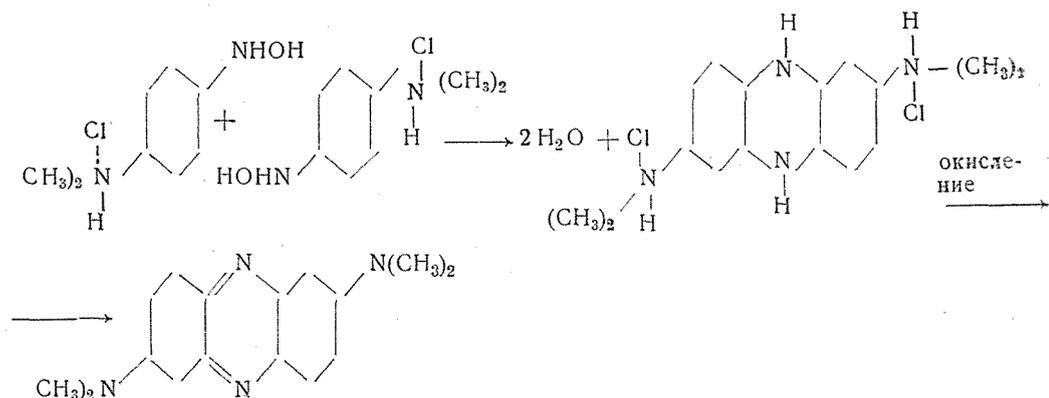


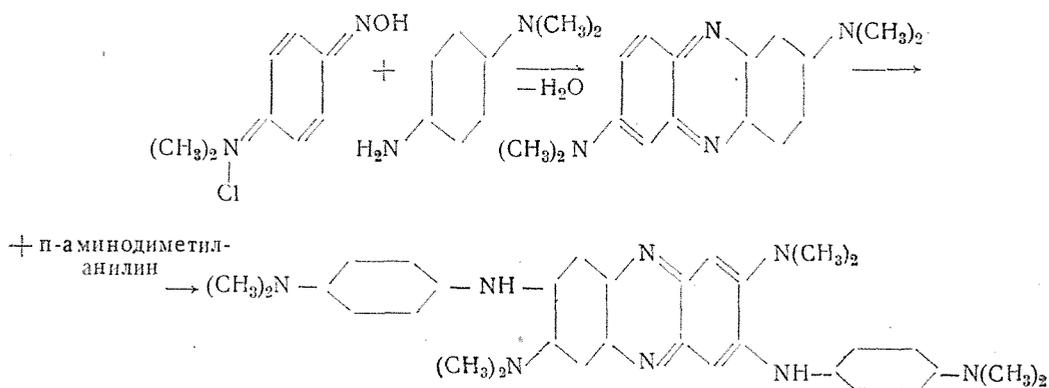
ОПЫТ КРАШЕНИЯ СОЛЯНОКИСЛЫМ ПАРА-
НИТРОЗОДИМЕТИЛАНИЛИНОМ

Л. П. КУЛЁВ, Г. М. СТЕПНОВА и П. В. КРИСТАЛЁВ

Пара-нитрозодиметиланилин является одним из важнейших полупродуктов в синтезе хинониминовых красителей. Реагируя в своей хиноидной форме, пара-нитрозодиметиланилин легко вступает в реакцию конденсации с ароматическими аминами, диаминами, фенолами, аминифенолами и другими соединениями, в результате чего получаются разнообразнейшие красители, отличающиеся глубокими оттенками и нередко значительной светопрочностью. Конденсация солянокислого п-нитрозодиметиланилина с галловой кислотой привела к синтезу галлоцианина, обладающего протравными свойствами и образующего прочные лаки с металлами. Ввиду ценности этого красителя началась разработка способов получения значительного количества его гомологов и производных, многие представители которых получили широкое распространение в красильной и ситцепечатной технике. Окисление лейкосоединения галлоцианина в краситель производится находящимся в реакционной смеси избытком нитрозосоединения. По мнению академика А. Е. Порай-Кошица [1], солянокислый п-нитрозодиметиланилин при этом сам восстанавливается до п-диметиламинофенилгидроксиламина, который под действием дегидратирующего агента (метилового спирта) образует сначала дигидродифеназиновое производное, а затем при окислении—азиновый краситель.



Этот краситель носит название метиленового серого или нигризина и образуется при получении всех оксазиновых и азиновых красителей, для которых исходным материалом и окислителем служит п-нитрозодиметиланилин. Несколько более сложное строение приписывает нигрину И. М. Коган [2], считая его производным фенилфеназона, образующимся в результате конденсации солянокислого п-нитрозодиметиланилина с п-аминодиметиланилином:



Обе эти формулы являются предположительными, и строение метиленового серого нельзя считать окончательно установленным. При производстве галловых красителей и нового голубого Р нигризина может быть выделен в качестве побочного продукта с выходом около 20% веса красителей. Метиленовый серый, будучи основным красителем, окрашивает животные волокна и танированный хлопок в серый с красноватым оттенком цвет, но выкраски им неустойчивы к свету и не представляют большого интереса для текстильной промышленности. Правда, благодаря работам наших советских химиков удалось получить хорошие результаты при применении нигризина в ситцепечатании, но все же область применения этого красителя весьма ограничена, и он все еще остается малоценным побочным продуктом производства оксазиновых и азиновых красителей. Изучая условия образования метиленового серого, мы заметили, что солянокислый п-нитрозодиметиланилин и в отсутствии спирта, например, просто при кипячении в воде, конденсируется с образованием окрашенных в темнокоричневый или черный цвет продуктов. Попытки выделения этих продуктов в сухом виде не увенчались успехом, так как при испарении воды, даже под уменьшенным давлением, получаются смолообразные вещества, не переходящие в твердое состояние. Продукты неполной конденсации солянокислого п-нитрозодиметиланилина хорошо растворимы в воде. Если в такой раствор поместить образец шерсти или натурального шелка, то после кипячения в течение сравнительно короткого промежутка времени (20—30 минут) волокна окрашиваются от светлокоричневого до глубокого черного цвета. Выкраски отличаются исключительной прочностью к мойке, трению и особенно к свету; достаточно прочными они оказались также и к действию хлора.

Весьма высокая светопрочность возникающих на волокне красителей и их цвет свидетельствуют о том, что эти красители не идентичны метиленовому серому, но по своей способности окрашивать животные волокна и танированный хлопок, подобно нигрину, также являются основными красителями. Коричневые выкраски по прочности к свету несколько уступают черным, однако во всех других отношениях (прочность к мойке, глажению, щелочам и кислотам, бучению и т. д.) они не отличаются от этих последних. При крашении животных волокон солянокислым п-нитрозодиметиланилином наблюдается постепенный переход от желтозеленого цвета к черному, причем разнообразные коричневые оттенки располагаются между этими двумя крайними точками. Отсюда можно заключить, что п-нитрозодиметиланилин, конденсируясь на волокне, дает красители различной степени сложности, из которых наиболее сложным и в то же время наиболее прочным является краситель черного цвета. Следовательно, процесс образования этого конечного продукта конденсации п-нитрозо-

диметиланилина можно сравнить с многоступенчатым процессом образования анилинового черного, где также имеет место постепенное усложнение молекулы через длинный ряд промежуточных соединений (фенилхинондимин, имин-красный эмеральдин, нигранилин, пернигранилин и др.). Известно, что выяснение строения анилинового черного представляет одну из труднейших задач химии красящих веществ благодаря высокому молекулярному весу, нерастворимости и аморфному состоянию этого красителя. Усложняет эту задачу также и то обстоятельство, что анилиновый черный, повидимому, является не однородным продуктом, а смесью различных веществ, разделение и исследование которых сопряжены с большими трудностями. Поэтому все предложенные для этого красителя формулы, в том числе и формулу Грина, можно считать лишь выражением одного из продуктов конденсации, но не самого анилинового черного. Такой же сложной задачей нам представляется и выяснение структуры черного красителя, возникающего при конденсации солянокислого п-нитрозодиметиланилина. Оставляя пока в стороне вопрос о выделении и анализе красителей, мы сочли необходимым заняться разработкой рецептуры крашения солянокислым п-нитрозодиметиланилином и выяснением колористических свойств образующихся красителей.

Экспериментальная часть

Солянокислый п-нитрозодиметиланилин получался нами обычным способом, т. е. нитрозированием диметиланилина в растворе соляной кислоты нитритом натрия [3]. Пользуясь указанием Н. Н. Ворожцова, что при приготовлении нитрозосоединений методом выделения азотистой кислоты из раствора нитрита вредным оказывается окислительное воздействие, зависящее, вероятно, от примеси азотнокислой соли к NaNO_2 , мы осуществляли взаимодействие растворов под слоем жидкости. Для этого раствор нитрита натрия медленно приливался через трубку, погруженную до дна в сосуд с соляной кислотой и диметиланилином. Выпавший в виде желтого осадка хлоргидрат п-нитрозодиметиланилина отсасывался и промывался несколько раз разбавленной соляной кислотой.

Влажная соль при хранении довольно быстро темнеет, а впоследствии превращается в смолу, которая уже не обладает красящими свойствами. Существенным поэтому является высушивание нитрозопродукта, если имеется в виду использование его для крашения не тотчас после приготовления.

Опыты по обезвоживанию солянокислого п-нитрозодиметиланилина показали, что нагревание до 100° не отражается на качестве продукта, при более же высоких температурах наблюдается более или менее значительное осмоление его.

Таблица 1

Т° сушки	% удаленной влаги	Цвет продукта
50	19	желтый
60	20	желтый
70	21	желтый
100	22	желтый
110	24	коричнево-желтый
117	—	коричнево-черная смола

Еще более рациональным оказалось высушивание соли под уменьшенным давлением, например, в вакуум-сушильном шкафу. При этих условиях происходит более полное удаление влаги, и приготовленный таким образом препарат может сохраняться в герметической упаковке без сколько-нибудь заметного изменения неопределенно долгое время.

Крашение шерсти и шелка

Опытным путем нами было установлено, что минимальное количество солянокислого п-нитрозодиметиланилина, необходимое для достижения глубокого черного цвета без серовато-зеленых оттенков, соответствует 5%. Соль растворяют в небольшом количестве воды и нагревают раствор до тех пор, пока желтый цвет его не перейдет в темнокоричневый (15—20 минут). Раствор разбавляют горячей водой с таким расчетом, чтобы длина ванны, т. е. отношение веса всего красильного раствора к весу окрашиваемого волокнистого материала, достигала 30:1. Хорошо смоченный водой образец шерсти (шелка) или лучше обработанный при кратковременном (2—3 минуты) кипячении 5-процентным раствором NH_4OH погружают в красильную ванну, температуру которой доводят до 80—90°. Крашение ведут при этой температуре в течение 1—1,5 часа, затем прекращают нагревание, дают раствору несколько охладиться, вынимают окрашенный образец и хорошо промывают его теплой водой до исчезновения в промывных водах желтой окраски. Следует иметь в виду, что для получения глубокочерных и прочных выкрасок необходимо тщательно удалить с окрашенного материала не вошедший в реакцию солянокислый п-нитрозодиметиланилин, для чего иногда полезно применять дополнительное промывание материала горячей водой, особенно в тех случаях, когда крашению подвергаются толстые шерстяные ткани, фетр и т. п.

Замечено, что время крашения солянокислым п-нитрозодиметиланилином несколько сокращается, если в красильную ванну добавить 3—5% CuSO_4 , ZnSO_4 или ZnCl_2 .

Лучшие результаты из этих солей дает медный купорос.

Крашение шерсти

Таблица 2

Без добавления соли		С медным купоросом (5%)
Время крашения в минутах	Цвет выкраски	Цвет выкраски
20	Зеленый	Зеленовато-коричневый
30	Темнозеленый	Коричневый
40	Темнозеленый	Темнокоричневый
50	Коричневый	Черный

Заметно слабее действуют соли цинка, хотя хлористый цинк мало уступает в этом отношении медному купоросу.

Указанные соли, повидимому, играют роль конденсирующих агентов, ускоряющих образование красителя. Некоторые из испытанных нами солей, например, FeSO_4 оказали отрицательное влияние, вызывая сильное осмоление продукта.

При крашении шелка соблюдают те же условия, что и при крашении шерсти. Обладая значительно более кислотным характером, чем шерсть, натуральный шелк имеет больше „сродства“ к основным красителям и быстрее окрашивается солянокислым п-нитрозодиметиланилином. Хорошие черные выкраски получаются в этом случае и при меньших концентрациях красителя, начиная с 3-процентных (длина ванны 30:1).

Таблица 3

Время крашения в минутах	Изменение цвета выкрасок			
	с Cu SO_4 (50%)	с Zn Cl_2 (50%)	с Zn SO_4 (50%)	Без добавления соли
10	Зеленовато-желтый	Желтый	Желтый	Светложелтый
20	Зеленовато-коричневый	Зеленовато-желтый	Зеленовато-желтый	Зеленовато-желтый
30	Коричневый	Светлокоричневый	Светлокоричневый	Темнозеленый
40	Темнокоричневый	Коричневый	Светлокоричневый	Темнозеленый
50	Черный	Темнокоричневый	Коричневый	Коричневый

Крашение хлопка

Солянокислый п-нитрозодиметиланилин окрашивает хлопок без протравы только в серый цвет, непрочный к мойке и свету. Наоборот, по таннированному хлопку получаются выкраски черного цвета, не уступающие по качеству выкраскам по шерсти и шелку. Для протравливания хлопка применяют обычный прием, т. е. образец ткани или пряжи обрабатывают сначала раствором таннина, а затем рвотным камнем, взятым в половинном количестве от веса протравы. Хорошие результаты получались нами при применении 8% таннина и 4% рвотного камня по отношению к весу волокнистого материала, с соблюдением всех остальных условий, рекомендуемых для лабораторного таннирования хлопка [4].

Протравленную ткань погружают в раствор солянокислого п-нитрозодиметиланилина (3% к весу окрашиваемого материала), предварительно нагретый до появления черной окраски.

Длина ванны, как и в предыдущих случаях, 30:1. Красят на кипу в течение 1 часа, вынимают окрашенный материал, хорошо промывают его холодной водой и высушивают. Выкраски по хлопку отличаются высокой прочностью к мойке, трению, глажению и особенно к свету, не уступая в этом отношении анилиновому черному.

Крашение кожи

Черный краситель из п-нитрозодиметиланилина оказался вполне пригодным и для крашения кожи. Для этого можно воспользоваться 2—3-процентным водным раствором солянокислого п-нитрозодиметиланилина, который следует кипятить до тех пор, пока он не приобретет глубокой черной окраски. Кожу лучше окрашивать „намазью“, т. е. покрывать поверхность ее этим раствором с помощью щетки, кисти или губки. Как и другие основные красители, наш краситель лучше окрашивает кожу, обработанную дубильными кислотами, причем „бронзирующего“ оттенка при применении 2-процентных растворов солянокислого п-нитрозодиметиланилина не наблюдается.

Испытание выкрасок солянокислым п-нитрозодиметиланилином на прочность

Известно, что для оценки качества красителя имеют значение пробы на прочность к свету, стирке, валке, поту, кислотам, щелочам, хлору и другим видам воздействия, которым может подвергаться окрашенный материал. Приготовленные нами выкраски испытывались прежде всего на

прочность к свету. Для этого образцы окрашенных солянокислым п-нитрозодиметиланилином тканей закреплялись на доске и подвергались освещению в одинаковых условиях с образцами, окрашенными анилиновым черным и криогеновым черным. Часть образцов выставлялась на наружный свет с таким расчетом, чтобы она длительный промежуток времени (6 недель) находилась на воздухе, часть же облучалась искусственным светом с помощью лампы, дающей лучи с $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. В этом случае продолжительность освещения соответствовала 55 дням непрерывного действия солнечных лучей. В обоих случаях не замечено никакой разницы между испытываемыми выкрасками и стандартными образцами, взятыми для сравнения. Таким образом, светопрочность черного красителя на шерсти, шелке и таннированном хлопке может быть оценена высшим баллом (7—8 по восьмибалльной системе).

Следует отметить, что длительная носка верхней одежды из шерстяных тканей, окрашенных солянокислым п-нитрозодиметиланилином, подтвердила высокую светопрочность красителя и прочность его к атмосферным явлениям. Прочность к стирке испытывалась нами в обычных условиях, т. е. путем энергичной обработки окрашенной ткани в течение часа в растворе 5 г жидкого мыла, 3 г соды в 1 л воды при $T^{\circ} 40-50^{\circ}$. Выкраска не изменялась в тоне, а мыльно-содовая баня оставалась бесцветной.

Положительные результаты получены также при испытании выкрасок к поту (нагревание в разбавленной уксусной кислоте или в растворе углекислого аммония), к трению (с белой хлопчатобумажной тканью) и хлору (действие газообразного хлора на сухую и влажную окрашенные ткани). Выкраски по таннированному хлопку уступают по прочности к кислотам и хлору выкраскам по шерсти и шелку, так как здесь имеет место разрушение таннинного лака, образованного сурьмой и дубильным веществом. Во всех других отношениях заметной разницы между теми и другими образцами не наблюдается.

Выводы

1. Установлено, что солянокислый п-нитрозодиметиланилин обладает способностью конденсироваться на волокне с образованием красителей коричневого и черного цвета.
2. Доказана возможность применения солянокислого п-нитрозодиметиланилина для окраски шерсти, шелка, таннированного хлопка и кожи. Разработана рецептура крашения этих материалов.
3. Проведены опыты по испытанию прочности выкрасок к свету, стирке, поту, трению и хлору. Краситель черного цвета отличается высокой светопрочностью и стоек во всех других отношениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц А. Е. Полупродукты и органические красители. ОНТИ, 750, 1936.
2. Коган И. М. Химия красителей (синтетических). ОНТИ, 381, 1938.
3. Ворожцов Н. Н., Касаткин Н. М. Изв. ИВПИ, XI, 79, 1928.
4. Руггли П. Практикум по крашению и анализу красителей НХТИ, 45, 1929.