



**GIÁO TRÌNH**  
**HỢP CHẤT MÀU HỮU CƠ**

## CHƯƠNG 1: LÝ THUYẾT VỀ MÀU SẮC

### 1.1. Sơ lược về phẩm màu

❖ Phẩm nhuộm (thường gọi : thuốc nhuộm), những hợp chất hữu cơ có màu, có khả năng nhuộm màu các vật liệu như vải, giấy, nhựa, da. Ngoài những nhóm mang màu (quinon, azo, nitro), phẩm nhuộm còn chứa các nhóm trợ màu như OH, NH<sub>2</sub>... có tác dụng làm tăng màu và tăng tính bám của phẩm vào sợi.

❖ Phân loại :

➤ Căn cứ vào tính năng kĩ thuật, phân ra các loại phẩm nhuộm chính :

a) Trực tiếp: có nhóm SO<sub>3</sub>Na tan trong nước, kém bền đối với ánh sáng và giặt giũ nên phải kèm thêm chất cầm màu.

b) Axit: có nhóm SO<sub>3</sub>H hoặc COOH dùng nhuộm trực tiếp các tơ sợi có tính bazơ.

c) Bazơ: được gắn vào sợi do phẩm tạo muối với nhóm chức axit trong sợi.

d) Hoàn nguyên.

đ) Hoạt tính.

e) Phân tán : dạng huyền phù trong nước, có thể phân tán trên sợi axetat, polieste.

Ngoài phẩm nhuộm tổng hợp còn có phẩm nhuộm tự nhiên tách ra từ một số loài thực vật như củ nâu, chàm, v.v...

➤ Một số loại phẩm nhuộm tiêu biểu:

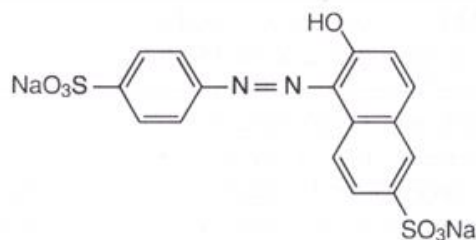
- Phẩm nhuộm Acridin:

Dẫn xuất của acridin hoặc 9 - phenylacridin, có những nhóm thế khác nhau (OH, NH<sub>2</sub>, SH, vv.) ở vị trí 3 và 6. phẩm nhuộm Acridin thuộc loại phẩm nhuộm arylmetan có màu vàng và da cam. Dùng để nhuộm da, giấy, gỗ, vv.

- Phẩm nhuộm Azo:

Phẩm nhuộm tổng hợp mà trong phân tử có chứa một hoặc vài nhóm mang màu azo, vd. -N = N - liên kết với các gốc thơm. Phẩm nhuộm Azo là những chất rắn, chỉ hoà tan trong nước khi trong phân tử có chứa các nhóm SO<sub>3</sub>H, COOH

hoặc  $R_4N^+$ . Nhiều phẩm nhuộm Azo (đặc biệt khi không có nhóm  $SO_3H$  và có nhóm  $NO_2$ ) là chất cháy và dưới dạng hỗn hợp với bụi không khí dễ nổ nguy hiểm. Nhờ nguyên liệu đầu phong phú, phương pháp tổng hợp đơn giản, hiệu suất cao, phẩm nhuộm Azo thuộc loại các phẩm nhuộm quan trọng nhất (chiếm trên 50% tổng sản lượng các loại phẩm nhuộm). Dùng để nhuộm vải, sợi, giấy, da, cao su, chất dẻo, vv. Ưu điểm của phẩm nhuộm Azo là sử dụng đơn giản và giá rẻ. Tuy nhiên, hiện nay phẩm nhuộm Azo đã bị cấm sử dụng ở hầu hết các nước trên thế giới vì có khả năng gây ung thư mạnh.



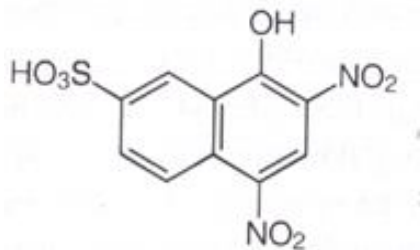
### Vàng mặt trời

- Phẩm nhuộm hoàn nguyên:

Gồm các phẩm màu indigo, một số dẫn xuất của antraquinon và đồng đẳng, một vài phẩm nhuộm lưu huỳnh. Loại phẩm này không tan trong nước nên khi sử dụng phải khử với natri hidrosunfit trong môi trường kiềm mạnh nhằm chuyển thành dạng hoà tan gọi là dẫn xuất loco bám rất chắc vào sợi xenlulozơ. Khi nhuộm, sợi được tẩm ướt dung dịch loco, sau đó phẩm màu được tái sinh do loco bị oxi hóa. Thường loco dễ bị oxi hoá khi phơi ngoài không khí hoặc dùng các chất oxi hoá như  $H_2O_2$ , kali đicromat, vv. Phẩm có nhiều màu khác nhau, rất bền đối với ánh sáng, thời tiết và giặt giũ.

- Phẩm nhuộm Nitro:

Phẩm nhuộm hữu cơ thuộc dãy benzen và naphatalen có chứa ít nhất một nhóm nitro cùng với nhóm hidroxi - OH, imino = NH, sunfo -  $SO_3H$  hoặc các nhóm khác. Ví dụ, vàng naphtol :



Phẩm nhuộm Nitro chủ yếu có màu vàng; dùng để nhuộm len, da, sợi axetat, poliamit, và các chất dẻo.

- Phẩm nhuộm sunfua:

Hỗn hợp phức tạp gồm nhiều chất mà phân tử có chứa các phần dị vòng, vòng thơm và vòng quinoit; các phần này được liên kết với nhau bằng các nhóm đisunfua, sunfoxit hoặc các nhóm cầu nối khác. Phẩm nhuộm Sunfua không tan trong nước, nhưng nếu khử bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}$  trong nước thì phẩm nhuộm chuyển thành dạng loco tan được (chủ yếu là do khử các nhóm cầu nối SS thành nhóm SNa) và bám chắc vào vải bông. Sau khi bị oxi hoá bởi không khí trên thớ sợi, phẩm nhuộm lại chuyển thành dạng không tan. Màu phẩm nhuộm Sunfua không tươi nhưng bền với ánh sáng (trừ màu vàng, màu da cam) và độ ẩm, không bền với vò xát và tác dụng của clo. Phẩm nhuộm Sunfua không bền khi bảo quản, phương pháp nhuộm phức tạp; thang màu thiếu màu đỏ. Điều chế bằng cách cho hợp chất hữu cơ (vd. aminophenol, nitrophenol, các amin và điamin thơm, các indophenol, các azin, các dẫn xuất của diphenylamin) tác dụng với lưu huỳnh (S) hoặc dung dịch nước  $\text{Na}_2\text{S}_x$  ( $x \geq 2$ ).

Ví dụ: Phẩm nhuộm Sunfua vàng hoặc da cam có chứa vòng thiazol được điều chế bằng cách đun nóng chảy toluđin, nitrotoluidin, hoặc nitrotoluen với S ở 200 - 250°C; phẩm nhuộm Sunfua màu xanh nước biển, xanh lục và màu đen có chứa vòng thiazin và thiantren được điều chế bằng cách đun nitro-, aminophenol indoanilin và các hợp chất dị vòng khác nhau (ví dụ : phenoxazon) với các dung dịch natri polisunfua ở 100 đến 150°C; phẩm nhuộm Sunfua tím chứa các phần phenazin và thiazin, được điều chế bằng phản ứng của các phẩm nhuộm azin với natri polisunfua trong sự có mặt của đồng sunfat ( $\text{CuSO}_4$ ). Phẩm

nhuộm Sunfua quan trọng nhất là đen sunfua. Phẩm nhuộm Sunfua thuộc loại rẻ tiền, được dùng để nhuộm các loại vải bông thông thường và nhuộm sợi.

- Phẩm đen anilin:

Phẩm đen được tạo ra do sự oxi hoá anilin và các đồng đẳng của nó. Dùng làm phẩm nhuộm cho vải, da, gỗ...; làm mực viết, xi đánh giày, vv.

## 1.2. Lịch sử phát triển của các thuyết màu

### 1.2.1. Lý thuyết màu sắc cổ điển

Từ lâu các nhà khoa học đã nghiên cứu và tìm cách giải thích câu hỏi: tại sao thế giới quanh ta có màu và màu của chúng lại khác nhau? Đây là vấn đề rất hay nhưng cũng rất khó, trải qua nhiều thế kỷ cho đến khi các nhà khoa học về vật lý và hoá học phát triển đến mức cao thì mới tìm được các lời giải đáp tương đối thoả đáng và xây dựng được lý thuyết màu hiện nay. Giải đáp vấn đề màu sắc của mọi vật theo quan điểm của hoá hữu cơ có nghĩa là xác định sự phụ thuộc chung giữa sự hấp thụ các tia sáng trong miền thấy được của quang phổ ánh sáng mặt trời và cấu tạo hoá học của hợp chất hữu cơ.

#### 1.2.1.1. Thuyết mang màu

Dựa trên các quan điểm của Butlerov và Alektsev năm 1876 O.Witt đã lập nên thuyết mang màu của hợp chất hữu cơ, được coi là thuyết đầu tiên. Theo thuyết này thì hợp chất hữu cơ có màu do chúng chứa các nhóm mang màu trong phân tử, đó là những nhóm nguyên tử chưa bão hoà hoá trị. Những nhóm mang màu quan trọng hơn cả là:

- CH=CH- nhóm etylen
- N=N- nhóm azo
- CH=N- nhóm azo metyl
- N=O nhóm nitrozo
- NO<sub>2</sub> nhóm nitro
- =C=O nhóm cacbonyl

Theo O.Witt thì các hợp chất hữu cơ chứa nhóm mang màu gọi là “chất mang”. Ngoài các nhóm mang màu cần thiết, khi đưa thêm vào phân tử các chất

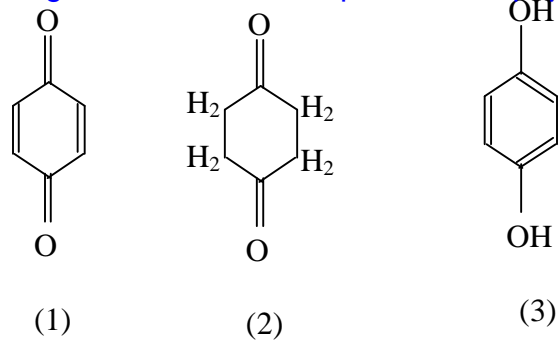
mang nhóm nguyên tử gọi là “nhóm trợ màu” thì màu của hợp chất sẽ sâu hơn. Trong số các nhóm trợ màu thì quan trọng hơn cả là:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Dựa vào thuyết mang màu người ta đã rút ra một số kết luận sau:

- Khi liên kết nối đôi cách trong phân tử hợp chất hữu cơ được kéo dài hơn thì màu sẽ sâu hơn.
- Tăng số nhân thơm trong hợp chất từ cấu trúc đơn giản thành cấu trúc đa nhân phức tạp thì màu sẽ sâu hơn.
- Tăng số nhóm cacbonyl liên kết trực tiếp với nhau trong hợp chất cũng dẫn đến sâu màu.
- Việc tạo thành mối liên kết mới giữa các nguyên tử cacbon trong từng phân tử và không phá vỡ hệ thống nối đôi liên hợp cũng làm cho màu sâu hơn.
- Việc chuyển nhóm trợ màu thành dạng muối và ankyl hoá nhóm amin sẽ dẫn đến sâu màu.
- Khi ankyl hoá nhóm hiđroxyl trong nhân thơm hoặc chuyển nhóm trợ màu vào liên kết vòng thì màu của hợp chất nhạt đi.

Tuy chưa có những giải thích thoả đáng về bản chất màu của hợp chất hữu cơ, những kết luận rút ra chỉ dựa vào hiện tượng và kinh nghiệm, song thuyết mang màu đã làm cơ sở cho các thuyết màu sau này tiếp tục nghiên cứu sâu hơn, nó đã góp phần không nhỏ vào lịch sử phát triển các chất màu, một số khái niệm ngày nay vẫn còn được sử dụng.

#### 1.2.1.2. Thuyết mang màu quinoit

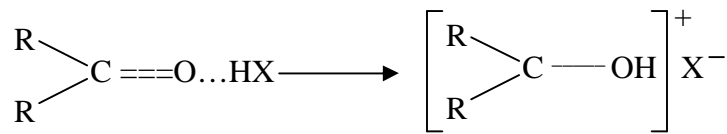
Thuyết màu này được R.Nesaki đề xuất năm 1888, theo ông thì các hợp chất hữu cơ có màu là do trong phân tử của chúng có chứa nhân thơm dạng quinoit. Để minh hoạ cho thuyết này người ta dẫn ra ví dụ sau đây: parabenzoquinon (1) có màu vàng do cấu tạo quinoit; khi bị khử đến 1,4-cyclohexandion (2) thì bị mất màu dù vẫn chứa 02 nhóm mang màu; khi bị khử đến hidrôquinon (3) cũng mất màu. Hiện tượng này được giải thích là do các hợp chất (2) và (3) không còn cấu tạo quinoit nên không có màu.



Thuyết mang màu da được sử dụng để giải thích hiện tượng màu của thuốc nhuộm dựa vào cấu tạo phân tử của chúng, tuy nhiên thuyết này chưa tìm ra được qui luật chung, một số trường hợp ngoại lệ dùng thuyết này không giải thích được màu sắc (hợp chất có màu nhưng không có nhóm quinoit).

1.2.1.3. Thuyết nguyên tử chưa bão hoà và thuyết tạo màu khi chuyển hợp chất hữu cơ về dạng muối

Năm 1902 Bayer đã tìm ra hiện tượng gọi là “Galacromy”, thể hiện các hợp chất chứa nhóm cacbonyl ( $=C=O$ ), màu của chúng sẽ sâu hơn dưới tác dụng của axit hay muối kim loại. Để làm rõ hiện tượng này năm 1910 Pfeifer đã tìm thấy rằng các axit hay muối kim loại có khả năng kết hợp với oxy của nhóm cacbonyl là do nguyên tử oxy chứa trong các hợp chất này có cặp điện tử chưa chia nên chúng có khả năng kết hợp với axit hay muối của kim loại làm cho màu sâu hơn và cấu tạo muối có thể viết tổng quát như sau:



Không màu

có màu

Ở đây R-: các gốc hữu cơ, HX-: là axit khoáng.

Năm 1928 Đinte-Vixingge còn nhận thấy rằng các nhóm mang màu là những nhóm nguyên tử chưa bão hoà hoá trị, khi chuyển sang dạng ion thì màu sẽ sâu hơn.

1.2.1.4. Thuyết dao động màu

Để giải thích bản chất của hiện tượng màu, năm 1910 Porai-Cosix lần đầu tiên nghiên cứu sâu về thực chất của hiện tượng màu, đã gắn khả năng hấp thụ các

tia sáng với quá trình thay đổi các mối liên kết giữa các nguyên tử trong hợp chất màu. Theo ông thì trong phân tử của hợp chất hữu cơ chưa bão hoà liên tục xảy ra biến đổi hoặc giao động các liên kết, và giả thiết rằng sự hấp thụ chọn lọc các tia sáng là kết quả của sự giao thoa giao động của các tia sáng đồng bộ với dao động của các liên kết nội phân tử trong các hợp chất chưa bão hoà. Nếu như tốc độ giao động của các liên kết của các hợp chất hữu cơ ở mức đồng bộ của các tia sáng trong miền quang phổ nhìn thấy thì điểm hấp thụ cực đại của các hợp chất sẽ chuyển đến miền này làm cho hợp chất màu. Thuyết dao động màu đã tiến thêm một bước nữa trong việc giải thích bản chất của màu sắc.

#### 1.2.1.5. Thuyết nhiễm sắc

Khi nghiên cứu về bản chất của màu sắc, năm 1915 nhà khoa học người Nga là V.A.Izamanski đã đề ra thuyết nhiễm sắc. Theo ông thì khả năng hấp thụ chọn lọc ánh sáng của chất màu hữu cơ không chỉ do chúng chứa các nhóm mang màu mà còn do chúng có những thay đổi cấu tạo trong phân tử nhờ sự liên hợp của các nhóm mang màu riêng biệt và sự tương tác điện tử trong hệ thống liên hợp. Ông gọi trạng thái của phân tử lúc này gọi là trạng thái nhiễm sắc.

Trạng thái nhiễm sắc của một hợp chất xuất hiện khi ở một đầu của hệ thống nối đôi liên hợp chứa nhóm nhường điện tử như:  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$ ; và ở đầu kia chứa một trong các nhóm thu điện tử như:  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$ . Do kết quả tương tác của các nhóm này qua hệ thống nối đôi liên hợp làm phát sinh trạng thái đặc biệt của phân tử đó là sự cạnh tranh điện tích của các nhóm ở hai đầu hệ thống nối đôi liên hợp, chuyển hợp chất sang trạng thái có màu. Thuyết nhiễm sắc đã góp phần giải thích bản chất màu của một số hợp chất hữu cơ.

#### 1.2.1.6. Thuyết điện tử về hợp chất hữu cơ có màu

Nhờ những thành tựu của các ngành vật lý và hoá học người ta đã xác định rằng chỉ có các electron hoá trị của chất màu mới tham gia vào quá trình hấp thụ ánh sáng kèm theo sự chuyển động của chúng. Khi hấp thụ ánh sáng thì hợp chất màu sẽ tiếp nhận năng lượng của các photon, làm cho các electron ở vòng ngoài



chuyển sang trạng thái kích thích, sau đó năng lượng này có thể chuyển sang các dạng: quang năng, hoá năng, nhiệt năng, ... và hợp chất màu lại chuyển về trạng thái ban đầu. Như vậy là sự hấp thụ ánh sáng là kết quả của sự tương tác của các electron vòng ngoài của các nguyên tử và phân tử các hợp chất hữu cơ với photon ánh sáng.

Những hợp chất hữu cơ nào có liên kết các electron vòng ngoài với nhân yếu thì chỉ cần năng lượng của các tia có bước sóng dài trong miền nhìn thấy được của quang phổ cũng đủ làm chuyển dịch và hấp thụ một phần các tia này làm cho nó có màu. Hợp chất nào có electron liên kết với nhân còn yếu thì cần ít năng lượng để kích thích chúng, càng dễ hấp thụ các tia có bước sóng dài hơn và cho màu sâu hơn. Nguyên nhân làm cho các electron vòng ngoài liên kết với nhân yếu là: trong phân tử chứa hệ thống nối đôi liên hợp dài, trong hệ thống này ngoài nguyên tử cacbon ra còn có các nguyên tử khác như oxi, nitơ, lưu huỳnh, ...; do ảnh hưởng của các nhóm thế, do hiện tượng ion hoá phân tử và cấu tạo phẳng của phân tử.

### 1.2.2. Lý thuyết màu hiện đại

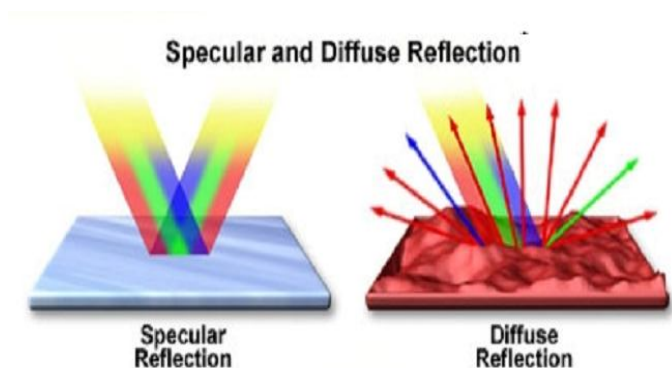
#### 1.2.2.1. Bản chất của màu sắc trong tự nhiên

\* Để có sự cảm nhận màu sắc của vật, cần phải có đủ 3 yếu tố: nguồn sáng, vật và người quan sát.

\* Màu sắc của vật chất trong tự nhiên được tạo thành do sự tương tác giữa ánh sáng chiếu vào với bề mặt của vật. Sự tương tác này chính là sự hấp thụ có chọn lọc các tia sáng có bước sóng khác nhau trong ánh sáng chiếu vào và sự phản xạ lại những phần còn lại của ánh sáng.

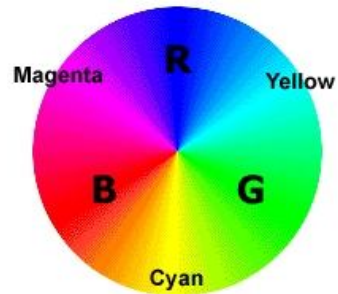
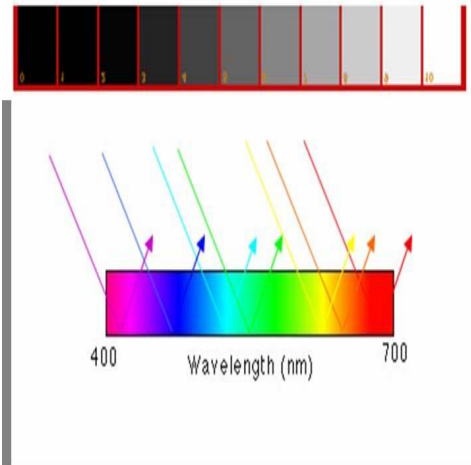
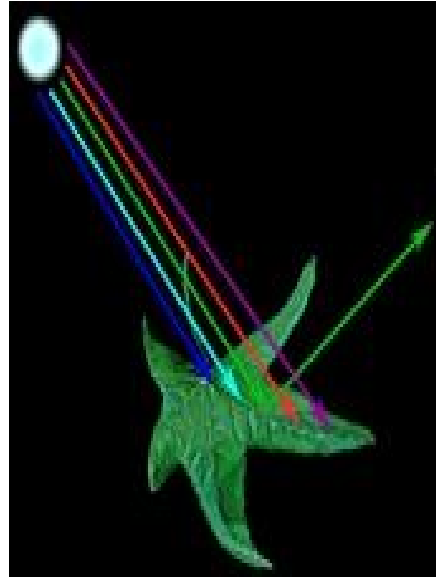
\* Màu sắc nhân tạo

• Màu sắc của các vật dụng sản xuất ra được con người tạo ra bằng cách đưa 1 chất màu (thuốc nhuộm hoặc pigment) lên bề mặt, ví dụ: vải, giấy,



môi trường sơn...

- Màu sắc còn có thể được tạo ra bằng những tương tác ánh sáng khác : sự giao thoa, sự nhiễu xạ.
  - Màu hữu sắc: có sự hấp thụ chọn lọc và phản xạ một số tia sáng có bước sóng nhất định. Có thể là màu đơn sắc hoặc màu đa sắc.
  - Màu đơn sắc: chỉ phản xạ 1 tia của quang phổ ánh sáng mặt trời.
  - Màu đa sắc: màu của tập hợp các tia phản xạ nhưng cường độ và tỉ lệ các tia này không như nhau. Màu của vật thể là màu của tia phản xạ chiếm tỷ lệ lớn nhất hòa với các tia còn lại theo quy luật phối màu.
  - Màu vô sắc (màu tiên sắc, màu trung hòa): đặc trưng bằng cường độ như nhau của các tia phản xạ ở tất cả các bước sóng: không có tia trội, chúng trung hòa lẫn nhau nên mắt người không cảm giác được sắc thái riêng của màu.
  - Ánh sáng trắng : phản xạ 100% tia tới
  - Màu đen : hấp thụ 100% tia tới, phản xạ 0%
  - Màu xám : phản xạ x% tia tới.
- \* Các thuộc tính của màu sắc
- Màu hữu sắc là một đại lượng 3 chiều của 3 thông số : tông màu, độ thuần sắc, độ sáng.
  - Tông màu : là tên gọi 1 màu, mô tả sắc điệu của màu, được quy định bởi bước sóng trội của màu.



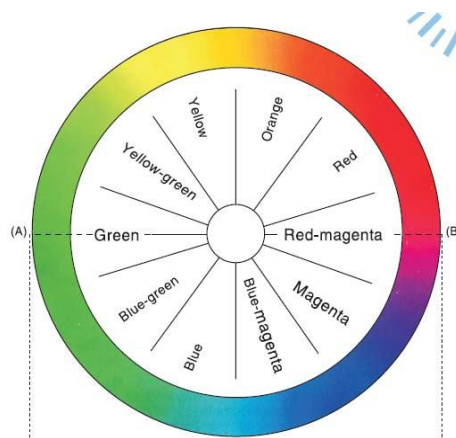
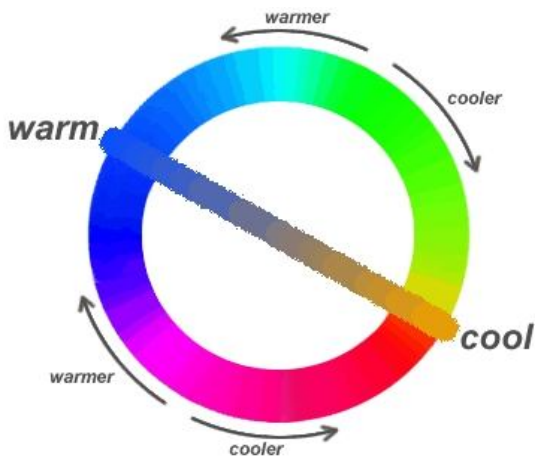
- Độ thuần sắc: (độ bão hòa): mức độ tinh khiết của màu, được đánh giá bằng tỉ lệ của độ ánh thành phần đơn sắc so với độ ánh chung. Màu đơn sắc có độ thuần sắc 100%. Màu vô sắc có độ thuần sắc 0%.



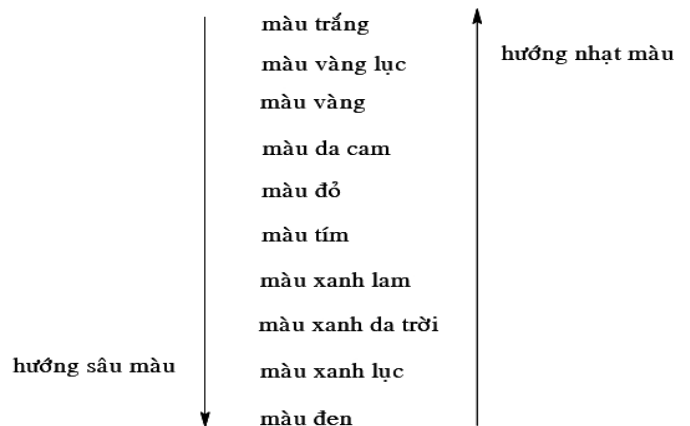
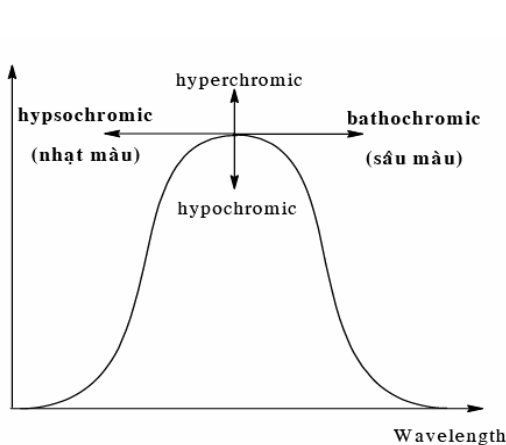
- Độ sáng: mức độ sáng tối của 1 màu, được đánh giá bằng phần trăm của tia phản chiếu so với tổng chùm tia tới.

\* Màu nóng, màu mát:

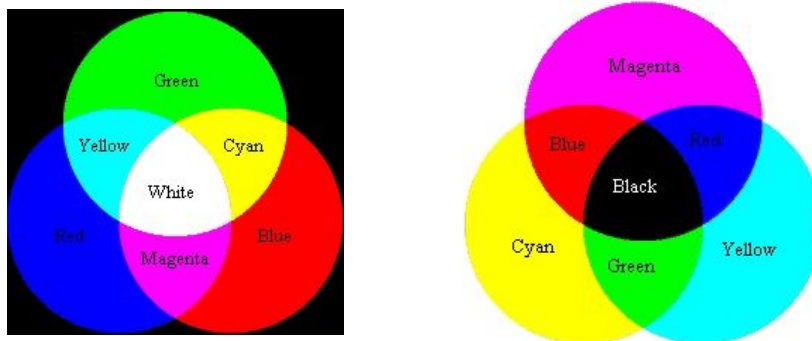
\* Màu bổ trợ: da cam - xanh da trời; đỏ - xanh lục; vàng - xanh lam



\* Hiệu ứng cao màu, hiệu ứng sâu màu



\* Hiệu ứng cộng màu, hiệu ứng trừ màu



### 1.2.2.2. Cấu tạo của vật thể có màu

Do cấu tạo hoá học khác nhau nên dưới tác dụng của ánh sáng, mọi vật sẽ hấp thụ và phản xạ lại các phần tia tới với tỷ lệ và cường độ khác nhau. Những tia phản xạ này sẽ tác động vào hệ thống cảm thụ thị giác và truyền thông tin về hệ thống thần kinh trung ương để hợp thành cảm giác màu, màu của mỗi vật chính là màu hợp thành của các tia phản xạ.

### 1.2.2.3. Thành phần của ánh sáng chiếu vào vật thể và góc quan sát

⇒ Màu quang phổ là những màu nhận được khi phân tích ánh sáng trắng ra thành những tia màu hợp thành nhờ các dụng cụ quang học, mỗi màu được đặc trưng bằng một bước sóng nhất định từ 380nm đến 760nm và được gọi là màu đơn sắc (màu này tươi và thuần sắc)

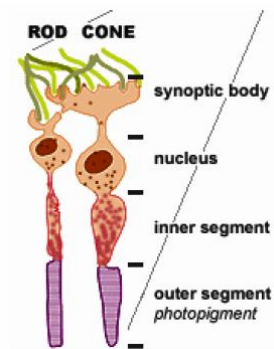
⇒ Màu vô sắc là những màu được đặc trưng bằng cường độ màu như nhau của tất cả các bước sóng. Màu vô sắc như là màu trắng, màu ghi, màu đen.

⇒ Màu đa sắc là màu của tập hợp các tia phản xạ của một vật nào đó có bước sóng khác nhau nhưng cường độ và tỷ lệ của các tia này không như nhau, màu chủ đạo là màu của tia phản xạ nào chiếm tỷ lệ lớn nhất.

#### 1.2.2.4. Tình trạng của mắt người quan sát

- Không có sự tham gia của mắt người thì không có ý niệm về màu sắc.
- Trên cơ sở của thuyết 3 màu, người ta giải thích rằng mắt cảm thụ được màu, phân biệt được các sắc thái khác nhau trong thiên nhiên là do sự phối hợp của 3 màu cơ bản: đỏ, xanh lục và xanh lam.
- Khi mắt nhận được thông tin màu dưới dạng năng lượng sóng của ánh sáng thì hệ thống dây thần kinh thị giác sẽ truyền hình ảnh về não, ở đây não sẽ tập hợp thông tin và dựng lên các yếu tố về màu sắc của vật.

• Võng mạc của mắt được cấu tạo từ 2 tế bào hình que và hình nón:



• Các tế bào hình que làm nhiệm vụ phân biệt sự khác nhau về cường độ của hình ảnh sáng tạo trên võng mạc, không tham gia vào việc cảm nhận màu thị giác.

• Các tế bào hình nón có ba miền nhạy cảm cực đại tương ứng với các bước sóng của các màu : đỏ, xanh lục (đúng là vàng lục) và xanh lam

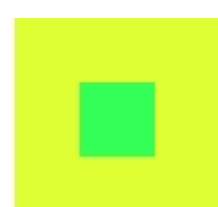
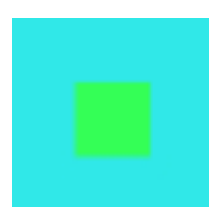
\* Các yếu tố ảnh hưởng đến sự cảm thụ màu sắc

- Nguồn sáng khác nhau: Các nguồn sáng khác nhau: ánh sáng mặt trời, đèn huỳnh quang, đèn Vonfram,.. sẽ làm cho cùng một quả táo có màu sắc trông khác nhau.

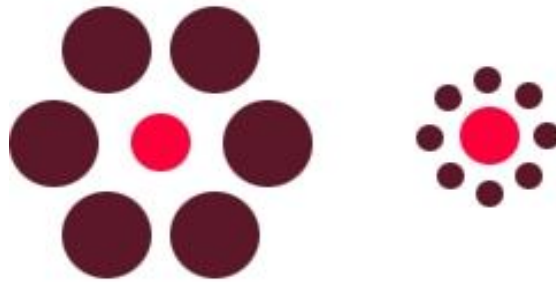
- Người quan sát khác nhau: Màu sắc có thể sẽ được cảm nhận khác nhau do người quan sát khác nhau

- Hướng quan sát (góc quan sát) khác nhau: Góc mà vật được quan sát và góc mà nó được chiếu sáng phải khôngđổiđể sự truyền đạt màu được chính xác.

- Nền khác nhau:



- Kích cỡ khác nhau:

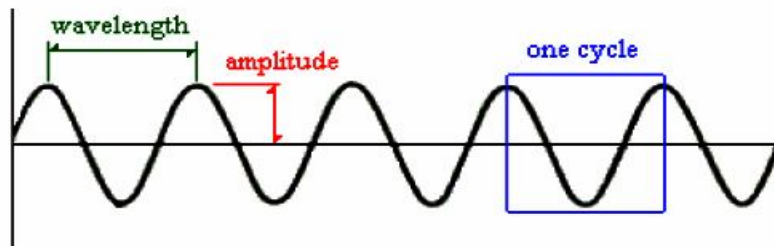


### 1.3. Tính chất của ánh sáng và sự hấp thụ ánh sáng của vật thể

#### 1.3.1. Bản chất của ánh sáng

##### a. Bản chất sóng hạt của ánh sáng

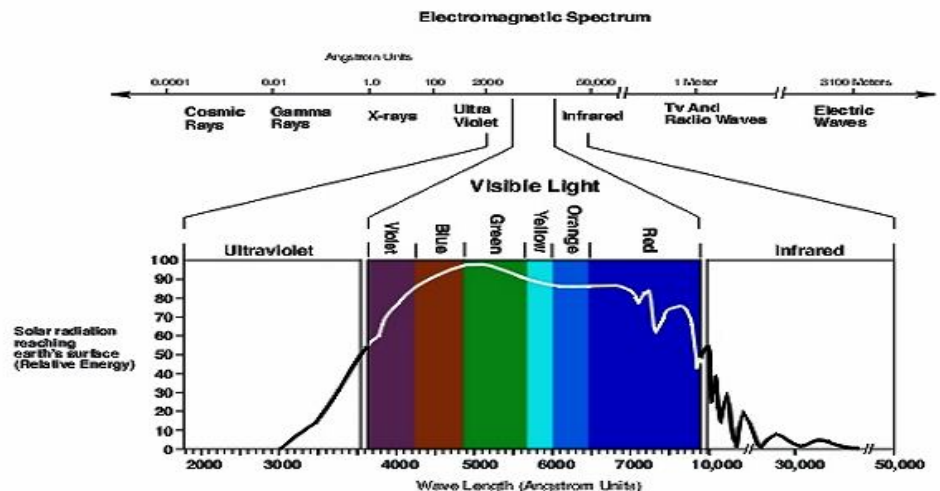
• Ánh sáng nhìn thấy, tia cực tím, tia X, sóng radio, sóng truyền hình... tất cả đều là những dạng năng lượng điện từ được truyền trong không gian dưới dạng sóng, cũng giống như các bức xạ điện từ khác được đặc trưng bởi bước sóng  $\lambda$ , tần số  $\nu$ , hoặc chu kỳ  $T$ , với  $\nu = 1/T$  hoặc  $c = \nu \cdot \lambda$ .



• Với sự ra đời của thuyết lượng tử, ánh sáng còn mang bản chất hạt.

$E = h\nu = hc / \lambda$ , với  $h$ : hằng số Planck =  $6,626176 \cdot 10^{-34}$  Js

• Một photon bị biến mất khi nó va vào và đẩy một điện tử vòng ngoài lên trạng thái kích thích ở các quỹ đạo xa hơn sự hấp thụ

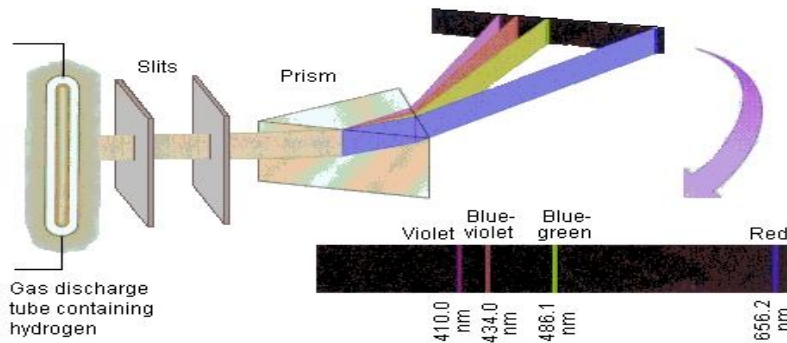
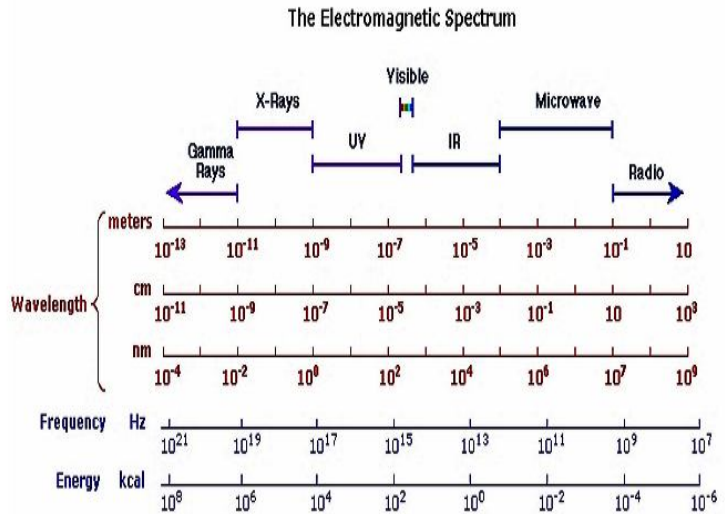


năng lượng ánh sáng của vật chất.

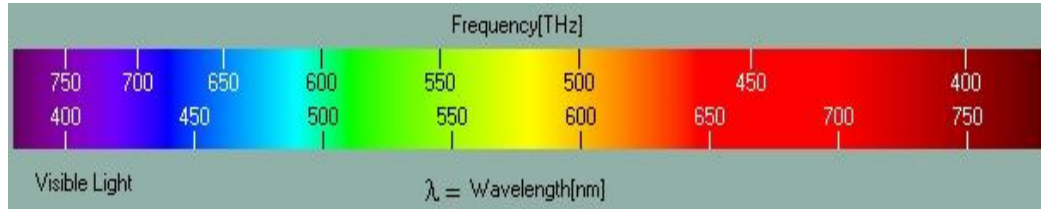
- Một photon được sinh ra khi điện tử từ trạng thái kích thích chuyển sang một quỹ đạo khác gần hơn và tải đi một năng lượng mà nguyên tử bị mất dưới dạng tia sáng mà bước sóng tỷ lệ nghịch với năng lượng được truyền đi → sự phát ra năng lượng ánh sáng của vật chất.

**b. Ánh sáng mặt trời**

- Ánh sáng nhìn thấy khác với các dạng bức xạ điện từ khác ở khả năng làm kích hoạt võng mạc của mắt người.
- Vùng ánh sáng nhìn thấy, bước sóng dao động từ khoảng 400 nm - 700nm.
- Dưới 400 nm là ánh sáng cực tím.
- Trên 700 nm là ánh sáng hồng ngoại

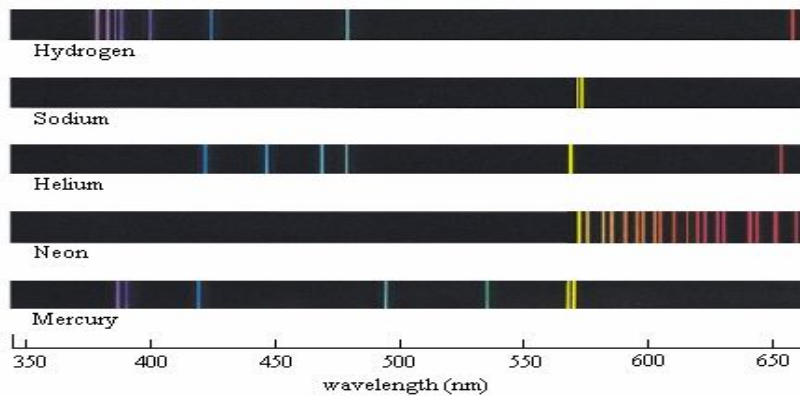


Như vậy dải phổ của ánh sáng mặt trời là dải quang phổ liên tục có bước sóng thay đổi từ 400 - 700 nm.



### c. Ánh sáng nhân tạo

- Khác với quang phổ liên tục của ánh sáng mặt trời, ánh sáng nhân tạo có quang phổ đứt quãng.



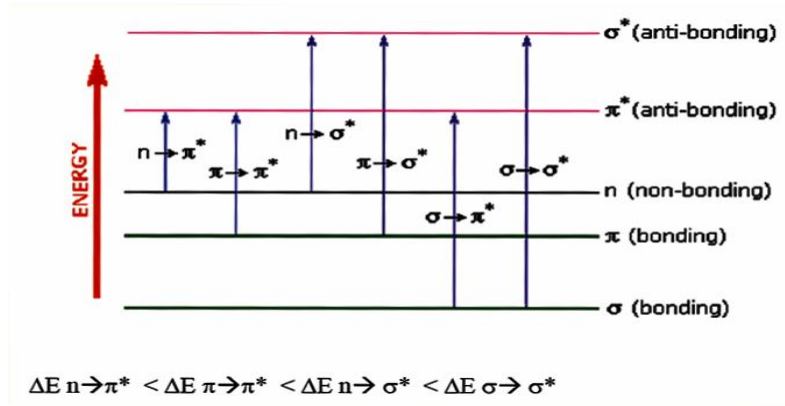
Với những kỹ thuật hiện nay, con người đã tạo nên được những nguồn sáng nhân tạo có khả năng phát ra các bức xạ có quang phổ liên tục gần với ánh sáng trắng (ví dụ đèn xenon).

#### 1.3.2. Thuyết điện tử về hợp chất hữu cơ có màu

- Khi 1 phân tử hấp thụ năng lượng bức xạ điện từ, phân tử có thể trải qua nhiều dạng kích thích: kích thích chuyển dịch điện tử, kích thích quay, kích thích làm biến dạng dây nối liên kết, kích thích làm thay đổi spin hạt nhân.
- Năng lượng trong vùng ánh sáng nhìn thấy chủ yếu gây ra sự chuyển dịch của e



lớp bên ngoài (e hóa trị). Khi hấp thụ ánh sáng thì hợp chất màu sẽ tiếp nhận năng lượng của photon làm các điện tử vòng ngoài bị chuyển sang trạng thái kích thích, sau đó phần năng lượng này có thể chuyển sang các dạng: quang năng, hóa năng, nhiệt năng... và hợp chất màu sẽ chuyển sang trạng thái ban đầu.



Sự hấp thụ năng lượng ở vùng bước sóng dài chủ yếu gây ra sự chuyển dịch điện tử  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Do vậy các hợp chất hữu cơ mang màu thường là những hợp chất có hệ thống nối đôi cách dài trong phân tử.

Nhờ những thành tựu của các ngành vật lý và hoá học người ta đã xác định rằng chỉ có những điện tử vòng ngoài của chất màu mới tham gia vào quá trình hấp thụ ánh sáng kèm theo sự chuyển động của chúng. Khi hấp thụ ánh sáng thì hợp chất màu sẽ tiếp nhận năng lượng của các hạt photon, làm cho các điện tử vòng ngoài bị chuyển sang trạng thái kích động, sau đó phần năng lượng này chuyển sang các dạng : quang năng , hoá năng, nhiệt năng ...và hợp chất màu sẽ về trạng thái ban đầu. Như vậy sự hấp thụ ánh sáng là kết quả của sự tương tác của các điện tử vòng ngoài của các nguyên tử và phân tử các hợp chất hữu cơ với photon ánh sáng.

Những hợp chất hữu cơ nào có liên kết các điện tử vòng ngoài với nhân yếu thì chỉ cần năng lượng của các tia có bước sóng lớn trong miền thấy được của quang phổ cũng đủ làm chuyển dịch và hấp thụ một phần các tia này làm cho nó có màu. Hợp chất nào có điện tử vòng ngoài càng yếu thì càng cần ít năng lượng để kích động chúng, các dễ hấp thụ các tia có bước sóng dài hơn và có màu sâu hơn. Nguyên nhân làm cho các điện tử vòng ngoài liên kết với nhân yếu là: trong

phân tử chứa hệ thống nối đôi cách dài; trong hệ thống này ngoài nguyên tử cacbon còn có các nguyên tử khác như oxi, nitơ, lưu huỳnh... do ảnh hưởng của các nhóm thế, do hiện tượng ion hoá phân tử và cấu tạo phẳng của phân tử.

#### **a) Ảnh hưởng của hệ thống liên kết nối đôi**

Trong các hợp chất hữu cơ thường gặp hai loại liên kết cơ bản: liên kết đơn và liên kết đôi. Để kích động các điện tử trong mỗi liên kết đơn cần có một năng lượng lớn, tương ứng với các tia sóng ngắn, nên những hợp chất chỉ chứa một loại liên kết nối đơn thường không có màu. Ngược lại các điện tử vòng ngoài của mỗi liên kết nối đôi do liên kết với nhân yếu, chúng linh động, nên chỉ cần một năng lượng nhỏ cũng đủ kích động, nên chúng có khả năng hấp thụ các tia sáng có bước sóng lớn hơn trong miền thấy được của quang phổ và chúng có màu.

Nếu như các mối liên kết nối đôi và nối đơn trong một hợp chất hữu cơ xếp liên tục thành một hệ thống “một cách một” hay còn gọi “nối đôi cách”, “nối đôi liên hợp” thì các điện tử vòng ngoài sẽ linh động hơn. Độ linh động của các điện tử vòng ngoài trong hệ thống này phụ thuộc vào các yếu tố:

- + Độ dài hệ thống
- + Bản chất các nguyên tử chứa trong hệ thống
- + Cấu tạo của hợp chất ( mạch thẳng hay mạch vòng)

Nếu như tổng số mối liên kết nối đôi khá lớn nhưng không liên hợp thì hợp chất cũng không có màu hoặc màu không sâu.

#### **b) Ảnh hưởng của các nguyên tử khác ngoài cacbon**

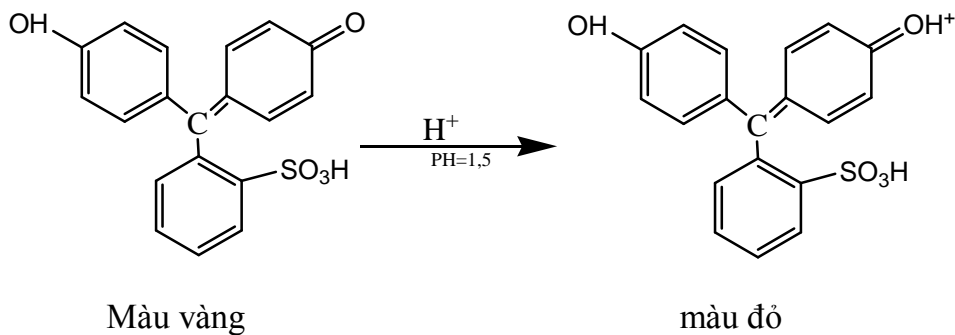
Khi trong hệ thống nối đôi cách của một hợp chất hữu cơ nào đó ngoài cacbon còn chứa các nguyên tố khác như: O, N, S... do các nguyên tử này có điện tích hạt nhân và khoảng cách từ nhân đến các điện tử vòng ngoài khác nhau, khi nằm chung trong hệ thống liên hợp thì các điện tử vòng ngoài này dễ dàng chuyển dịch từ nguyên tử này sang nguyên tử khác tức là chúng linh động hơn, nên các hợp chất này sẽ hấp thụ được các tia sáng có bước sóng lớn hơn và có màu sâu hơn.

### c) Ảnh hưởng của các nhóm thế

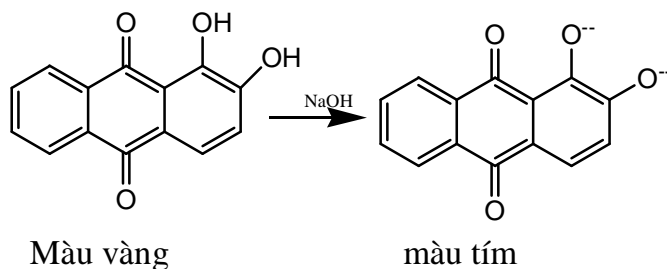
Các phân tử của hợp chất hữu cơ khi ở trạng thái kích động luôn khác với trạng thái bình thường của chúng. Khi hấp thụ năng lượng của các tia sáng thì sự phân bố mật độ điện tử vòng ngoài sẽ bị thay đổi, mật độ điện tử sẽ tăng lên hoặc giảm xuống ở những vị trí nhất định của phân tử. Những hợp chất hữu cơ chứa trong phân tử hệ thống nối liên kết nối đôi cách sẽ có khả năng phân cực dễ hơn các hợp chất khác; khả năng này sẽ tăng lên mạnh mẽ khi đầu mạch và cuối mạch có chứa các nhóm thế có khả năng thu hay nhường điện tử. Điều này làm cho điện tử vòng ngoài linh động hơn và kết quả là hợp chất sẽ có thể hấp thụ được các tia sáng có bước sóng lớn hơn và màu sẽ sẫm hơn.

### d) Ảnh hưởng của sự ion hoá phân tử

Khi phân tử hợp chất hữu cơ bị ion hoá thì màu của chúng cũng thay đổi. Ví dụ: benzaurin sunfoaxit có màu vàng trong môi trường axit có màu đỏ do bị ion hoá như sau:



Hay alizarin có màu vàng trong môi trường kiềm có màu tím:



### e) Ảnh hưởng của cấu tạo phân tử

Theo thuyết điện tử để cho phân tử hợp chất hữu cơ có màu sẫm thì yêu cầu quang trọng là phân tử của nó phải có cấu tạo phẳng nhờ đó mà sự tương tác của

các điện tử không bị cản trở. Bất kỳ yếu tố nào phá vỡ yêu cầu này cũng ảnh hưởng đến màu của hợp chất.

#### 1.4. Nguyên lý phối ghép màu

##### 1.4.1. Khả năng cảm thụ màu của mắt

Màu là một hiện tượng phức tạp mang cả bản chất vật lý và tâm lý, hay nói cách khác màu mang đặc điểm của năng lượng sóng ánh sáng được cảm thụ bằng mắt, không có sự tham gia của mắt thì không có ý niệm về màu sắc. Những người bị mù hay loạn thị từ nhỏ sẽ không có khái niệm về màu sắc, những người có tật về mắt cũng không có khả năng nhận biết và đánh giá đúng về màu sắc.

Mắt có thể xem như được cấu tạo bằng một hệ thống quang học rất tinh vi gồm có: một thấu kính chính là thủy tinh thể được che bởi giác mạc và thủy dịch để ngăn cản những tia cực tím có hại cho mắt; một màng ngăn là tròng đen giúp cho con người hé mở rộng hay hẹp. Khi nhận được thông tin màu dưới dạng năng lượng sóng của ánh sáng thì hệ thống dây thần kinh thị giác sẽ truyền hình ảnh về não, ở đây não sẽ tập hợp và dựng lại các yếu tố của hình ảnh.

Trên cơ sở của thuyết ba màu, người ta giải thích rằng: mắt cảm thụ được màu, phân biệt được các sắc thái khác nhau trong thiên nhiên là do sự phối hợp của ba màu cơ bản. Võng mạc của mắt được cấu tạo từ hai loại tế bào hình que và hình nón, chúng có khả năng cảm thụ các tia có bước sóng nhất định của ánh sáng trắng. Những tế bào hình que làm nhiệm vụ phân biệt sự khác nhau về cường độ của hình ảnh sáng tạo ra trên võng mạc, không tham gia vào việc cảm nhận màu của thị giác. Còn tế bào hình nón có 3 miền nhạy cảm cực đại tương ứng với bước sóng của các màu: đỏ; xanh lục và xanh lam, chúng có chức năng chính trong việc tạo nên cảm giác màu. Mỗi khi nhận được tín hiệu màu từ môi trường xung quanh, thông qua các nón nhận cảm ứng với 3 màu trên, chúng hội tụ lại và truyền về thần kinh thị giác, sau đó về vỏ não. Ở vỏ não màu sẽ được tái tạo và cho ta nhận biết đầy đủ về sắc thái của nó.

#### 1.4.2. Sự tương phản màu và sự hài hòa màu

Trong in hoa cũng như trong may, đan và ghép các màu khác nhau để tạo ra các sản phẩm đa dạng về màu sắc, cần phải đặc biệt lưu ý đến ảnh hưởng qua lại giữa các màu khi chúng được xếp gần nhau. Sự ảnh hưởng đó biểu hiện ở sự thay đổi sắc thái, cường độ và ánh sáng của các màu. Sự thay đổi này phụ thuộc vào sự xếp đặt về không gian và diện tích các màu.

Sự thay đổi sắc thái màu phản ánh ảnh hưởng qua lại giữa màu này với màu khác để khi chúng gần nhau mà những màu đó lại có sắc thái khác nhau. Trong trường hợp xếp các màu cách xa nhau thì sắc thái của các màu mạnh sẽ làm thay đổi sắc thái của các màu bên cạnh theo hướng hỗ trợ của màu mạnh. Ví dụ, màu xám trên nền đỏ sẽ có sắc thái của màu xanh lục, màu xám trên nền xanh lá cây sẽ có sắc đỏ, màu xám trên nền xanh lam sẽ có sắc vàng. Khi xếp hai màu thuộc cặp màu hỗ trợ tức là hai màu có sắc thái hoàn toàn khác nhau thì sự ảnh hưởng qua lại của chúng dường như không tồn tại hay có thể nói là sự tương phản giữa chúng trở lên bão hòa. Ví dụ, màu vàng trên nền xanh lam hoặc màu đỏ trên nền xanh lục. Sự thay đổi về độ tươi sáng của các màu xếp gần nhau sẽ xảy ra khi chúng có độ tươi sáng của các màu xếp gần nhau sẽ xảy ra khi chúng có độ tươi sáng khác xa nhau. Một hình vuông màu xám trên nền trắng sẽ cho cảm giác như hình đó bị tối đi. Còn khi nó ở trên nền đen thì lại sáng ra.

Sự tương phản về sắc thái và độ tươi sáng của các màu thường xảy ra rõ nét ở ranh giới giữa chúng. Để giảm bớt sự tương phản ranh giới đó người ta thường tách biệt các hình có màu sắc khác nhau bằng các đường vạch đen, trắng, xám hoặc tạo nền có màu cùng với ánh màu của màu tương phản. Ví dụ, màu vàng lục trên nền xanh lục sẽ cho cảm giác như màu vàng thuần sắc.

Diện tích của các hình màu cũng có quan hệ qua lại với sự ảnh hưởng của màu sắc: Nếu diện tích của màu càng lớn thì ảnh hưởng của nó càng mạnh. Đồng thời độ sáng và cường độ màu cũng có ảnh hưởng đến diện tích của các hình. Ví dụ, diện tích hình màu sẽ cho cảm giác nhỏ đi khi nó nằm trên nền sáng hoặc diện tích hình màu tối trên nền sáng sẽ cho cảm giác nhỏ hơn hình cùng diện tích có

màu sáng trên nền tối. Điều này được giải thích như sau: những đường viền của các hình sáng qua võng mạc mắt người sẽ bị chảy dài ra hơn là các đường viền quanh hình tối.

Từ những đặc điểm và tích chất màu sắc đã nêu thí sự phối màu hài hoà sẽ làm cho màu sắc có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp và cuộc sống.

#### 1.4.3. Phương pháp phối màu phẩm màu

Phối hợp thuốc nhuộm dựa trên nguyên lý ghép cộng và ghép trừ các tia màu quang phổ và nguyên lý ghép từ ba màu cơ bản. Điều khác chủ yếu với ghép màu quang học là ở chỗ thuốc nhuộm không phải là các sản phẩm tinh khiết có màu đơn sắc, lại chứa các phụ gia nên màu tạo thành có sai lệch so với ghép quang học. Phối màu từ thuốc nhuộm kỹ thuật còn gọi là ghép màu quang học có thể thực hiện bằng biện pháp thủ công hoặc thiết bị xử lý bằng máy tính điện tử. Dù dùng phương pháp nào cũng phải dựa vào các nguyên tắc sau:

- Phải dùng thuốc nhuộm cùng lớp theo phân lớp kỹ thuật và có các tính chất kỹ thuật tương tự nhau: cùng điều kiện nhuộm (nhiệt độ, trị số pH, xúc tác, phụ gia); cùng có tốc độ bắt màu; cùng có độ bền màu với các chỉ tiêu khác nhau; v.v...

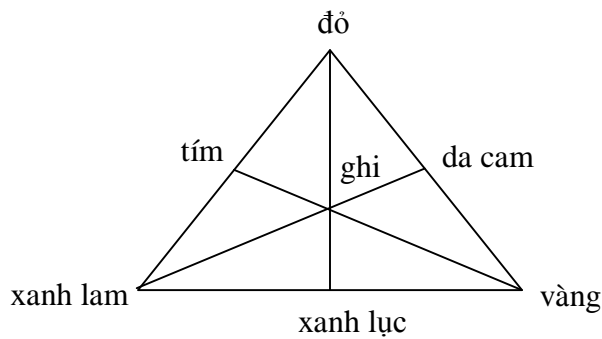
- Khi phối thuốc nhuộm thuộc các lớp khác nhau để nhuộm vải thì cần chọn những loại không tích điện trái dấu, không chứa các phụ gia có tính chất kỵ nhau làm cho dung dịch nhuộm bị kết tủa, sa lắng hoặc biến màu, khó ghép đồng màu;

- Có thể phối từ hai thuốc nhuộm kỹ thuật để tạo nên màu mới cần thiết nhưng số màu mới tạo thành sẽ bị hạn chế. Để tạo nên nhiều gam màu khác nhau người ta dùng thuật phối ghép từ ba màu cơ bản: đỏ, vàng và xanh lam hoặc đỏ, vàng và xanh lục. Đồ thị ghép màu được thiết lập theo hình tam giác đều, mỗi màu cơ bản được đặt ở một đỉnh của tam giác, tỷ lệ phối ghép được chia đều theo các cạnh, màu tạo thành sẽ theo quy luật sau:

- Theo mỗi cạnh của tam giác sẽ nhận được một dãy các màu trung gian do kết quả ghép từ hai màu;

- Theo các đường cao của tam giác sẽ là dãy màu do kết quả bổ trợ nhau của nhiều cặp màu tương ứng;
- Tâm của tam giác và vùng phụ cận sẽ là miền có màu vô sắc (ghi, xám) do hiệu quả trung hoà lẫn nhau của ba màu cơ bản có cường độ màu tương đương;
- Các điểm khác nằm ở bên trong tam giác sẽ là vô số các màu được phối ghép từ ba màu cơ bản với tỷ lệ khác nhau, màu và ánh màu của chúng tùy thuộc vào toạ độ trên tam giác.

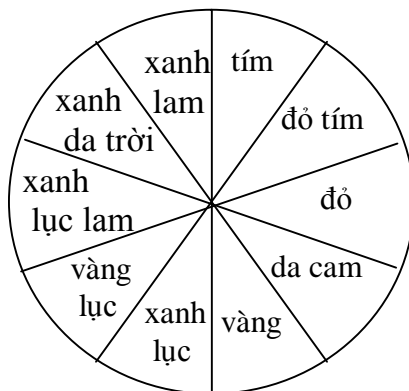
Tam giác màu được biểu diễn như sau:



Hình 1.3. Tam giác phối ghép màu

Việc chọn ba thuốc nhuộm dùng làm ba màu cơ bản đúng với yêu cầu của lý thuyết rất khó thoả mãn, trong thực tế yêu cầu này chỉ là tương đối nên màu và ánh màu thu được do hiệu quả phối ghép phụ thuộc nhiều vào ba màu ban đầu.

✓ *Quy luật bổ trợ màu theo đường tròn:*



Hình 1.1. Đường tròn bổ trợ màu

- Theo chu vi của đường tròn, mỗi màu có thể xem là kết quả phối cộng của 2 màu bên cạnh để tạo màu trung gian.

- Khi phối 2 tia màu nằm đối diện với nhau trong vòng tròn màu thì sẽ nhận được màu trung hoà (màu trắng). Những cặp màu như vậy gọi là màu bổ trợ, tập hợp tất cả các màu này cũng tạo thành màu trắng ở tâm vòng tròn. Theo vòng tròn màu, có 5 cặp màu bổ trợ chính là: xanh lam – vàng, tím – vàng lục, đỏ tím – xanh lục, đỏ - xanh lục lam, da cam – xanh da trời.

\* Chú ý: Khi phối màu hỗn hợp 2 thuốc nhuộm với nhau sẽ không cho màu như khi phối 2 tia đơn sắc. Nguyên nhân là do thuốc nhuộm không có khả năng phản xạ các tia đơn sắc mà phản xạ tập hợp các tia lân cận, nên hiệu quả bổ trợ màu không hoàn toàn theo qui luật của phối màu quang học.



## CHƯƠNG 2: CHIẾT TÁCH PHẨM MÀU THIÊN NHIÊN

### 2.1. Quy trình chiết tách

#### 2.1.1. Lựa chọn, thu hái và xử lý nguyên liệu

- Thực vật học về nguồn nguyên liệu:
- + Định danh nguyên liệu
- + Mô tả thực vật: Trữ lượng, tình hình phát triển, đặc điểm sinh thái,...
- Thu hái nguyên liệu: Thời gian, bộ phận,...
- Xử lý nguyên liệu:
- + Làm sạch
- + Sấy: Nguyên liệu có thể ở dạng lát, bột hoặc nguyên mẫu, được sấy dưới năng lượng là điện, than, hồng ngoại, vi sóng, siêu âm,...)
- Bảo quản: Độ ẩm thích hợp và có chế độ bảo quản san toàn như bao bì, chai lọ,...

#### 2.1.2. Lựa chọn phương pháp chiết tách

- Phương pháp vật lý: Phương pháp ép
- Phương pháp hoá học: Chiết trong dung môi:
- + Lựa chọn dung môi
- + Chọn phương pháp chiết: Chung ninh, Soxhlet

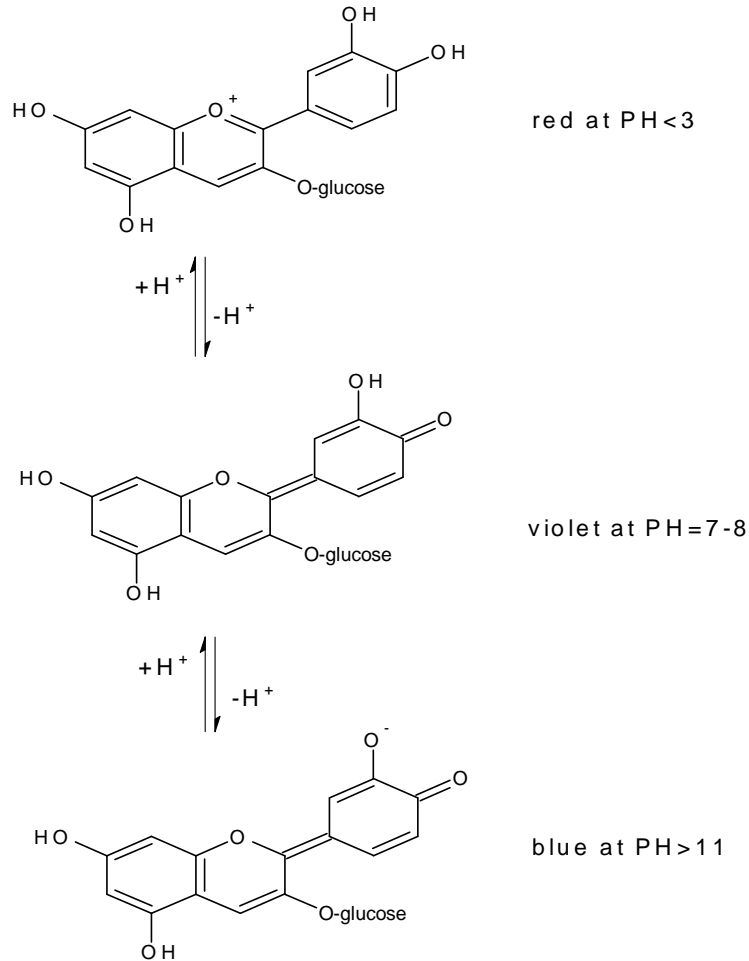
#### 2.1.3. Phân tích, kiểm định, đánh giá sản phẩm chiết tách

- Tinh chế:
- + Sản phẩm thô: xác định bằng phương pháp hấp thụ phân tử, GC-MS
- + Sản phẩm tinh khiết: Sắc ký bản mỏng, sắc ký cột.
- Đánh giá sản phẩm:
- + Ngoại quan: Trạng thái, màu sắc, mùi vị, độ hoà tan.
- + Tính chất :
- \* Vật lý: Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy,...
- \* Hoá học: Các phản ứng đặc trưng.
- Xác định cấu trúc: Các phương pháp vật lý hiện đại như IR, UV-VIS, NMR, MS,...

### 2.1.4. Phản ứng chuyển hóa phẩm màu thiên nhiên

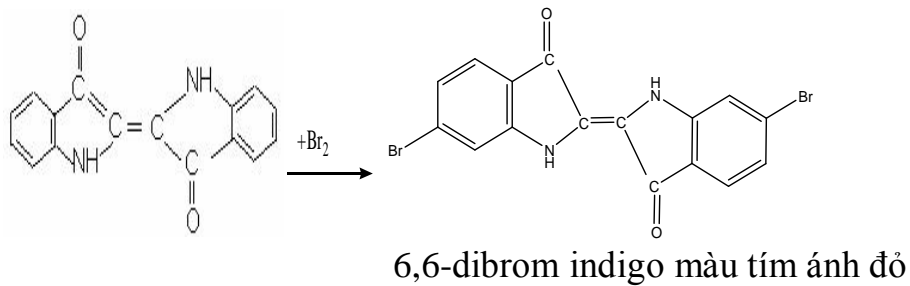
Sau đây là một số ví dụ về phản ứng chuyển hóa của phẩm màu thiên nhiên:

- Chuyển hóa của hợp chất anthocyanin theo pH:

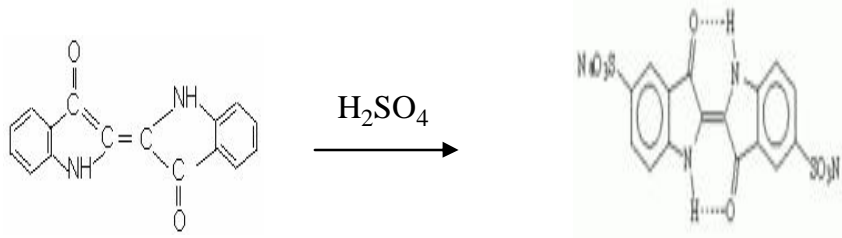


- Chuyển hóa của hợp chất indigo:

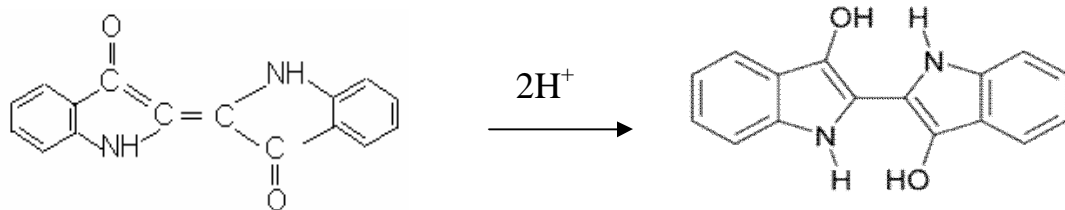
Khi tiến hành Halogen hóa trực tiếp indigo sẽ thu được sản phẩm cuối cùng là 6,6-dibrom indigo có màu tím ánh đỏ.



Khi sufo hóa bằng monohidrat hoặc axit sunfuric đậm đặc có đun nóng sẽ tạo ra 5,5 đisunfunic indogo màu xanh

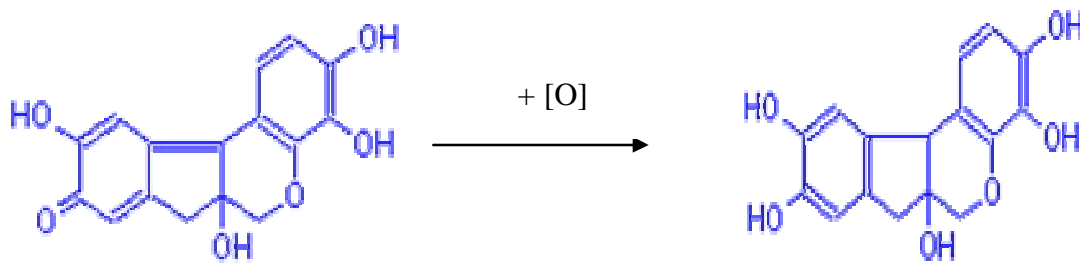


Trong một thùng nước nóng một số loài vi khuẩn đó tạo ra [hydro](#) chuyển đổi màu chàm không hòa tan thành chàm trắng hòa tan.



Indigo chàm trắng

- Chuyển hóa của hợp chất hematin:

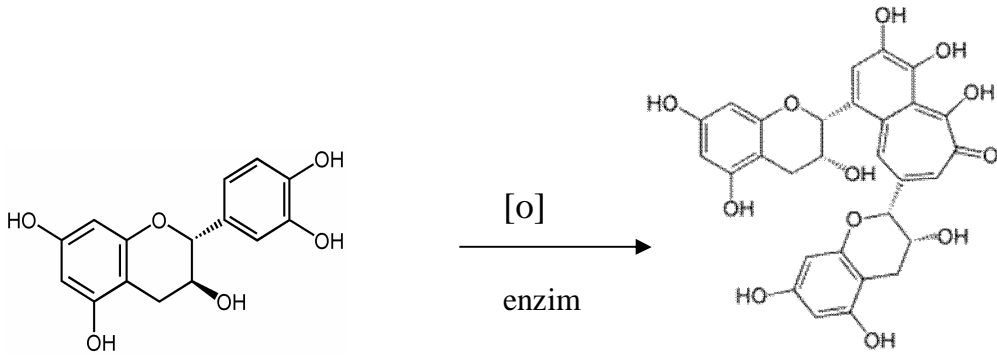


Hematein

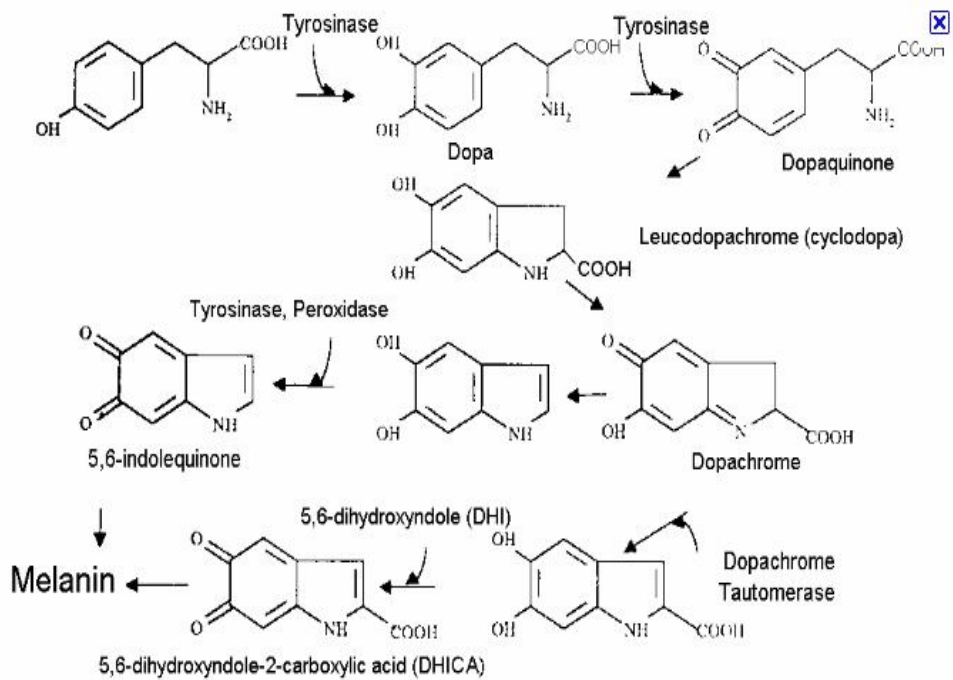
Hematoxyin

- **Flavonoid** (Catechins, Theaflavins..)

Quá trình oxi hóa catechin trong trà xanh thành theaflavins trong trà đen với tác dụng của enzym:

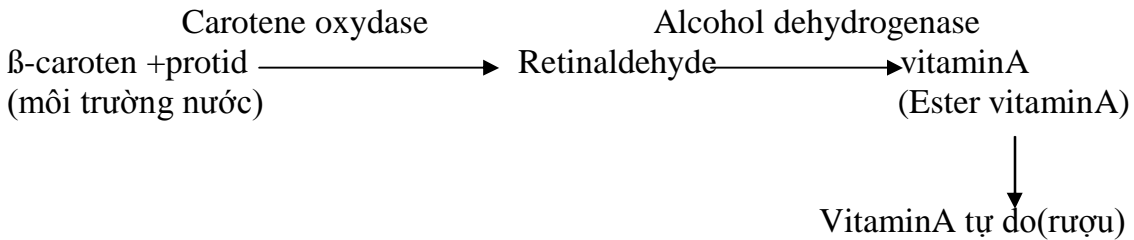


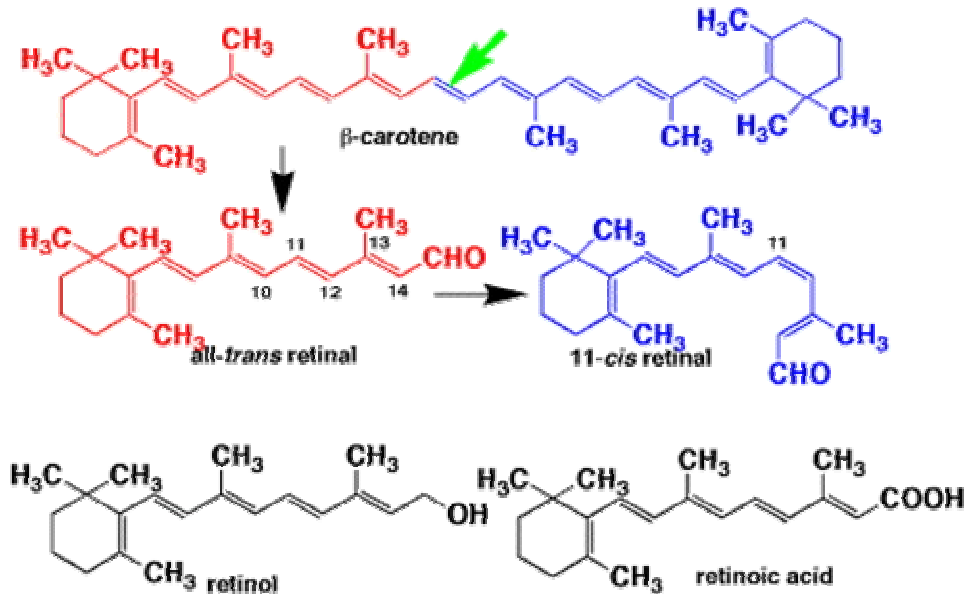
- Sơ đồ chuyển hóa tổng hợp melanin:



- Quá trình sinh tổng hợp, và một số chuyển hoá của carotenoid

$\beta$ -caroten là một tiền vitamin A. Khi vào cơ thể nó sẽ được chuyển hóa thành 2 phân tử vitamin A.



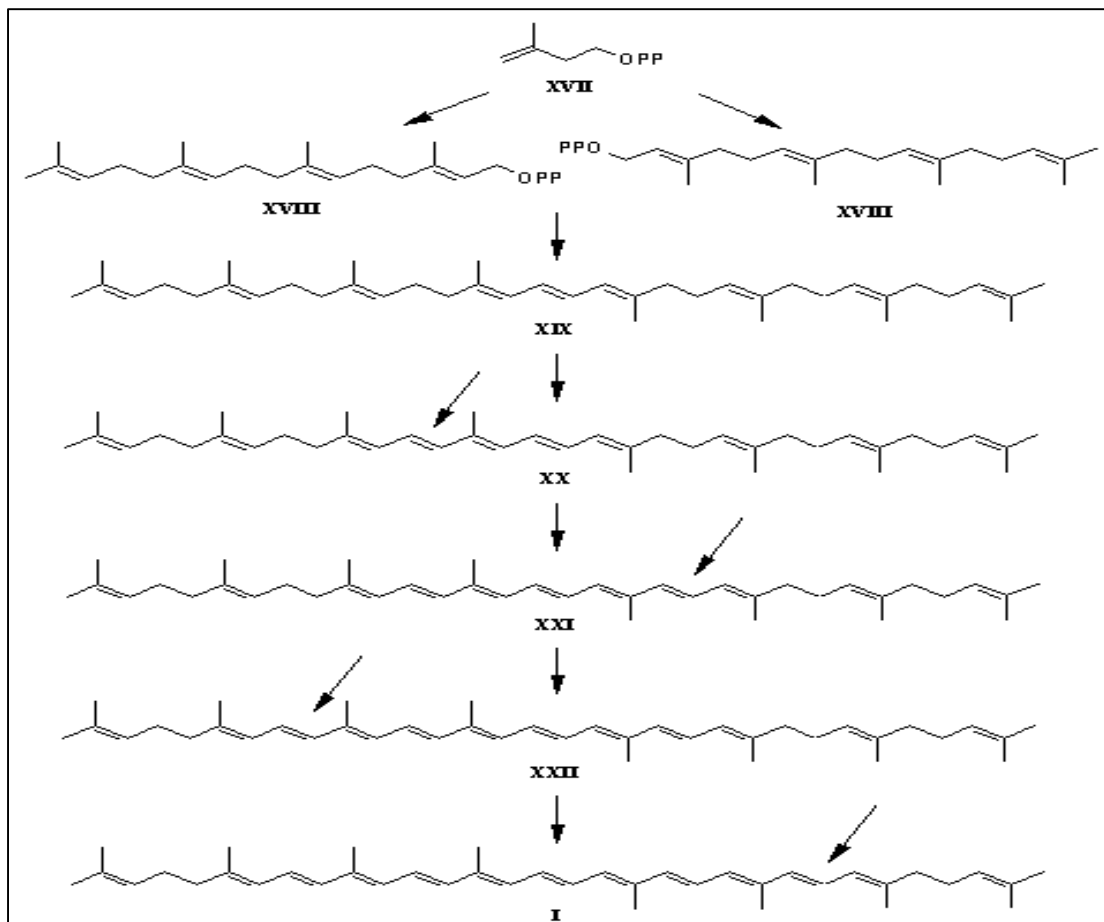


Hình 2.1. Chuyển hoá  $\beta$ -caroten thành Vitamin A

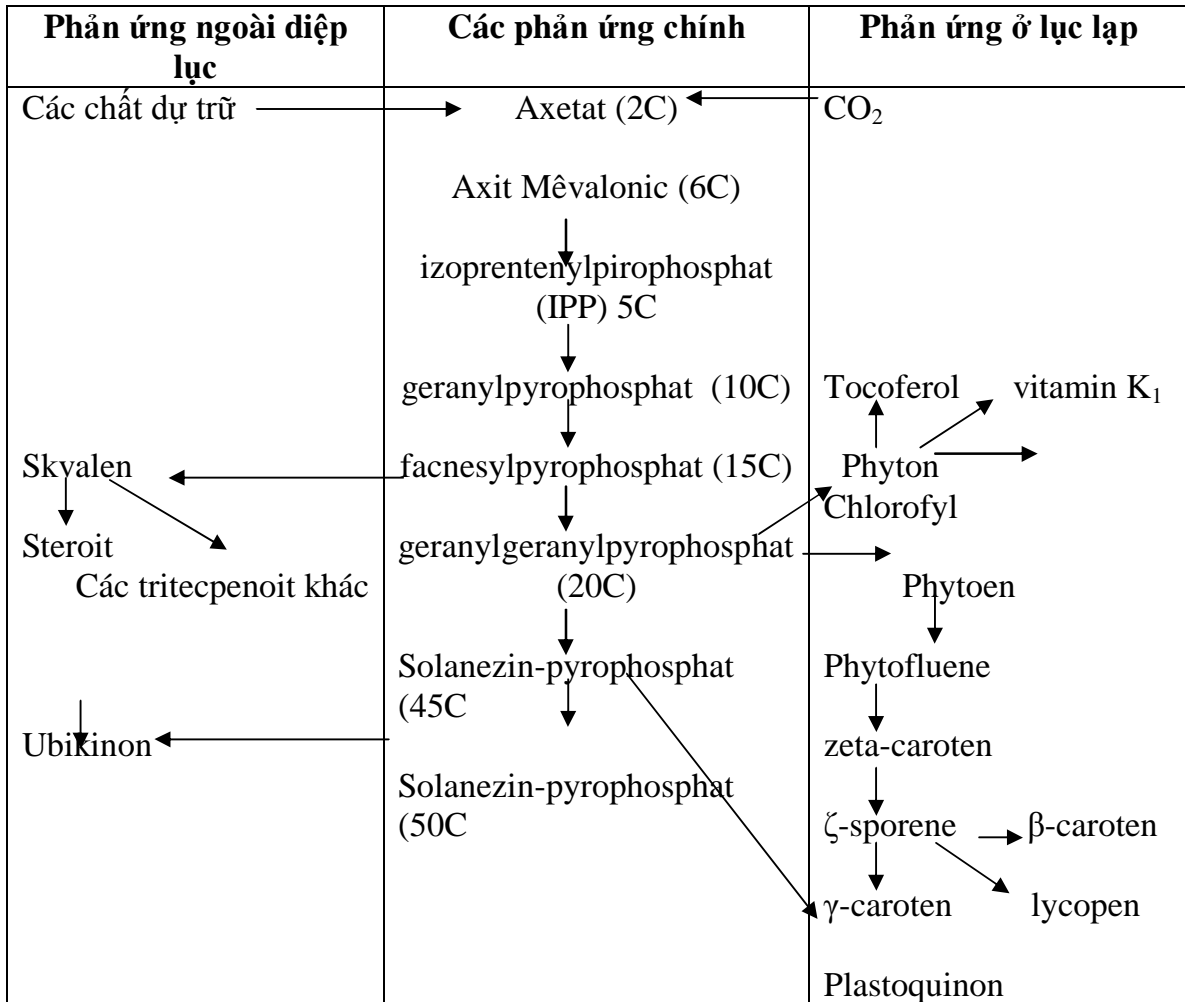
Tất cả các carotenoid đều là hợp chất có mạch 40cacbon, gồm 8 đơn vị giống nhau, mỗi đơn vị gồm 5 cacbon phân nhánh (izopren). Trước hết axetat tạo nên axit mêvalonic,

- Từ axit mêvalonic hình thành izoprentenylpyrophosphat (IPP) (XVII) có sự tham gia của ATP.
- Các IPP lần lượt kết hợp cho ra geranylpyrophosphat có 10C, và facetylpyrophosphat có 15C và sau đó cho ra geranylgeranylpyrophosphat có 20C (XVIII).
- Hai đơn vị 20 C sẽ kết hợp để sinh ra Phytoen có 40 C (7,8,11,12,7', 8', 11', 12'-octahydro-gamma, gamma-caroten) (XIX) , là cơ sở của carotenoid.
- Sự dehydrogenaza hoá các Phytoen tạo phytofluene (15Z, 7, 8,11,12,7', 8'-hexahydro-gamma, gamma-caroten (XX), zeta-caroten (7,8,7', 8'-tetrahydro-gamma, gamma-caroten) (XXI), và neurosporene (7,8-dihydro-gamma, gamma-caroten) (XXII)

- Cuối cùng tạo ra Lycopene (I)



Hình 2.2. Sinh tổng hợp Lycopene



Hình 2.3. Quá trình sinh tổng hợp Carotenoid

## 2.2. Các ứng dụng của phẩm màu thiên nhiên

Từ thời thượng cổ, người ta đã biết dùng phẩm màu để nhuộm, trang trí cho trang phục như: indigo (màu xanh chàm), alizarin từ rễ cây marena (màu người đỏ), campee từ gỗ sồi (màu đen) để nhuộm cho vải và lụa, tơ tằm. Ngoài ra còn chiết suất được các màu vàng, tím và đỏ từ một số loại cây khác nhau.

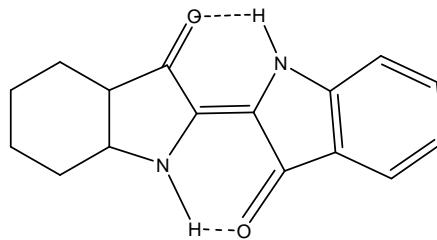
Đến nay người ta đã xác định được công thức cấu tạo của một số phẩm màu thiên nhiên theo từng loại màu, từ đó đánh giá được tính chất sử dụng của chúng.

- Thuốc nhuộm thiên nhiên màu vàng: Các thuốc nhuộm thiên nhiên màu vàng đều có nguồn gốc thực vật. Quan trọng nhất là REZEDA, khi phối màu vàng REZEDA với màu xanh chàm sẽ nhận được màu xanh lục rất đẹp và gọi là màu LINCON.

- Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ: Cecmec, cosenil, lac có nguồn gốc động vật, thuốc nhuộm màu đỏ quan trọng nhất là marena (alizazin) có nguồn gốc từ thực vật. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ có độ bền màu với các chỉ tiêu cao hơn nhiều so với các màu vàng.

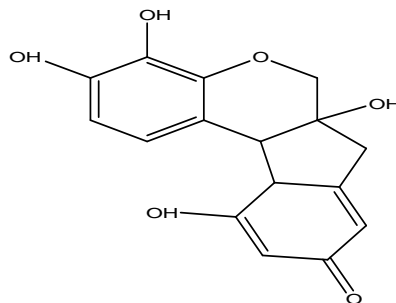
- Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ tím: Cấu tạo của thuốc nhuộm này đã được Fridlender tìm ra vào năm 1909 là 6,6- đi bromindigo. Hiện nay, người ta đã xác định được quá trình tạo màu đỏ tím từ thân lá của cây *Dacathais orbita*.

- Thuốc nhuộm thiên nhiên màu xanh chàm: Là indigo được tách ra từ cây họ chàm có tên khoa học là *indigofera tinctoria*, có công thức hoá học :



Hiện nay indigo là một trong 2 thuốc nhuộm thiên nhiên vẫn còn có ý nghĩa thực tế tuy nó đã được tổng hợp và chế tạo ở phạm vi công nghiệp.

- Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đen: Có ý nghĩa thực tế duy nhất là màu đen campec vì nó có khả năng tạo phức không tan với muối kim loại có màu đen. Khi mới tách từ gỗ campec ra thì hợp chất ban đầu có màu đỏ gọi là hematin, khi kết hợp với muối crom thì nó chuyển thành màu đen vì thế mà gỗ campec trở nên có giá trị. Hematin có công thức hoá học:





Đa số thuốc nhuộm tổng hợp màu đen dùng trong ngành dệt và một số ngành khác đều là hỗn hợp của hai hay nhiều hơn nữa các thuốc nhuộm thành phần vì thuốc nhuộm tổng hợp màu đen có màu không tươi khi dùng riêng. Màu đen campec được dùng như là một thuốc nhuộm đơn, riêng biệt, để nhuộm tơ tằm, da và một vài vật liệu khác.

\* *Đặc điểm của phẩm màu thiên nhiên*: Có độ bền thấp, cường độ màu nhỏ, hiệu suất khai thác thấp nhưng có khả năng phủ màu tốt nên giá thành cao.

\* *Phẩm màu thiên nhiên ở Việt Nam*: Hệ quần thể thực vật nước ta đa dạng và phong phú, đồng bào ta ở khắp mọi miền đất nước đã biết sử dụng những thực vật thiên nhiên tạo màu dùng trong thực phẩm, dệt lụa và làm thuốc.....rất có giá trị và bổ ích. Đồng bào thiểu số ở các tỉnh miền núi phía bắc dùng lá chàm để nhuộm màu xanh lam. Ở bắc bộ, người dân dùng nước chiết từ củ nâu để nhuộm màu nâu tươi, khi nhúng vào bùn ao thì màu nâu này chuyển thành màu đen bền và đẹp, dùng lá bàng, vỏ sù, vỏ vẹt .... để nhuộm màu nâu và đen, ở Nam Bộ dùng nước chiết từ quả mận nửa để nhuộm lót sau đó nhúng vào bùn sông Hậu sẽ tạo thành màu đen bền và đẹp. Một số loại lá và quả dùng để nhuộm thực phẩm như: quả giành giành, bột nghệ để nhuộm màu vàng, lá cơm sôi để nhuộm xôi màu đỏ,....Tuy người dân đã biết sử dụng những phẩm màu thiên nhiên đó nhưng chỉ ở mức độ là thô sơ và dựa vào kinh nghiệm dân gian của từng miền nên chưa phát huy được hết giá trị của nó.

## CHƯƠNG 3: CÁC PHẨM MÀU TỔNG HỢP

### 3.1. Phẩm màu Azo

Có chứa nhóm mang màu azo: -N=N- trong phân tử. Dựa vào số nhóm azo có trong hệ mang màu của thuốc nhuộm mà người ta chia ra các thuốc nhuộm:

→ Monoazo:  $Ar-N=N-Ar'$

→ Diazo:  $Ar-N=N-Ar'-Ar-N=N-Ar''$

→ Polyazo:  $Ar-N=N-Ar'-Ar-N=N-Ar''-.....$

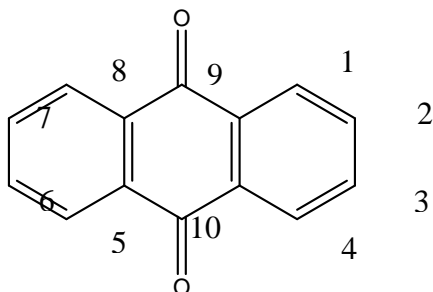
Trong đó Ar, Ar', Ar''... là những gốc hữu cơ có nhân thơm có cấu tạo đa vòng, dị vòng rất khác nhau.

Thuốc nhuộm azo là lớp thuốc nhuộm quan trọng nhất và được sản xuất nhiều nhất. Nó bao gồm hầu hết các loại thuốc nhuộm theo phân lớp kỹ thuật: thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm bazic, thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm cầm màu, thuốc nhuộm azo không tan và pigment.

### 3.2. Phẩm màu antraquinon

Trong phân tử có một hoặc nhiều nhân antraquinon hoặc các dẫn xuất của nó.

Những dẫn xuất khác nhau ở các vị trí 1,4,5,8 sẽ cho các loại thuốc nhuộm tương ứng:



- ♦ Thuốc nhuộm amino - antraquinon
- ♦ Thuốc nhuộm hydroxyl - antraquinon

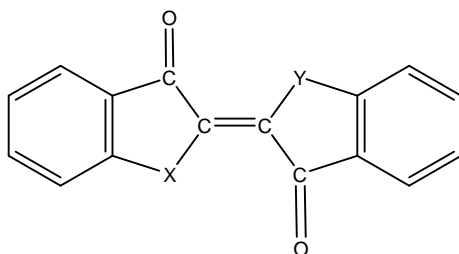
- ♦ Thuốc nhuộm axylamino - antraquinon
- ♦ Thuốc nhuộm antrimit
- ♦ Thuốc nhuộm antraquinon đa vòng

Thuốc nhuộm antraquinon chiếm vị trí thứ hai sau thuốc nhuộm azo. Nó bao gồm các loại thuốc nhuộm cảm màu, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm trực tiếp và thuốc nhuộm hoàn nguyên đa vòng.

### 3.3. Phẩm màu indigoit

Là loại thuốc nhuộm trước đây có nguồn gốc thực vật đó là màu xanh sẫm trích từ lá cây chàm. Khi hóa học thuốc nhuộm phát triển, dựa trên gốc thuốc nhuộm indigo có trong lá chàm, người ta đã tổng hợp được thuốc nhuộm indigoit với nhiều màu sắc phong phú bằng cách đưa thêm các nhóm thế vào phân tử indigo.

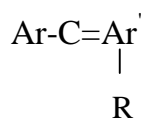
Gốc mang màu của loại thuốc nhuộm này có công thức:



Trong đó : X,Y có thể là O, S, Se, NH,....

### 3.4. Phẩm màu arylmetan

Là dẫn xuất của metan mà trong đó nguyên tử cacbon trung tâm sẽ tham gia vào mạch liên hợp của hệ mang màu:



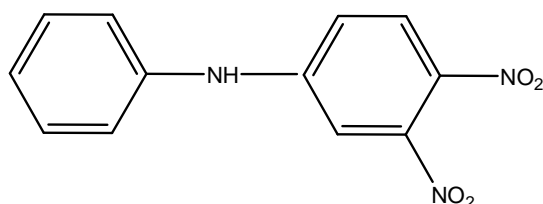
Nếu R là nguyên tử hydro hoặc gốc hydrocarbon mạch thẳng thì sẽ có thuốc nhuộm diarymetan, nếu R là Ar" thì sẽ có thuốc nhuộm triarylmetan.

Theo cấu tạo phân tử, thuốc nhuộm arylmetan được chia thành các phân nhóm sau: Thuốc nhuộm xanten, thuốc nhuộm acryđin, ....Phạm vi cấu tạo của họ thuốc nhuộm này rất rộng, ngoài những gốc chính, chúng còn tồn tại ở các dạng dẫn xuất như: diamino, triamino, hydroxyl. Nó bao gồm các loại thuốc nhuộm bazic, thuốc nhuộm axit và một số chất tăng nhạy quang học.

### 3.5. Phẩm màu nitro

Có cấu tạo đơn giản nhất và cũng có ý nghĩa không lớn. Phân tử thuốc nhuộm có từ hai hoặc nhiều nhân thơm (benzen, naphtalen), có ít nhất là một nhóm nitro ( $\text{NO}_2$ ) và một nhóm cho điện tử ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ).

Ví dụ:



### 3.6. Phẩm màu nitroso

Trong phân tử có nhóm nitroso (NO). Thuốc nhuộm beta-naphtolnitroso có khả năng tạo phức nội phân tử với sắt có màu xanh lục thường được sử dụng làm pigment, nếu tiến hành tạo phức với  $\text{Cr}^{+3}$  sẽ cho màu gạch, với  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  cho màu vàng. Lớp thuốc nhuộm này ít có ý nghĩa thực tế.

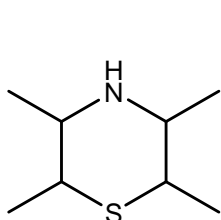
### 3.7. Phẩm màu polymetyn

Có công thức tổng quát là  $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}=\text{Ar}'$ , trong đó Ar, Ar' tương ứng phải có nhóm cho và nhóm nhận điện tử, chúng có thể là các vòng thơm như benzen, naphtalen hoặc các gốc dị vòng như quinolin, piridin, indol, màu của thuốc nhuộm phụ thuộc chủ yếu vào hai nhóm cho và nhóm nhận điện tử trong

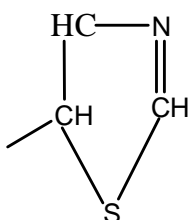
hệ mang màu nhưng nhìn chung chúng đều có màu tươi, thuần sắc. Trong lớp thuốc nhuộm này phần lớn là các thuốc nhuộm bazic, thuốc nhuộm cation, có một số là thuốc nhuộm phân tán.

### 3.8. Phẩm màu lưu huỳnh

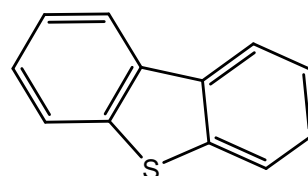
Là những thuốc nhuộm mà trong phân tử có nhiều nguyên tử lưu huỳnh. Gốc mang màu của thuốc nhuộm thường là các nhóm có cấu tạo như sau:



tiazin



tiazol



đibenzotiophen

Những gốc trên quyết định màu sắc của thuốc nhuộm và trong lớp thuốc nhuộm này không có màu đỏ và màu tím.

### 3.9. Phẩm màu arylamin

Trong phân tử thuốc nhuộm có hệ mang màu là mạch nối các gốc thơm với nhau qua nguyên tử nitơ trung tâm:  $Ar-N=Ar'$ .

Trong đó  $Ar$ ,  $Ar'$  là gốc thơm chứa các nhóm điện tử.

Theo cấu tạo lớp thuốc nhuộm này có thể chia thành các phân nhóm:

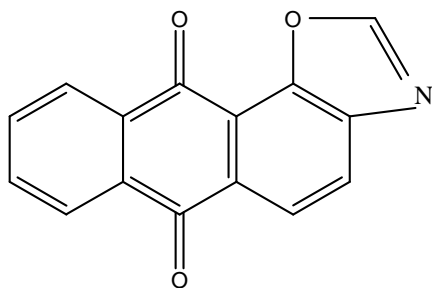
Điarylamin, oxazin, tiazin, azin. Lớp thuốc nhuộm này bao gồm các loại thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm bazic, thuốc nhuộm lưu huỳnh, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoàn nguyên, pigment, thuốc nhuộm lông thú, thuốc nhuộm in ảnh màu.

### 3.10. Phẩm màu azometyn

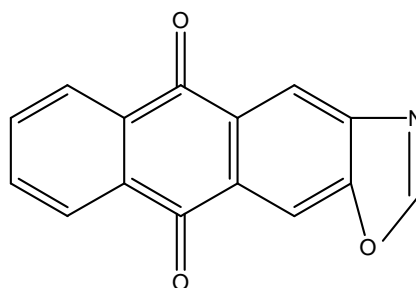
Trong phân tử có chứa hệ mang màu là  $\text{Ar-CH=N-Ar'}$ . Lớp thuốc nhuộm này ít được sản xuất và chỉ được sử dụng để nhuộm tơ axetat, tơ sợi tổng hợp và in ảnh màu.

### 3.11. Phẩm màu hoàn nguyên đa vòng

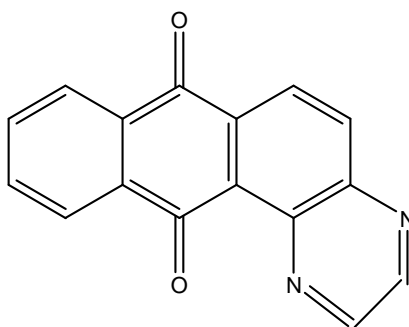
Hệ mang màu trong phân tử là các hợp chất đa tụ giữa antraquinon (hoặc dẫn xuất) với các vòng dị thể khác, tạo nên mạch đa vòng. Hợp chất đa tụ của lớp thuốc nhuộm này gồm các nhóm sau:



1,2-antraquinonoxazol



2,3-antraquinonoxazol



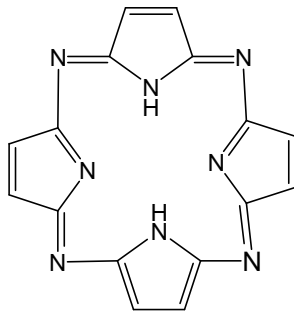
antraquinonpirazin

### 3.12. Phẩm màu phtaloxiamin

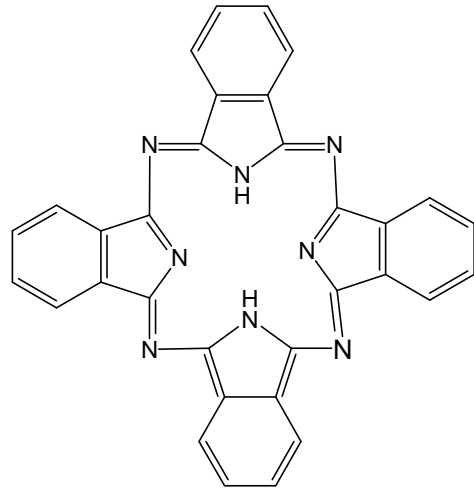
Hệ thống mang màu trong phân tử là một hệ liên hợp khép kín như tetrazaporphin, phtaloxianin... Đặc điểm chung của lớp thuốc nhuộm này là những nguyên tử hydro trong nhóm imin dễ dàng bị thay thế bởi các ion kim loại, còn các nguyên tử nitơ khác thì lại tham gia tạo phức với kim loại

làm cho màu sắc của thuốc nhuộm thay đổi. Sự thay đổi này phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại. Những thuốc nhuộm có gốc phtaloxianin có độ bền màu với ánh sáng rất cao.

Lớp thuốc nhuộm này gồm các loại thuốc nhuộm pigment, thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoạt tính và một số azotol.



Tetrazaporphin



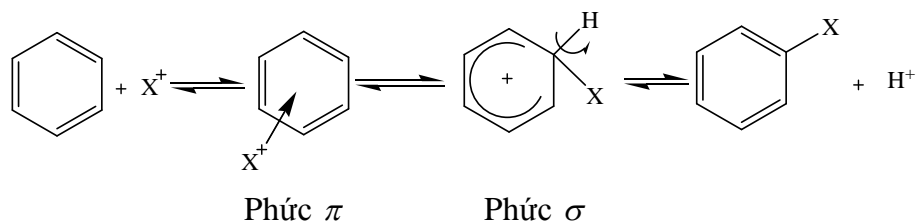
phtaloxianin

## CHƯƠNG 4: CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP PHẨM MÀU

### 4.1 . Phản ứng thế vào nhân thơm

#### 4.1.1. Phản ứng thế electrophin

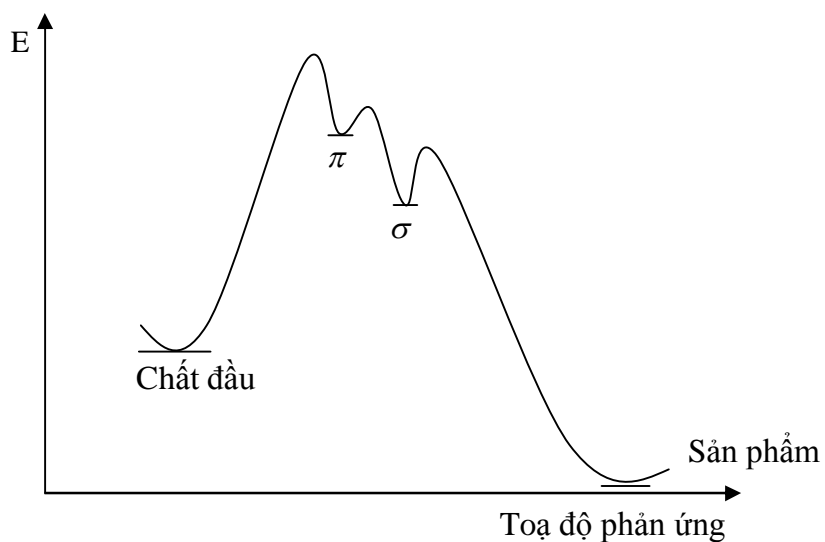
a. Cơ chế: Phản ứng xảy ra qua một giai đoạn và có hình thành một số hợp chất trung gian.



b. Nhận xét

b1. Phản ứng thế electrophin ở hợp chất thơm xảy ra qua 1 giai đoạn và hình thành một số hợp chất trung gian là phức  $\pi$  và phức  $\sigma$ .

Giản đồ năng lượng của  $S_E$





- Phức  $\pi$ : Khi tác nhân electrophin tác dụng với nhân benzen trước hết tạo được phức  $\pi$  như là một tiểu phân trung gian không bền. Trong phức này, hệ electron của nhân thơm vẫn bảo toàn. Tốc độ tạo thành và phân huỷ phức này xảy ra rất nhanh. Sự tạo thành phức này thực tế không ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng cũng như bản chất của sản phẩm tạo thành.

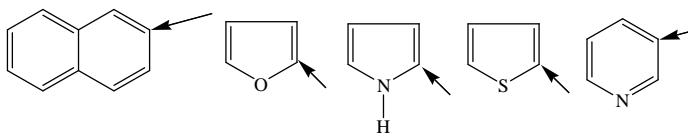
- Phức  $\sigma$  hay ion benzeni là hợp chất trung gian mang điện tích dương tập trung trong nhân thơm và giải toả giữa vài nguyên tử. Sự hình thành phức này có sự thay đổi trạng thái lai hoá từ  $C_{sp^3}$  sang  $C_{sp^2}$  nên đã phá huỷ tính thơm của nhân benzen. Do đó giai đoạn này là thu nhiệt. Qua nghiên cứu thấy có tính tương quan giữa tốc độ thế và tính ổn định của phức  $\sigma$  hay nói cách khác tính bền của phức này quyết định tốc độ của phản ứng  $S_E$ .

### b2. Ảnh hưởng của cấu trúc chất ban đầu đến khả năng phản ứng

Về khả năng phản ứng, mật độ electron nói chung trong nhân benzen càng lớn thì tác dụng của  $X^+$  càng dễ. Do đó, các nhóm thế có hiệu ứng +I, +C làm tăng khả năng phản ứng, các nhóm thế -I, -C làm giảm khả năng phản ứng.

### b3. Sự định hướng của nhóm thế

\* Thế một lần:



(Mũi tên chỉ thế một lần vào các vị trí đó)

\* Thế lần 2: Nhóm thế trong nhân benzen gây ra sự phân bố mật độ electron ở các vị trí còn lại của nhân: ortho, meta và para nên khả năng thế của tác nhân electrophin tiếp theo vào các vị trí đó cũng khác nhau nên gọi là sự định hướng của nhóm thế. Hàm lượng tương đối của sản phẩm thế ortho, meta, para hay khả năng định hướng của nhóm thế được xác định bằng trạng thái ổn định của phức  $\sigma$

ở các vị trí khác nhau. Phức  $\sigma$  càng ổn định, tốc độ thế ở đó càng lớn và sản phẩm đó chiếm ưu tiên.

- Các nhóm thế có hiệu ứng +I như các gốc ankyll R - định hướng thế vào vị trí ortho và para.

- Các nhóm thế chỉ có hiệu ứng -I đều làm thụ động hoá nhân và định hướng vào vị trí meta.

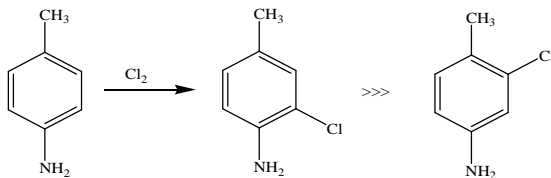
- Nhóm thế có hiệu ứng -I và -C làm bị động hoá nhân và định hướng vào meta.

- Nhóm thế có hiệu ứng +C mạnh nhưng -I yếu như OH, OR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, hoạt hoá nhân và định hướng vào ortho và para.

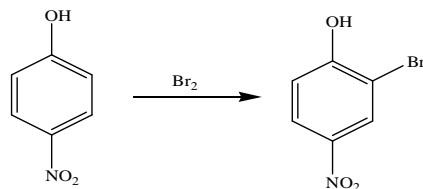
- Nhóm thế có hiệu ứng -I mạnh và +C như F, Cl, Br, ... là bị động hoá nhân nhưng định hướng vào ortho và para. Trong trường hợp này, các halogen có hiệu ứng -I mạnh hơn +C nhiều ở trạng thái tĩnh.

\* Khi vòng benzen có hai nhóm thế, sự định hướng của nhóm thế thứ ba phụ thuộc vào cả hai nhóm thế. Có các trường hợp sau:

- Nếu hai nhóm thế đều hoạt hoá nhân, nhóm thế hoạt hoá mạnh nhất khống chế sự định hướng:



- Nếu một nhóm thế hoạt hoá còn một bị động hoá thì nhóm thế hoạt hoá quyết định hướng thế của tác nhân thứ ba:



- Nếu có hai nhóm thế đã ở vị trí meta với nhau, hướng thế thứ ba không tấn công vào vị trí ở giữa hai nhóm thế vì hiệu ứng lập thể không phụ thuộc vào ảnh hưởng định hướng của hai nhóm thế.

Như vậy trong S<sub>E</sub> có sản phẩm thế 1 lần, 2 lần, nhiều lần.

b4. Tỷ lệ đồng phân ortho – para: Tỷ lệ này phụ thuộc vào hiệu ứng lập thể và cả hiệu ứng electron.

- Khi tăng thể tích nhóm thế, tỷ lệ đồng phân ortho càng giảm.
- Khi đưa nhóm thế cho electron vào tác nhân cũng giảm xác suất ortho.
- Trong trường hợp nhóm thế có hiệu ứng – C như  $\text{NO}_2$ , CN, đồng phân ortho tạo thành không lớn. Nhưng khi nitro hoá thì lượng đồng phân ortho lại lớn hơn đồng phân para.

b5. Tác nhân electrophin

- Tác nhân  $\text{X}^+$  là axit Lewis, nghĩa là thiếu e, có ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng cũng như tỷ lệ đồng phân.
- Nếu  $\text{X}^+$  là axit yếu, nghĩa là sự thiếu hụt electron ở nguyên tử tác nhân càng nhỏ, sự khác nhau về tốc độ của tác nhân với benzen và dẫn xuất thế càng lớn.
- Nếu  $\text{X}^+$  là axit mạnh thì bản thân nó đã có năng lượng cao cần thiết cho phản ứng, không hay ít đòi hỏi sự chuyển e từ nhóm thế tới trung tâm phản ứng.
- Tác nhân có sự lựa chọn chất ban đầu.
- Tác nhân cũng ảnh hưởng tới sản phẩm thế ở các vị trí khác nhau trong phân tử chất ban đầu.
- Tác nhân giàu năng lượng sẽ tạo thành lượng ortho và para lớn hơn khi có nhóm thế ưu tiên định hướng meta và lượng lớn meta khi có nhóm thế ưu tiên ortho – para.
- Tác nhân nghèo năng lượng hơn thì tỷ lệ sản phẩm phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế theo quy tắc chung.
- Electrophin có tính chọn lựa cao với chất ban đầu thường cho tỷ lệ sản phẩm ortho/para không cao và lượng meta nhỏ. Electrophin không chọn lựa, có khả năng phản ứng cao, có khuynh hướng xuất hiện tính chọn lựa thấp với chất ban đầu cũng như lựa vị trí.

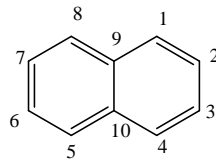
b6. Ảnh hưởng của dung môi và xúc tác

- Dung môi ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng cũng như hàm lượng đồng phân.

- Khi dùng xúc tác thì dung môi có ảnh hưởng tới tốc độ tuy không nhiều nhưng không có ảnh hưởng tới hàm lượng các đồng phân. Phản ứng  $S_E$  vào nhân thường dùng xúc tác Friedel – Crafts có khả năng tạo phức cho nhận



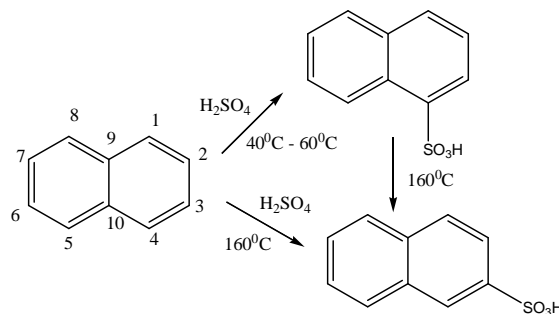
c. Quy luật thế vào nhân Naphtalen



- Quy ước: vị trí 1, 4, 5, 8 là vị trí  $\alpha$ , còn 2, 3, 6, 7 là vị trí  $\beta$ . Nhìn chung khả năng phản ứng của naphtalen mạnh hơn nhiều so với benzen, phản ứng vào các vị trí  $\alpha$  mạnh hơn vào các vị trí  $\beta$  vì liên kết  $\alpha - \beta$  hoạt động hơn nhiều so với các liên kết  $\beta - \beta$ .

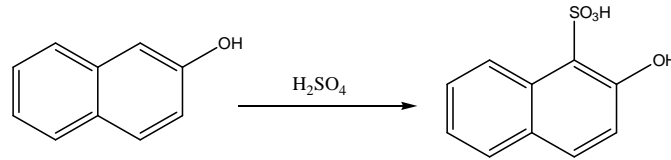
- Khi trong nhân naphtalen chưa có nhóm thế thì phản ứng thế nguyên tử H sẽ xảy ra ở các vị trí  $\alpha$  nhiều hơn. Tuy nhiên, số đồng phân  $\beta$  của các dẫn xuất thế naphtalen thường tồn tại nhiều hơn vì đồng phân  $\beta$  có độ bền nhiệt độ cao hơn đồng phân  $\alpha$ .

Ví dụ:

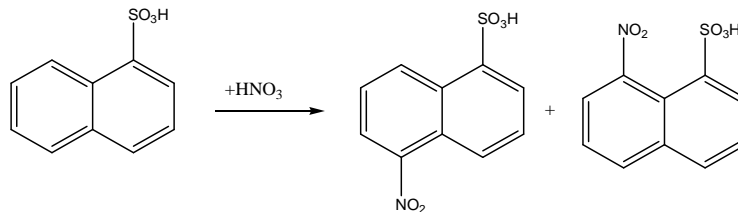


- Trong trường hợp thế lần 2 thì nhóm thế tiếp theo có thể vào nhân thơm đã thế cũng như nhân thơm chưa bị thế. Sự định hướng sẽ tuân theo 1 số quy tắc sau:

+ Nếu trong nhân đã có nhóm thế loại I thì tác nhân electrophin sẽ định hướng vào vị trí octo hay para ở chính nhân đã có nhóm thế.



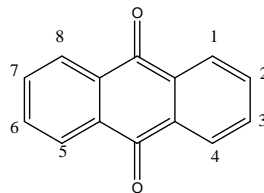
+ Nếu trong nhân đã có nhóm thế loại II thì tác nhân electrophin sẽ định hướng vào nhân chưa bị thế.



+ Khi trong nhân naphthalen đã có hai nhóm thế thì vị trí thế tiếp theo được xác định bởi khả năng định hướng của các nhóm thế đó và các vị trí  $\alpha$  còn tự do.

#### d. Quy luật thế vào nhân antraquinon

Antraquinon được sử dụng nhiều trong sản xuất các loại phẩm màu. Cấu tạo của phân tử antraquinon được coi là hợp chất đa nhân ngưng tụ. Phân tử cấu tạo từ hai vòng benzen nối với nhau bởi 2 nhóm xeton:



Các vị trí 1, 4, 5, 8 được coi là các vị trí  $\alpha$

Các vị trí 2, 3, 6, 7 là vị trí  $\beta$

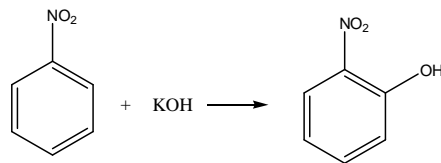
Khi tác nhân electrophin tấn công vào nhân antraquinon thì phản ứng xảy ra ở các vị trí  $\alpha$  mạnh hơn vì tại các vị trí đó nguyên tử H linh động hơn. Tuy nhiên, trong thực tế phản ứng electrophin vào nhân antraquinon lại theo một quy luật khác biệt: trong một số phản ứng (phản ứng sunfo hóa không có xúc tác) chỉ thu được sản phẩm đồng phân  $\beta$  do đồng phân này có độ bền nhiệt động cao hơn đồng phân  $\alpha$ . Các phản ứng nitro hóa và halogen hóa cho sản phẩm là đồng phân  $\alpha$ .

Khi trong nhân antraquinon đã có 1 nhóm thế loại I thì phản ứng electrophin sẽ xảy ra ở các vị trí ortho hoặc para so với nhóm thế cũ của chính vòng

đó. Còn khi trong nhân antraquinon đã có một nhóm thế loại II thì vòng benzen thứ hai vẫn giữ nguyên khả năng tham gia phản ứng và tác nhân electrophin sẽ vào các vị trí  $\alpha$  của vòng benzen đó, vì vậy sản phẩm thường có 2 đồng phân.

#### 4.1.2. Phản ứng thế nucleophin

Khi trên vòng benzen có sẵn nhóm thế loại II thì có phản ứng  $S_N$ :

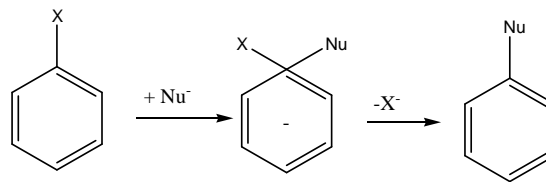


Các tác nhân nucleophin gồm:  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{ArS}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{ArNH}_2$ , các anion halogen,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ .

4.2. Phản ứng biến đổi nhóm thế: Trong công nghiệp sản xuất phẩm vật trung gian, có một số hợp chất không thể điều chế bằng cách thay thế trực tiếp nguyên tử H trong nhân thơm mà phải bằng phương pháp biến đổi nhóm thế - tức là thay những nhóm thế đã có sẵn trong nhân thơm bằng những nhóm thế khác. Phản ứng biến đổi nhóm thế có thể thực hiện bằng một số phản ứng đặc trưng sau:

#### 4.2.1. Phản ứng thế nucleophin

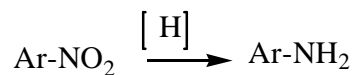
Chúng gồm có các phản ứng: tạo nhóm hydroxyl bằng cách thay thế nhóm sunfonic, nhóm amin hoặc nguyên tử halogen,...



Trong đó X –  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ , Cl, Br, Nu= $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$

#### 4.2.2. Các phản ứng biến đổi khác

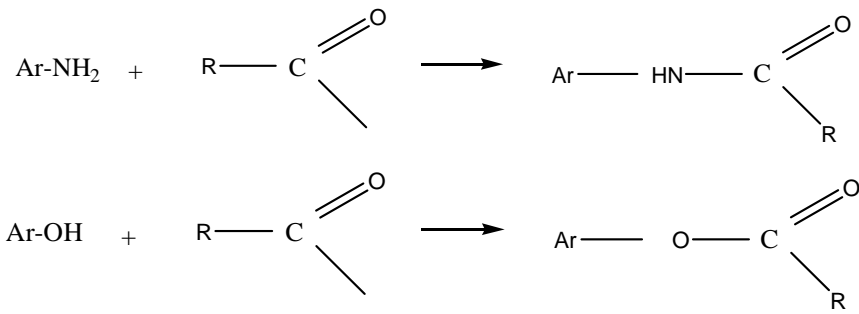
+ Phản ứng khử nhóm nitro:



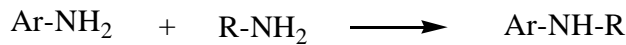
+ Phản ứng alkyl hóa nhóm amin:

$\text{Ar-NH}_2 + \text{R-X} \rightarrow \text{Ar-NH-R}$  trong đó X= $\text{OH}$ , halogen.

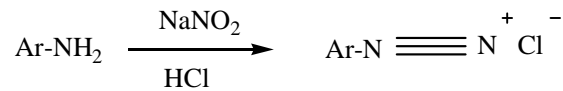
+ Phản ứng axyl hóa:



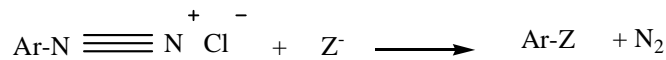
+ Phản ứng amin hóa:



+ Phản ứng điazo hóa:



+ Phản ứng thế nhóm điazo:

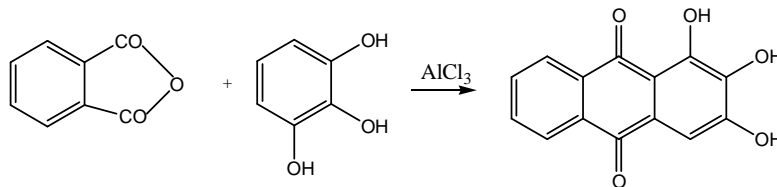


Z= OH, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, OR.

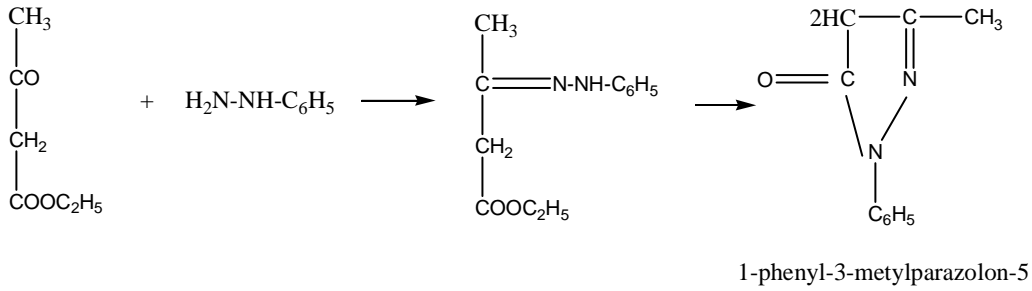
### 4.3. Phản ứng biến đổi vòng thơm

Đây là loại phản ứng ngưng tụ có kèm theo sự đóng vòng hợp chất ban đầu hoặc tạo nên các dị vòng thế. Trong công nghiệp sản xuất phẩm màu, người ta sử dụng rất nhiều các hợp chất trung gian có vòng dị thể hoặc các hợp chất đa vòng thơm.

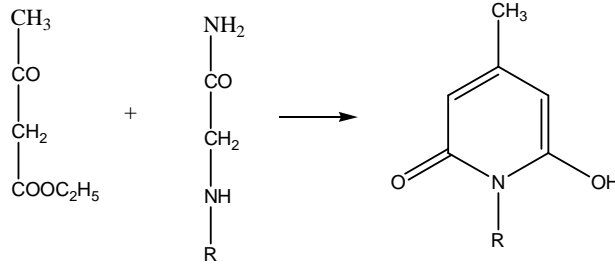
- Phản ứng điều chế các dẫn xuất của antraquinon:



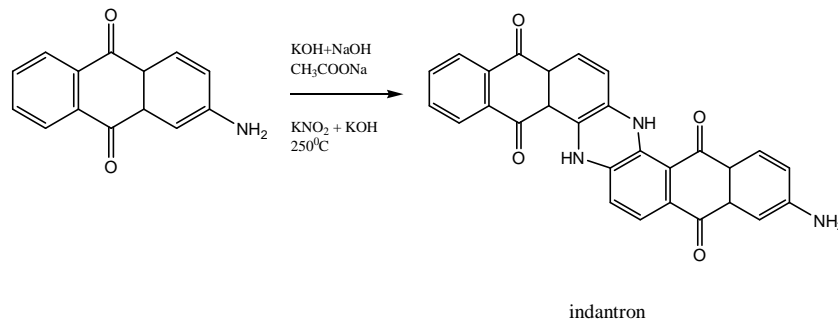
- Phản ứng tạo vòng dị thể:



- Phản ứng tạo gốc triazin để tổng hợp phẩm màu hoạt tính:



- Phản ứng đa trị tạo các hợp chất vòng:



Thuốc nhuộm hoàn nguyên màu xanh lam

#### 4.4. Một số quy trình công nghệ tổng hợp phẩm vật trung gian

##### 4.4.1. Sunfo hóa (thuận nghịch)

a. Mục đích:

- Sunfo hóa các hợp chất thơm tạo nên các axit arenosunfonic làm tăng tính axit của hợp chất và được dùng trong tổng hợp phẩm màu axit.

- Làm tăng tính tan của hợp chất khi chuyển nhóm sunfonic thành natri sunfonat giúp cho các sản phẩm hòa tan được trong nước để thuận tiện cho việc sử dụng.

- Thông qua nhóm sunfonic để đưa một số nhóm thế khác vào nhân thơm mà bằng phương pháp trực tiếp khó hoặc không thể đưa chúng vào được.



b. Tác nhân sunfo hóa: Để tiến hành sunfo hóa người ta thường dùng các tác nhân:

- Axit sunfuric với các nồng độ khác nhau:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  92-93% gọi là dầu sunfat

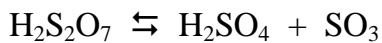
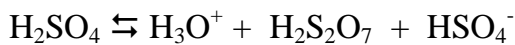
$\text{H}_2\text{SO}_4$  98-100% gọi là monohydrat

- Oleum:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bốc khói chứa  $\text{SO}_3$  tự do với nồng độ 25% hoặc 65%  $\text{SO}_3$

- Axit closunfonic:  $\text{ClSO}_3\text{H}$

c. Cơ chế phản ứng:  $\text{S}_\text{E}$ . Tác nhân electrophin sẽ được thể hiện qua các tác nhân sunfo hóa như sau:

- Axit sunfuric ở nhiệt độ thường sẽ phân ly theo phản ứng:



Khi nhiệt độ nâng cao:



Như vậy tác nhân electrophin trong phản ứng sunfo hóa sẽ là  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $^+\text{SO}_2\text{Cl}$ .

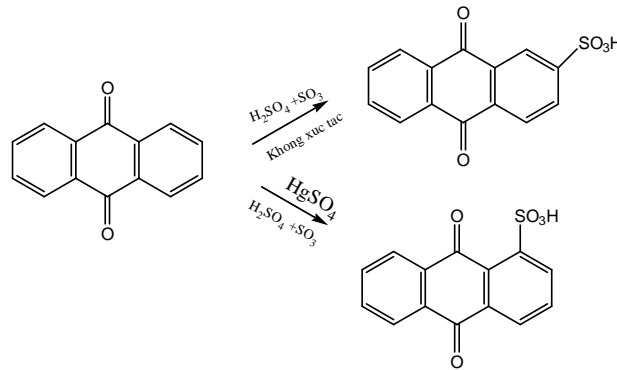
d. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sunfo hóa:

Các điều kiện phản ứng phụ thuộc vào bản chất của hợp chất thơm, của tác nhân phản ứng và vào số nhóm sunfonic cần đưa vào.

Khi nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tăng thì tốc độ phản ứng, sự biến đổi này chỉ thể hiện ở một giới hạn nhất định của nồng độ. Nếu tăng quá nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sẽ có phản ứng phụ xảy ra, nếu giảm thấp hơn giới hạn thì phản ứng sẽ bị ngừng. Nồng độ giới hạn được xác định dựa vào tính chất của hợp chất thơm, vào số nhóm sunfonic cần đưa vào nhân thơm và vào nhiệt độ của phản ứng.

Nhiệt độ và thời gian của phản ứng sunfo hóa có giới hạn tối ưu đối với từng phản ứng các hợp chất cụ thể. Nếu tăng nhiệt độ và kéo dài thời gian so với giới hạn tối ưu sẽ xảy ra phản ứng phụ ngoài mục đích. Tăng nhiệt độ cao quá giới hạn sẽ làm cho phản ứng xảy ra phức tạp vì có các phản ứng phụ kèm theo như phản ứng oxi hóa, phản ứng ngưng tụ, phản ứng tạo hợp chất sunfo.

Tác dụng của xúc tác: Khi thực hiện phản ứng sunfo hóa benzen và naphtalen thì không cần đến xúc tác. Chỉ có phản ứng sunfo hóa antraquinon thì cần xúc tác để định hướng vào vị trí  $\alpha$ . Cơ chế tác dụng của xúc tác chính là sự tạo thành sản phẩm trung gian bền của phức  $\sigma$ .



e. Tính chất của các axit arenosulfonic:

- Tách sản phẩm: Có 1 số axit arenosulfonic ít hòa tan trong dung dịch  $H_2SO_4$  loãng nên có thể tách chúng ra ở dạng axit bằng cách pha loãng dung dịch phản ứng (dùng nước thường hoặc nước đá). Còn lại phần lớn các axit arenosulfonic phải tách ra ở dạng muối natri. Như vậy, có thể dùng muối ăn để tách sản phẩm vừa rẻ tiền dễ kiếm nhưng lại tạo ra axit trong khối phản ứng. Trong sản xuất tốt nhất nên dùng hỗn hợp muối  $Na_2SO_4$  và  $Na_2SO_3$ . Riêng đối với axit  $\alpha$ -antraquinon sulfonic, người ta dùng clorua để kết tủa sản phẩm.

- Tính chất lý học: Những axit arenosulfonic thường tồn tại ở dạng bột trắng khó hòa tan trong nước lạnh, dễ hòa tan trong nước nóng và một vài dung môi hữu cơ. Những axit arenosulfonic thường được chuyển về dạng muối axit vì muối này sẽ khó hòa tan hơn muối trung tính.

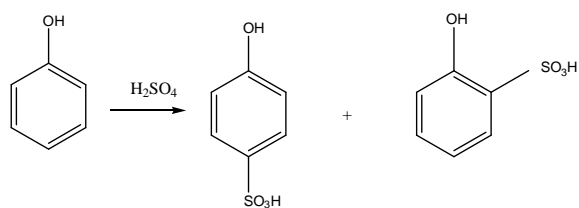
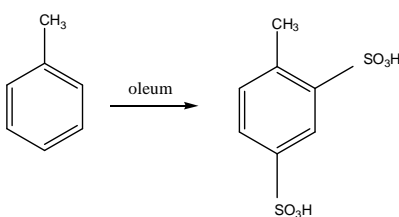
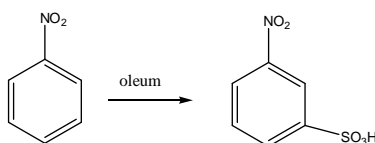
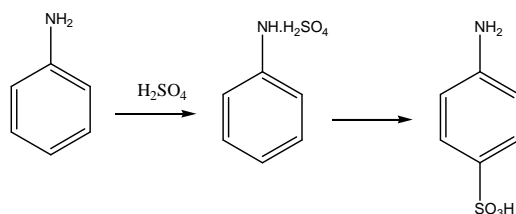
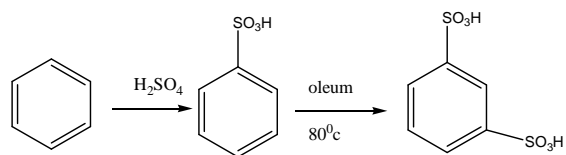
- Tính chất hóa học:

+ Các axit arenosulfonic thường là những axit mạnh.

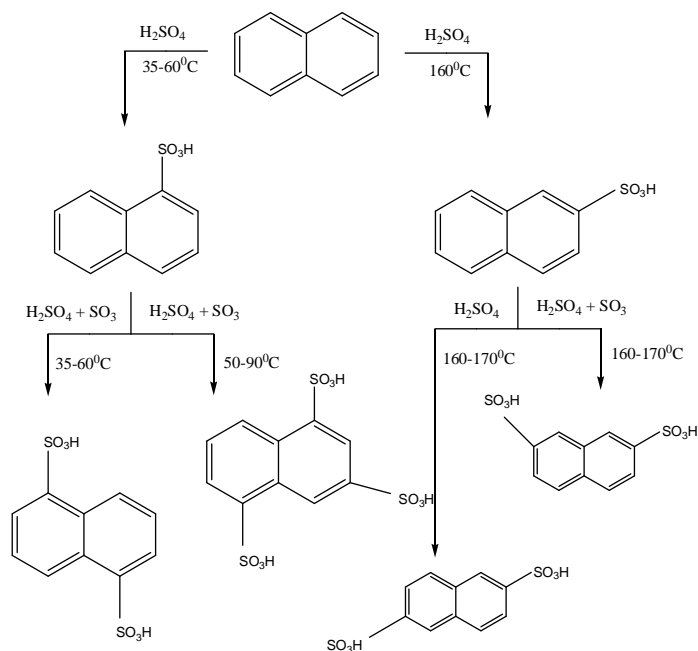
+ Nhóm sunfonic trong nhân thơm dễ bị thay thế bởi các nhóm thế hoặc nguyên tử khác.

g. Sơ đồ sunfo hóa một số hợp chất thơm:

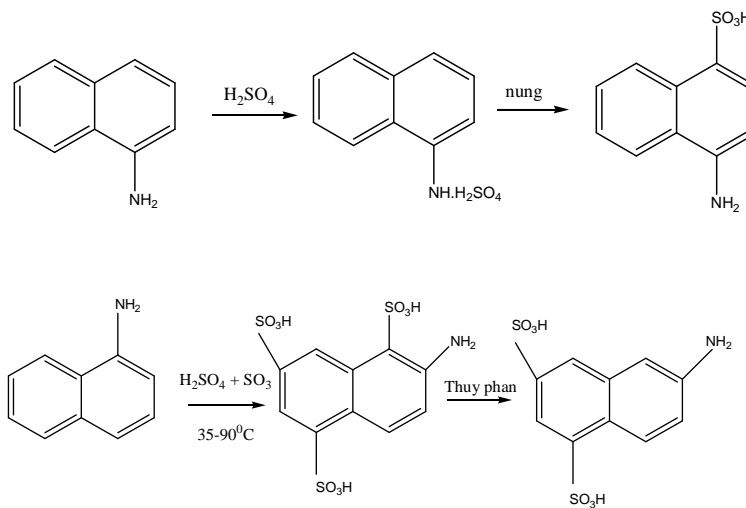
- Dãy benzen:



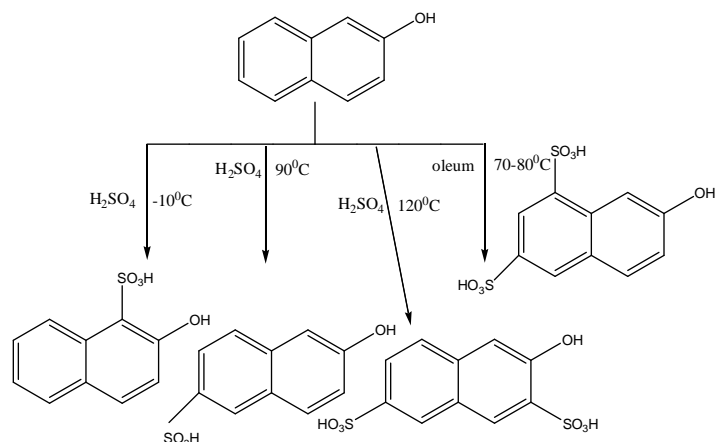
- Dãy naphtalen:



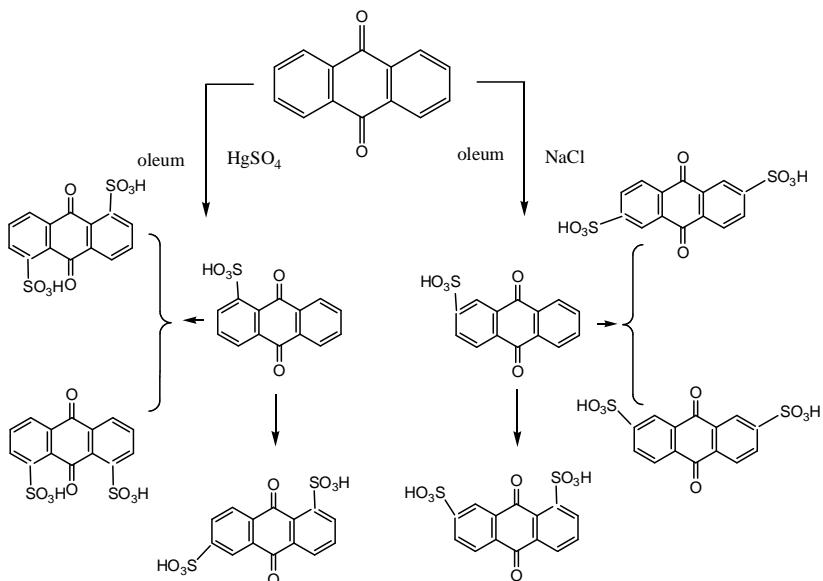
### Naphtylamin:



$\beta$ -Naphthol:



- Dãy antraquinon:



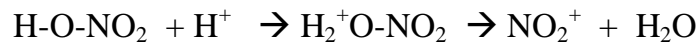
#### 4.4.2. Nitro hóa ( không thuận nghịch)

Nitro hóa là một trong những phản ứng quan trọng để tổng hợp những phẩm vật trung gian và phẩm màu. Chính nhóm nitro là một nhóm mang màu trong phẩm màu, nó cũng được sử dụng để chuyển hóa thành nhóm amin là nhóm trợ màu quan trọng trong phẩm màu.

a. Tác nhân nitro hóa và cơ chế phản ứng:

- Cơ chế: Nhìn chung, phản ứng nitro hóa được xếp vào loại phản ứng  $S_E$ , nhưng có những trường hợp ngoại lệ phụ thuộc vào bản chất tác nhân nitro hóa. Phản ứng nitro hóa là phản ứng không thuận nghịch.

- Tác nhân: Dùng hỗn hợp axit nitric đậm đặc và  $H_2SO_4$  90-100%, còn được gọi là hỗn hợp “axit nitro hóa” làm tác nhân nitro hóa. Sự hình thành tác nhân phản ứng là do  $HNO_3$  bị proton hóa và tách đi một phân tử nước tạo ra cation nitroni:

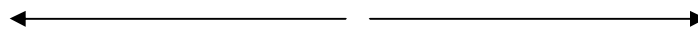
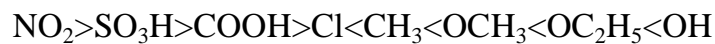


Ngoài  $H_2SO_4$  còn có thể dùng các axit mạnh như  $HClO_4$ ,  $HF$ ,  $BF_3$ . Như vậy tác nhân là  $NO_2$

b. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nitro hóa:

- Sự ảnh hưởng của nhóm thế trên nhân thơm.

+ Nếu trong nhân thơm chưa có nhóm thế loại I thì quá trình nitro hóa xảy ra dễ dàng. Thứ tự của các nhóm thế ảnh hưởng đến phản ứng có thể xếp như sau:



Tốc độ giảm

Tốc độ tăng

- Nồng độ  $HNO_3$  và  $H_2SO_4$  phải luôn đảm bảo giới hạn tối ưu cho mỗi hợp chất, lượng  $HNO_3$  phải lấy dư 1-10% so với tính toán lý thuyết, dư quá sẽ tạo sản phẩm phụ do bị oxy hóa. Lượng  $H_2SO_4$  cũng phải lấy dư và luôn đảm bảo nồng độ 90-100%, nếu nhỏ hơn 90%, phản ứng phân ly tạo  $NO_2^+$  sẽ xảy ra khó khăn, còn nếu lớn hơn 100% thì phản ứng phân ly  $HSO_4^-$  sẽ khó khăn.

- Nhiệt độ luôn phải đảm bảo làm lạnh thiết bị phản ứng vì nitro hóa là 1 phản ứng tỏa nhiệt.

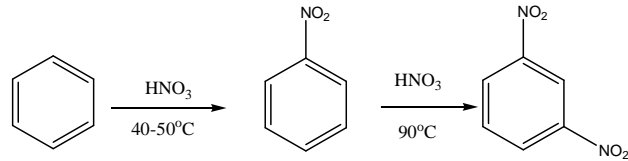
c. Tính chất của hợp chất nitro:

- Các hợp chất nitro-aren đều là những chất độc, một số chất dễ gây cháy da, cay mắt, ngạt thở, nhiều hợp chất khi va chạm mạnh hoặc đốt nóng sẽ gây nổ, nguy hiểm.

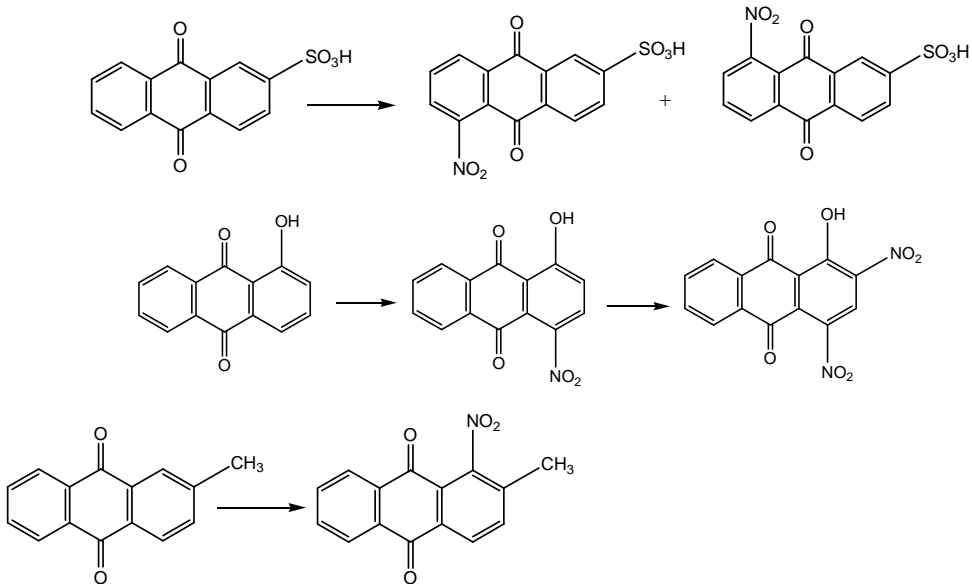
- Nhiều hợp chất nitro có khả năng tan trong kiềm tạo thành dung dịch có màu vàng da cam hoặc màu đỏ.
- Hợp chất nitro không bền ở nhiệt độ cao cho nên không cho phép tiến hành phản ứng nung chảy kiềm.

d. Sơ đồ nitro hóa một số hợp chất:

- Dãy benzen:



- Dãy antraquinon:



#### 4.4.3. Halogen hóa: chỉ có $\text{Cl}_2$ và $\text{Br}_2$ (gián tiếp)

Halogen hóa là phản ứng thế một hay nhiều nguyên tử H hoặc của nhân thơm hoặc của mạch nhánh bằng một hay nhiều nguyên tử halogen. Mục đích của phản ứng này là tổng hợp ra một số loại dung môi hữu cơ như clobenzen, ..., nhưng quan trọng nhất là để tổng hợp các phẩm vật trung gian (anilin, phenol, axit hữu cơ) và phẩm màu. Những phẩm màu có chứa halogen thường có độ bền màu cao với ánh sáng, màu tươi và thuần sắc hơn.

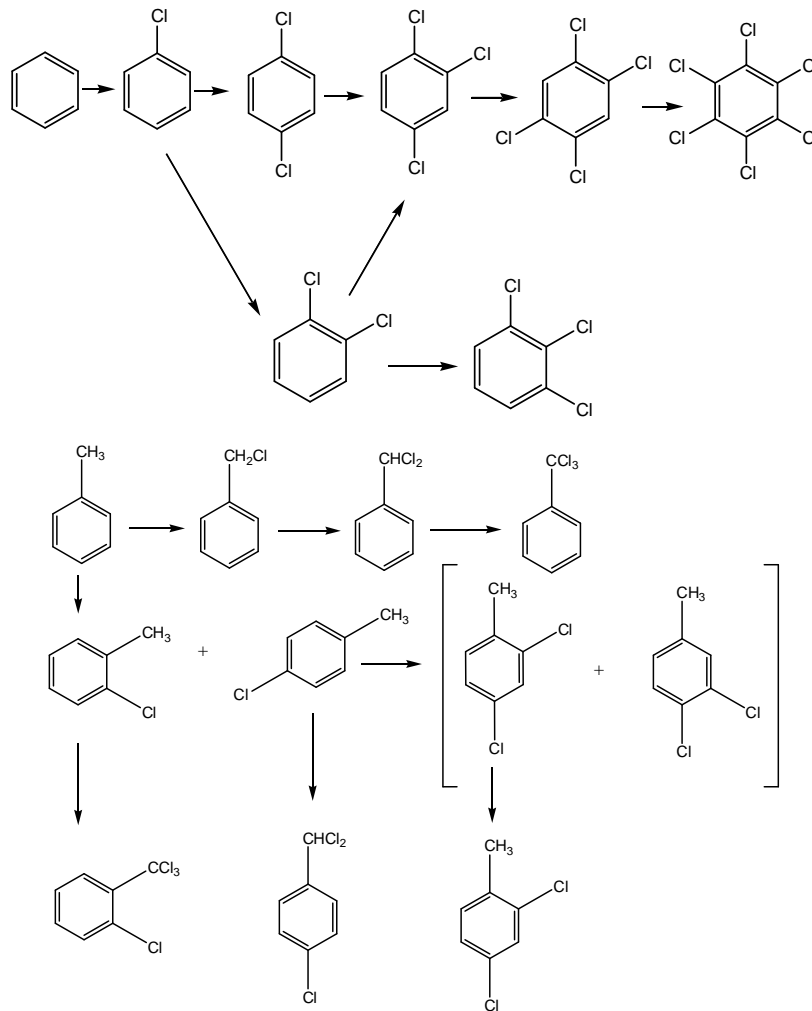
a. Tác nhân halogen hóa:

Có thể sử dụng  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ . Để đưa nguyên tử F vào nhân thơm người ta phải dùng phương pháp gián tiếp như thay thế nguyên tử clo hoặc phản ứng với hợp chất diazo thơm. Phản ứng halogen hóa chủ yếu là tiến hành bằng tác nhân clo và brom, chúng vừa rẻ, dễ kiếm lại được sản xuất với quy mô lớn. Trong một vài trường hợp có thể dùng một vài tác nhân khác như  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  với không khí.

b. Cơ chế phản ứng:

- Phản ứng halogen hóa ở nhân thơm:  $\text{S}_\text{E}$
- Phản ứng halogen hóa ở mạch nhánh:  $\text{S}_\text{R}$

c. Sơ đồ clo hóa một số hợp chất thơm:





d. Tính chất của hợp chất halogenaren:

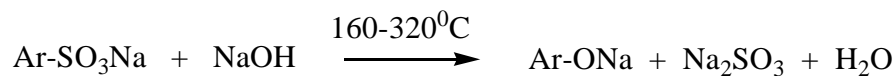
Những sản phẩm halogen hóa ở mạch nhánh có tính chất tương tự các dẫn xuất halogen mạch thẳng, nghĩa là nguyên tử halogen dễ dàng bị thay thế bởi các nhóm amin và nhóm hydroxyl.

Những sản phẩm có nguyên tử halogen ở nhân thơm thường kém hoạt động hóa học hơn. Muốn thế chúng bằng các nhóm amin và hydroxyl phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao, áp suất cao và đôi khi phải dùng cả xúc tác.

4.4.4. Tạo nhóm hydroxyl trong nhân thơm:

Việc đưa nhóm OH vào nhân thơm có 1 ý nghĩa quan trọng trong tổng hợp phẩm vật trung gian và phẩm màu. Các nhóm OH làm hoạt hóa các hợp chất thơm trong các phản ứng hóa học tiếp theo và tạo cho phẩm màu có những tính chất cần thiết. Việc đưa trực tiếp nhóm OH vào nhân thơm ít gặp, mà chủ yếu là thông qua các nhóm khác ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,...) bằng phản ứng thế nucleophin.

a. Phản ứng nung chảy kiềm:

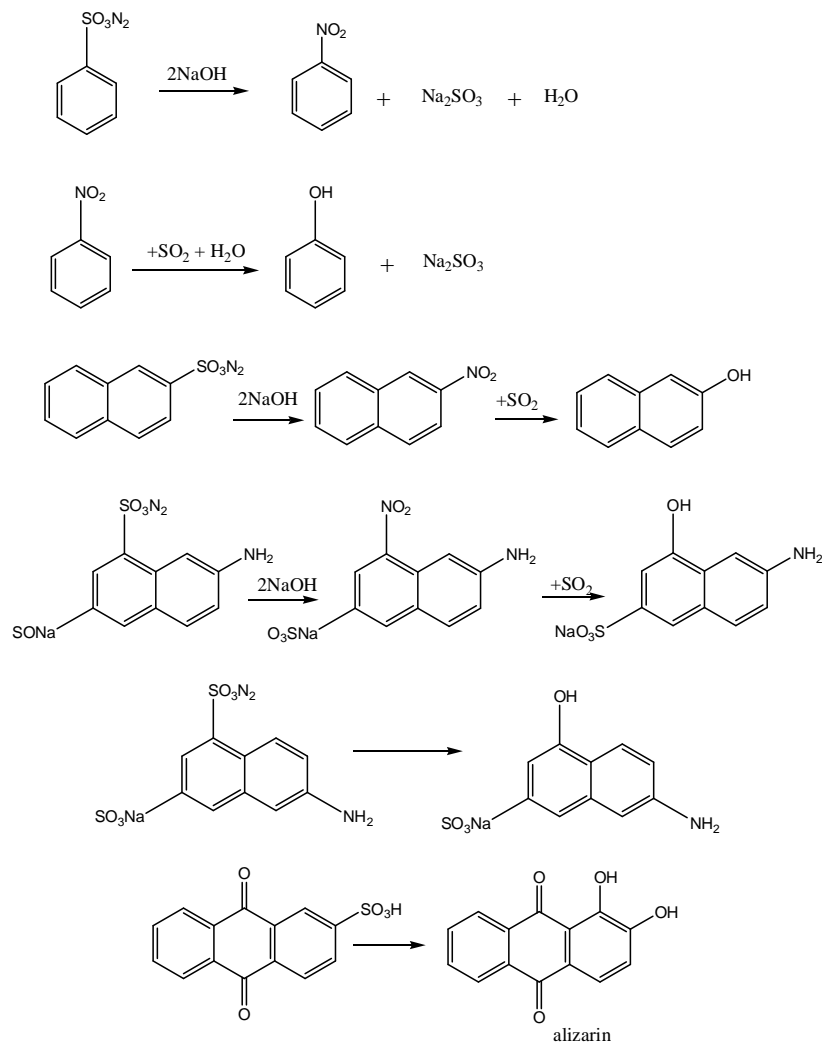


Cơ chế phản ứng:  $\text{S}_\text{N}$ .

Tác nhân của phản ứng nung chảy kiềm có thể là NaOH, hỗn hợp KOH + NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,... trong đó NaOH được sử dụng nhiều hơn cả vì rẻ tiền, dễ kiếm; hỗn hợp KOH + NaOH là tăng khả năng phản ứng, giảm nhiệt độ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  chỉ sử dụng cho phản ứng thế một nhóm OH.

Điều kiện của phản ứng phụ thuộc vào bản chất của hợp chất chứa nhóm sunfonic, vào loại tác nhân kiềm và độ thuần khiết của chúng.

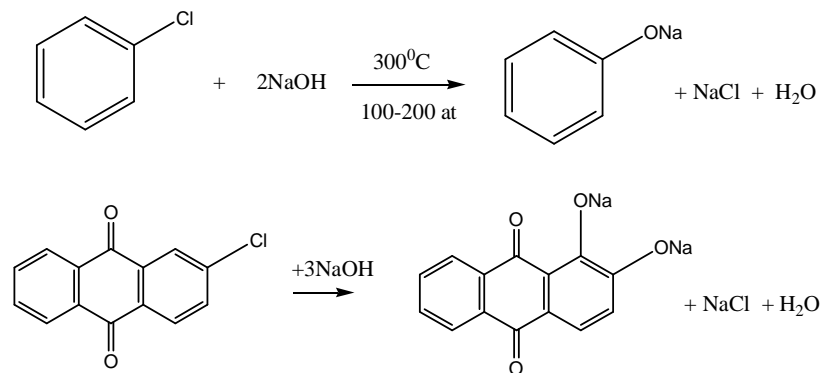
Một số hợp chất được điều chế theo phương pháp này:



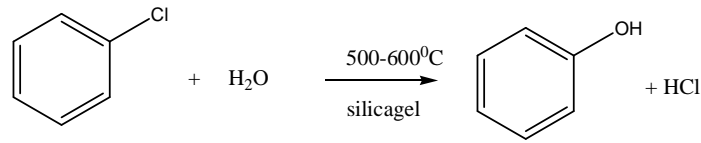
b. Phản ứng thế nguyên tử halogen:



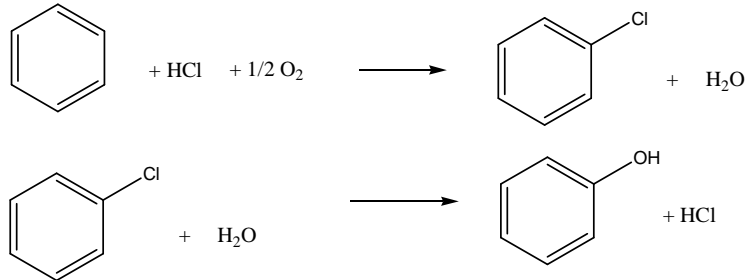
- Thủy phân bằng kiềm: điều chế phenol và alizarin:



- Thủy phân bằng nước trong pha hơi: điều chế phenol

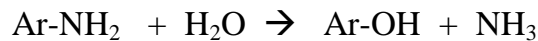


- Phương pháp thủy phân Rasi

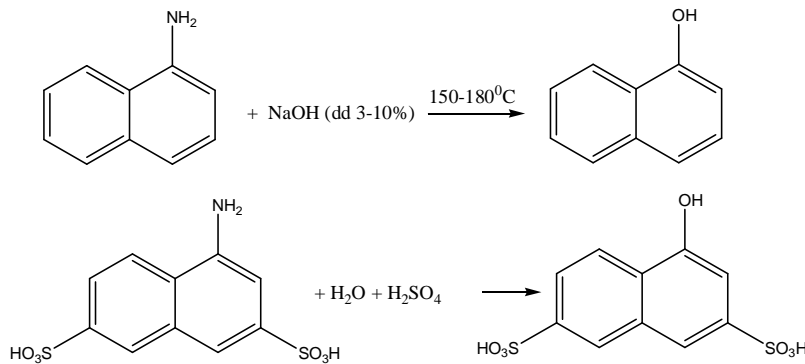


Khi trong nhân thơm đã có nhóm thế nhận điện tử ở các vị trí ortho và para so với nguyên tử clo thì phản ứng thủy phân xảy ra dễ dàng hơn. Phản ứng thủy phân halogen đối với dãy naphtalen xảy ra khó khăn nên ít có ý nghĩa thực tế.

c. Thủy phân nhóm amin bậc nhất:



Phương pháp này được sử dụng cho dãy naphtalen, sự thủy phân có thể tiến hành trong môi trường kiềm hoặc môi trường axit.



#### 4.4.5. Tạo nhóm amin trong nhân thơm

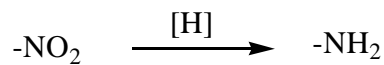
Việc tạo nhóm amin trong nhân thơm có ý nghĩa rất lớn trong công nghiệp sản xuất phẩm màu. Nhóm amin không những có vai trò chuyển hóa hợp chất trung gian mà còn là một nhóm trợ màu quan trọng.

Những hợp chất amin thơm còn được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghiệp khác như dược phẩm, hương liệu,...

Để tạo nhóm amin trong nhân thơm, không thể sử dụng phương pháp thế trực tiếp nguyên tử hydro trong nhân thơm mà phải biến đổi các nhóm thế khác có sẵn trong nhân. Sau đây là một số phương pháp được sử dụng trong công nghiệp sản xuất phẩm vật trung gian và phẩm màu.

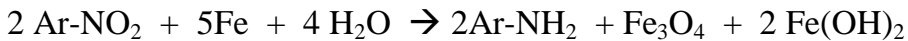
a. Khử nhóm nitro và các nhóm chứa nitơ:

Phản ứng tổng quát:

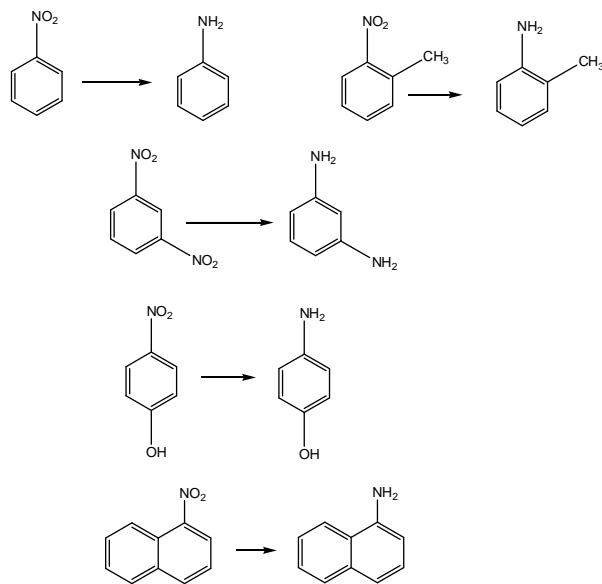


Đây là một phản ứng oxy hóa khử, quá trình khử xảy ra qua một số giai đoạn trung gian, kết quả cuối cùng sẽ phụ thuộc vào bản chất của tác nhân khử và vào môi trường phản ứng. Tác nhân khử là Fe, Zn, Sn.

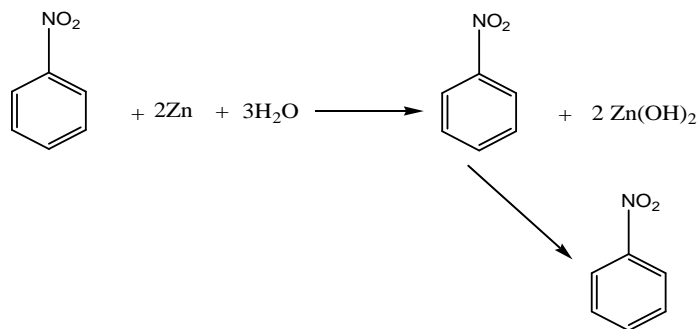
Dùng phoi sắt trong môi trường axit:



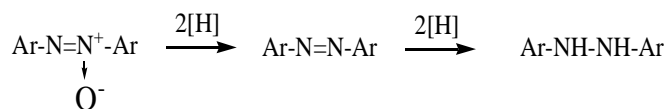
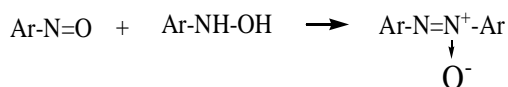
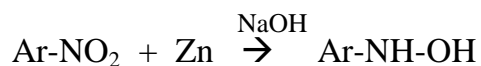
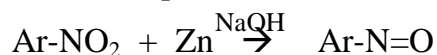
Phương pháp này có thể điều chế hàng loạt các amin thơm bậc nhất:



Dùng phôi kẽm trong các môi trường khác nhau:

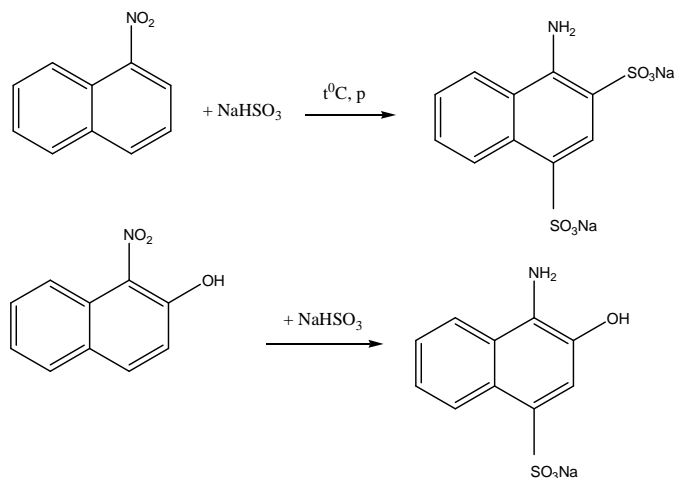


Trong môi trường kiềm sẽ tạo ra sản phẩm khác nhau:

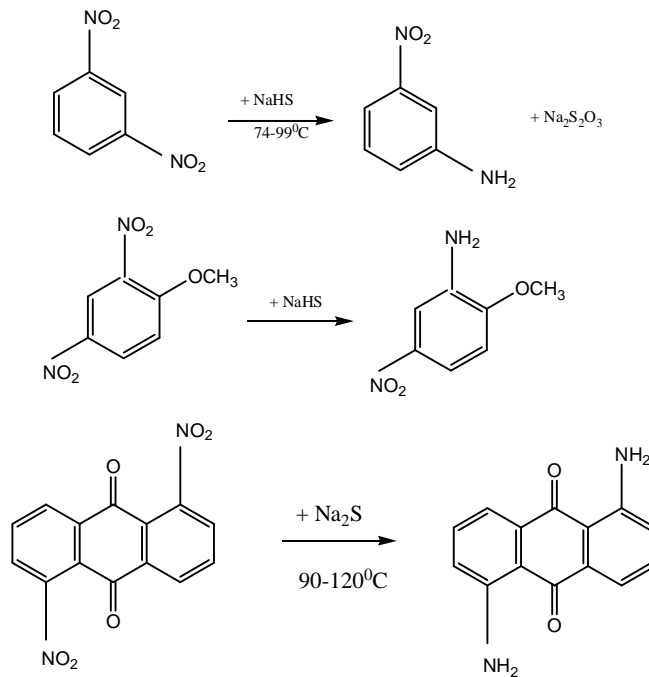


Dùng các muối sunfua kiềm:

Khi dùng  $\text{NaHSO}_3$  trong môi trường axit thì vừa khử được nhóm nitro vừa đưa được nhóm sunfonic vào trong nhân thơm:



*Dùng sunfua kiềm:*  $\text{Na}_2\text{S}$  và  $\text{NaHS}$  để khử chọn lọc nhóm nitro mà không ảnh hưởng đến các nhóm khác. Tác nhân loại này được sử dụng để khử các hợp chất sau:

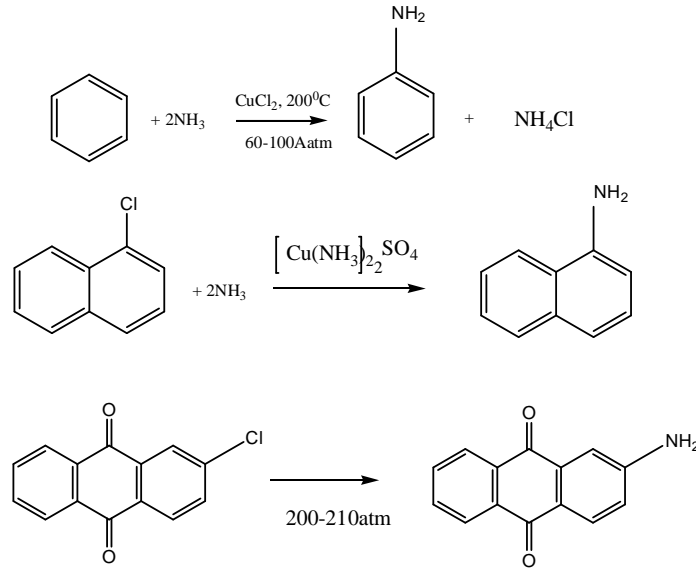


Ngoài ra người ta còn sử dụng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  để khử nhóm nitro và nhóm azo của phẩm màu thành nhóm amin nhưng phản ứng này không sử dụng trong công nghiệp mà chỉ tiến hành trong phòng thí nghiệm nhằm xác định cấu tạo và thành phần của một số loại phẩm màu.

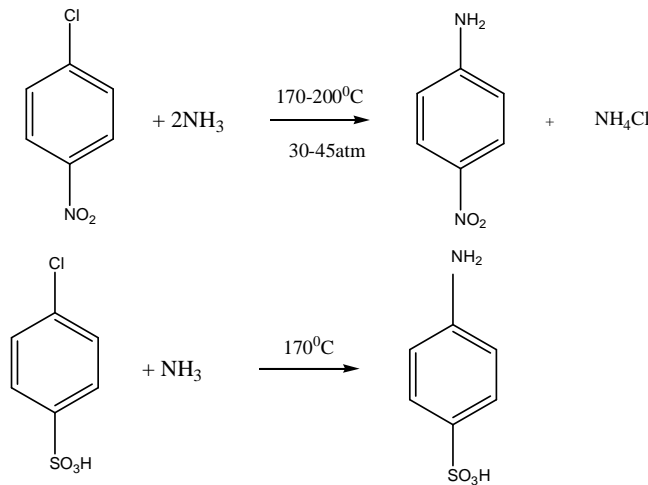
**b. Phản ứng thay thế các nhóm khác:**

Thông thường nhóm amin được tạo trong nhân thơm bằng phản ứng thế nucleophin các nhóm sunfonic, nhóm hydroxyl hoặc nguyên tử halogen có sẵn.

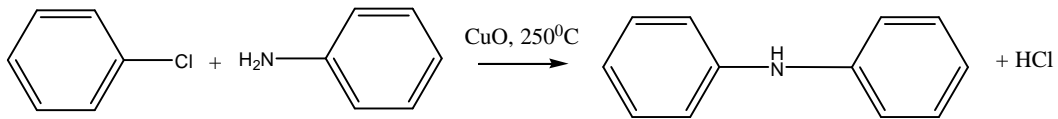
- Khi trong nhân thơm có nguyên tử halogen mà không có một nhóm hoạt hóa khác thì phản ứng có thể xảy ra ở điều kiện khắc nghiệt:



- Khi trong nhân thơm có các nhóm thế loại II ở các vị trí octo và para so với nhóm halogen thì khả năng phản ứng của nguyên tử halogen tăng lên và điều kiện của phản ứng nucleophin sẽ êm dịu hơn:



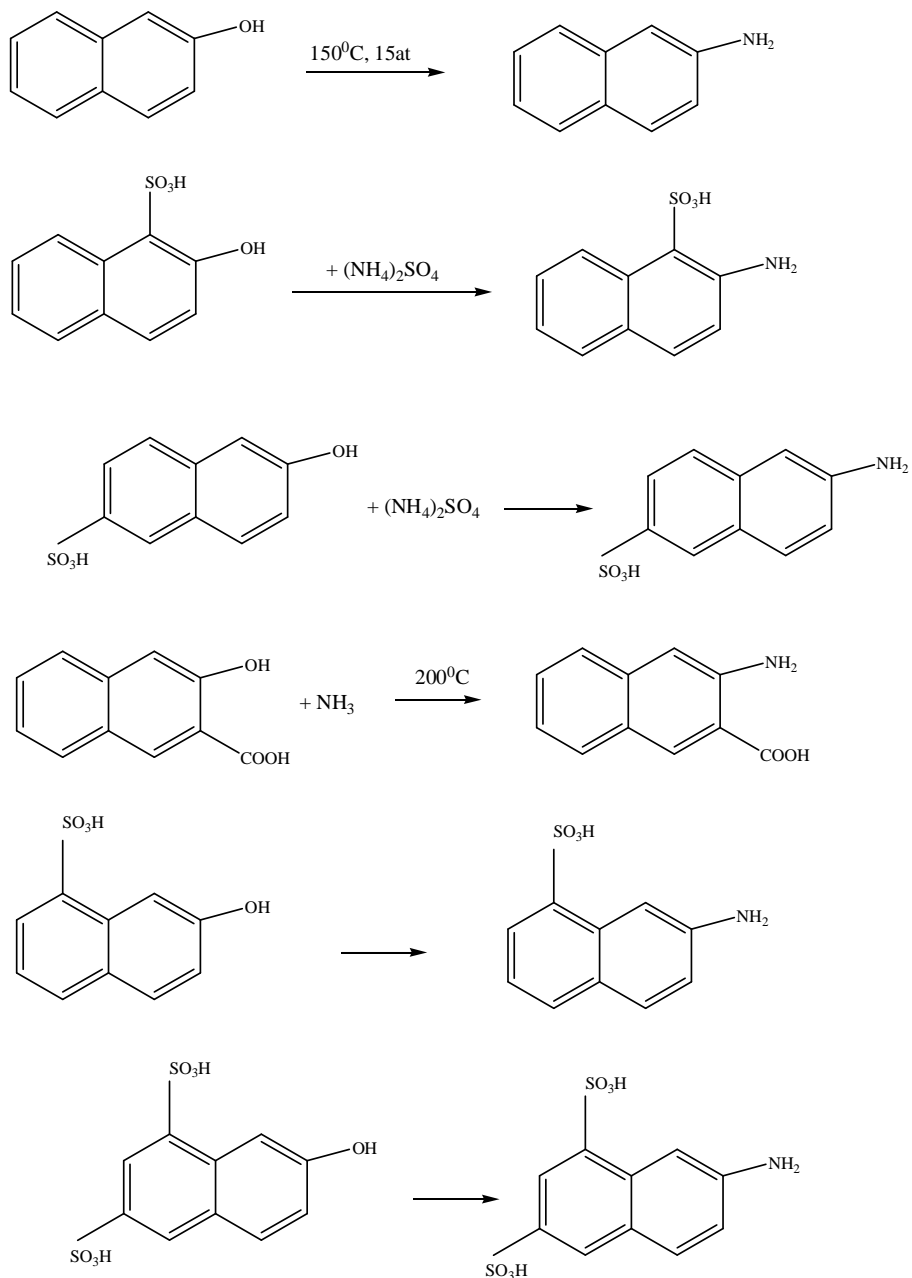
Phương pháp thay thế haogen được sử dụng để điều chế các amin bậc hai:



- Tạo nhóm amin bằng phương pháp thế nhóm OH. Hợp chất thơm có chứa nhóm amin và hợp chất chứa nhóm OH luôn luôn có thể chuyển hóa cho nhau theo sơ đồ:



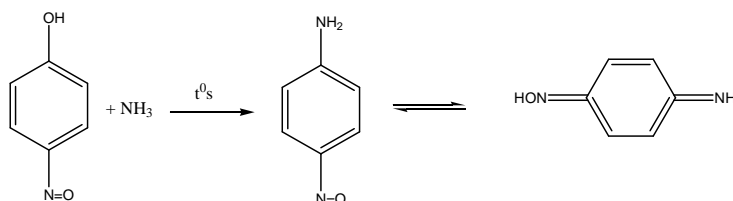
Phương pháp tạo nhóm amin bằng cách thay thế nhóm OH thực sự có ý nghĩa đối với những amin không thể điều chế bằng phương pháp khác như các dẫn xuất của dãy naphthalen (không thể tiến hành nitro hóa chúng rồi khử về amin).



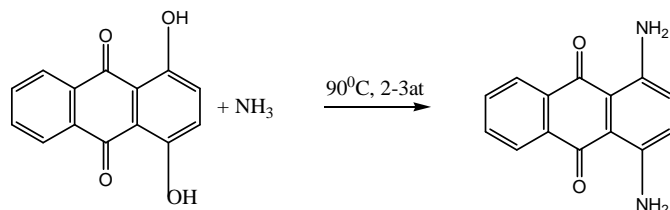


Với dãy benzen, phản ứng thế nucleophin nhóm OH bằng nhóm amin xảy ra rất khó khăn và hiệu suất phản ứng thấp.

Chỉ khi trong nhân thơm có chứa nhóm nhận điện tử ở vị trí ortho hoặc para so với nhóm OH thì phản ứng mới xảy ra dễ dàng hơn:

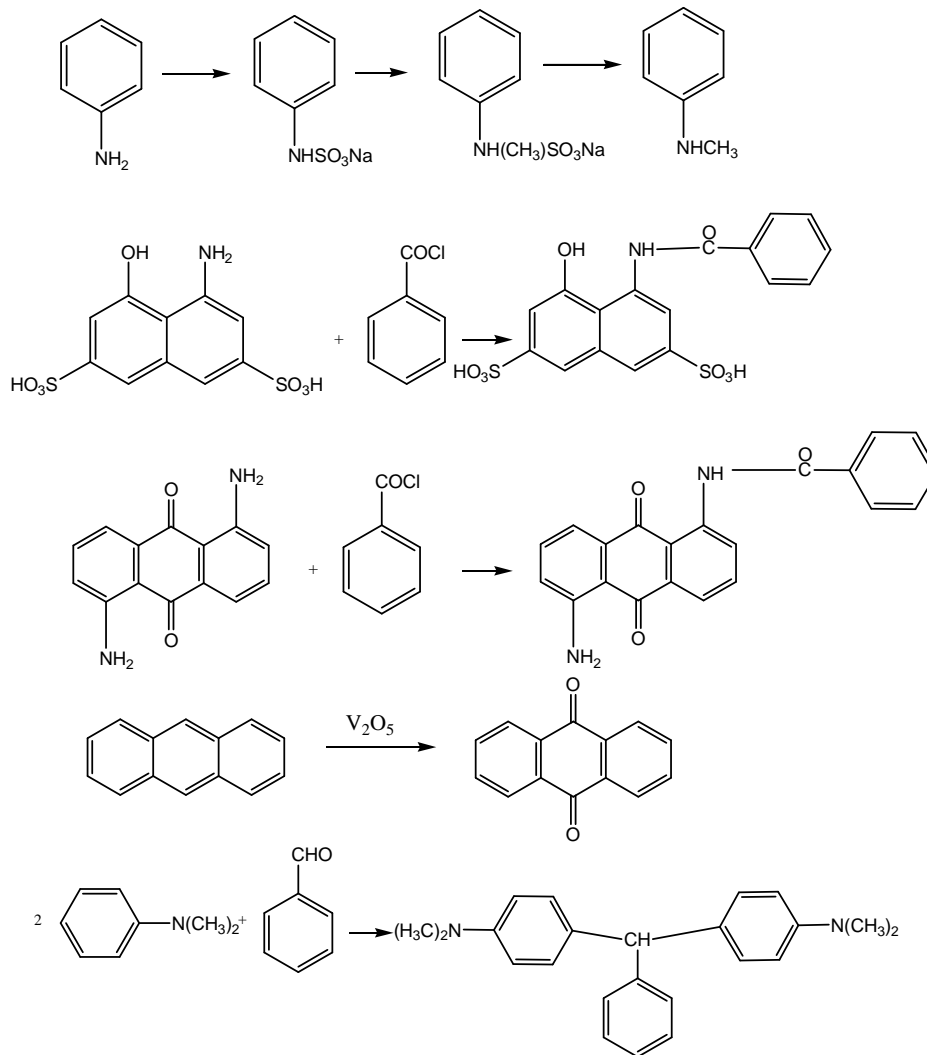


Với dãy anthraquinon thì phản ứng được sử dụng để điều chế 1,4-diaminoanthraquinon từ xinzarin:



Ngoài các phương pháp đưa ra các nhóm chức quan trọng vào nhân thơm đã trình bày ở trên, còn có một số phản ứng khác nữa (nitrozo hóa, ankyl hóa, aryl hóa, phản ứng ngưng tụ và chuyển nhóm) mà trong phạm vi giáo trình không đề cập đến. Các điều kiện và phương pháp cụ thể của những phản ứng đó có thể tham khảo trong các tài liệu khác.

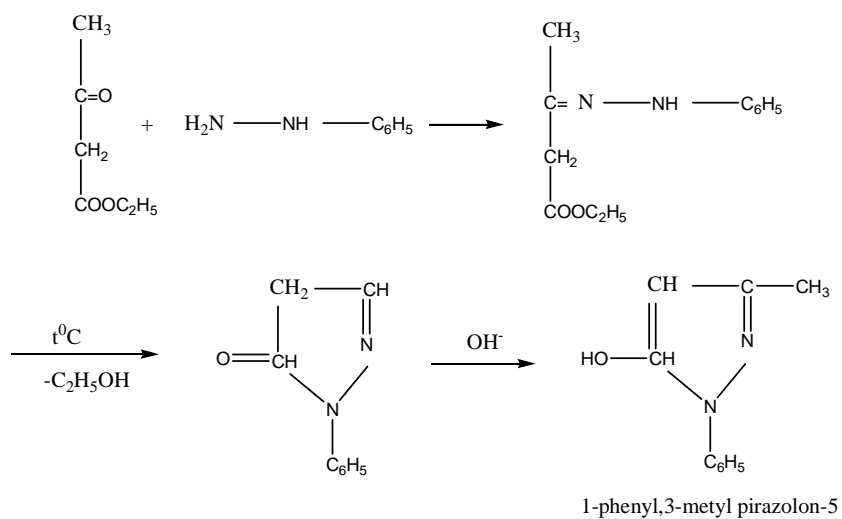
c. Một số phản ứng điển hình:



#### 4.4.6. Tổng hợp các chất vòng dị thể

Trước đây trong công nghiệp sản xuất phẩm màu, phần lớn sử dụng các hợp chất trung gian là các dẫn xuất của benzen và naphthalen. Nhưng xu thế phát triển sản xuất phẩm màu ngày càng tăng đòi hỏi những loại phẩm màu mới có các tính chất sử dụng cao hơn. Sự có mặt trong vòng thơm các nguyên tố dị thể như nitơ, oxy, lưu huỳnh,... cho phép tạo nên các phẩm màu có những tính chất tốt hơn như: độ tươi màu, độ sâu màu, độ bền màu và độ thuần sắc,...

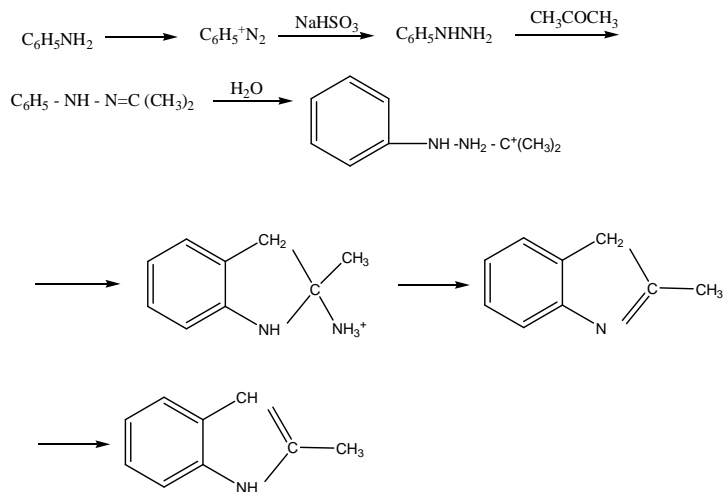
a. Tổng hợp hợp chất pizolon:



Ngoài nhóm phenyl có thể sử dụng các gốc aryl có chứa các nhóm thế halogen hoặc sunfonic để tạo ra các dẫn xuất của pirazollon.

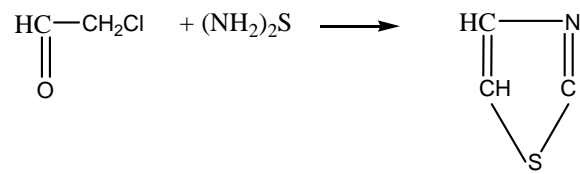
b. Các hợp chất indol:

Có nhiều phương pháp tổng hợp indol, ví dụ:



c. Aminotiazol:

Phương pháp tổng hợp aminotiazol đơn giản nhất là phản ứng đa tụ:

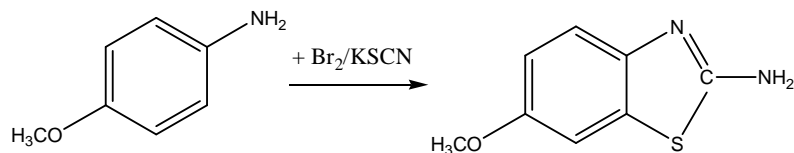


Ngoài ra còn có thể tạo ra các dẫn xuất của aminotiazol bằng cách đưa các nhóm thế vào vòng tiazol.

Những hợp chất này thường được sử dụng làm diazo-thành phần để tổng hợp các loại phẩm màu azo có màu đậm.

d. Aminobenzotiazol:

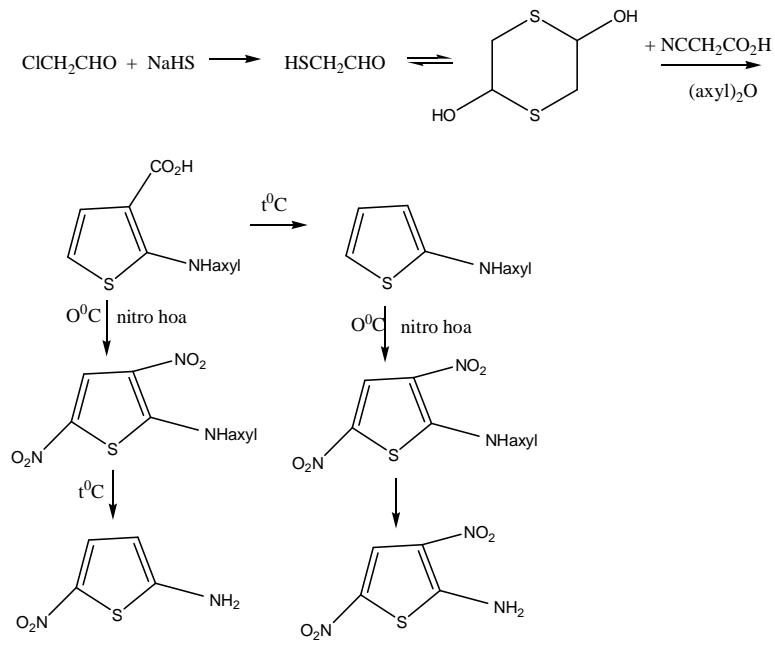
Chúng được điều chế từ hợp chất amin như sau:



Các loại phẩm màu đi từ các hợp chất trên sẽ rất đa dạng, chúng được sử dụng cho nhiều loại vật liệu dệt: phẩm màu cho sợi polyamit, phẩm màu azo cation cho polyacrylonitrin, phẩm màu phân tán cho polyeste.

e. Dẫn xuất tiophen:

Trong thời gian gần đây, người ta bắt đầu sử dụng các dẫn xuất tiophen để tổng hợp một số phẩm màu hữu cơ. Những loại thuốc này màu sâu đậm, độ bền cao và một số tính chất đặc biệt khác khi nhuộm vải pha. Năm 1977 hãng ICI (Anh) đã sản xuất loại phẩm màu phân tán có chứa gốc tiophen theo sơ đồ sau:

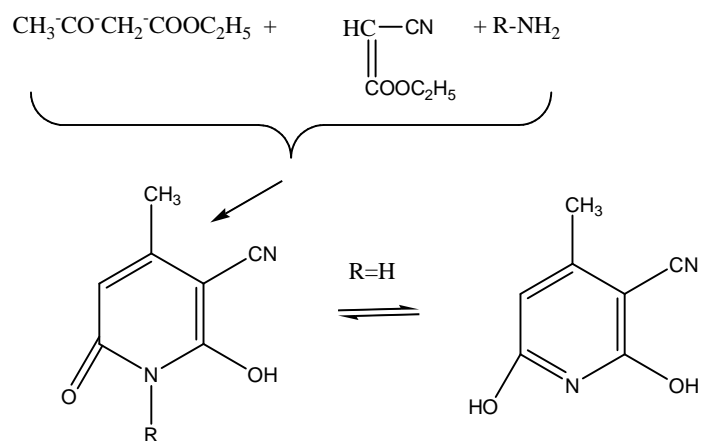


f. Các dẫn xuất của piridin:

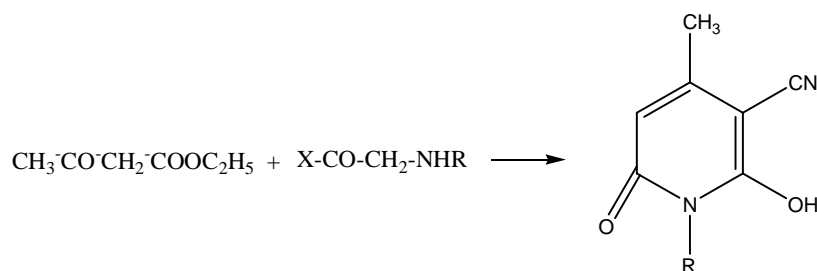
Piridin rất ít được sử dụng để tổng hợp phẩm màu, nhưng các dẫn xuất của nó như: 2,6-dihydroxyl piridin, 2,6-diamino piridin gần đây lại được sử dụng nhiều để tổng hợp các loại phẩm màu azo màu vàng và màu đỏ.

Các dẫn xuất piridin được điều chế theo một số sơ đồ sau:

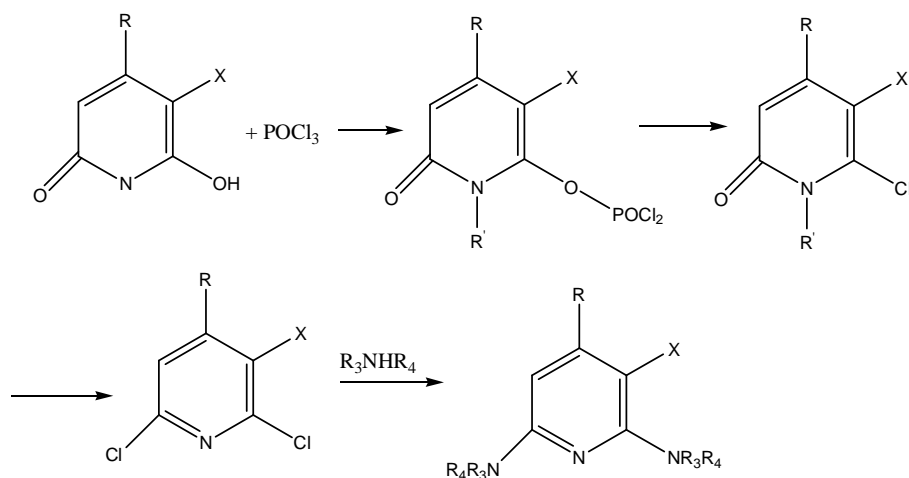
- Dẫn xuất 2,6-dihydroxyl piridin:



Hoặc:

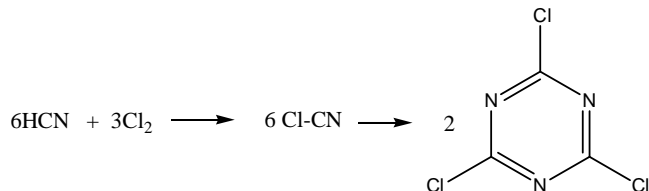


- Dẫn xuất 2,6-diamino piridin:



g. Tổng hợp gốc triazin:

Gốc triazin được sử dụng rất rộng rãi trong lĩnh vực tổng hợp hàng loạt phẩm màu hoạt tính, gốc triazin không đóng vai trò chất mang màu mà nó có giá trị tạo khả năng liên kết bền vững với xơ sợi, nó được coi là nhóm hoạt tính của phẩm màu. Phương pháp đơn giản nhất để điều chế gốc này là điều chế 2,4,6-triclotriazin:



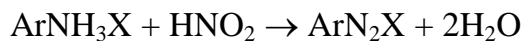
## CHƯƠNG 5: TỔNG HỢP PHẨM MÀU

### 5.1. Tổng hợp phẩm màu azo

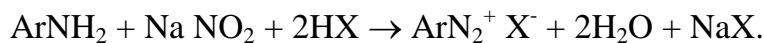
Chất màu azo là loại màu chiếm tỷ lệ nhiều nhất trong các màu hữu cơ. Trong phân tử của nó có thể có một nhóm azo (monoazoic - N = N), hai nhóm azo (biazotic hoặc diazoic), hoặc 3 nhóm azo...

Phẩm màu azo và pigment azo được tạo thành từ 2 phản ứng: phản ứng diazo hóa và phản ứng ghép đôi.

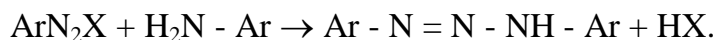
→ Phản ứng diazo hóa: là phản ứng giữa acid nitơ và muối của amin thơm bậc 1 tạo thành hợp chất diazonium.



Ar là gốc aryl, X là gốc acid vô cơ.



Trong thực tế, lượng acid vô cơ cần dùng nhiều hơn lý thuyết, thiếu acid vô cơ có thể xảy ra phản ứng:



Hàm lượng acid cho thừa nhiều hay ít phụ thuộc vào bản chất các amin. Các hợp chất amon dễ diazo hóa là các chất dẫn xuất amin của benzen, của naphthalen, antraquinin, amino benzen, sunfuamic, amino naphthalen sunfuamic.

Ví dụ: anilin, toluidin, p - nitroanilin,  $\alpha$  -  $\beta$  naphtylamin, acid Sunfanilic...

Các amin này có thể diazo hóa trong acid HCl hoặc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

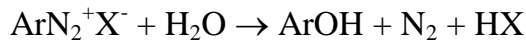
Các amin nào khó tan có thể dùng hỗn hợp 2 acid trên hoặc cho thêm CH<sub>3</sub>COOH hoặc rượu ở nhiệt độ thấp.

- Phản ứng diazo hóa thường được thực hiện ở nhiệt độ thấp từ 0 → 10°C.

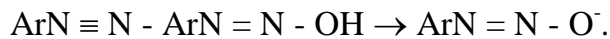
- Dựa vào phương trình phản ứng diazo hóa, tính toán hàm lượng amin, acid vô cơ, muối NaNO<sub>2</sub>. Hòa tan amin trong acid vô cơ, cho vào thiết bị phản ứng. Hòa tan muối NaNO<sub>2</sub> trong lượng nước vừa đủ tan, rồi cho từ từ vào hỗn hợp

amin acid vô cơ. Ở nhiệt độ không quá 0 → 10°C. Sau khi cho hết muối NaNO<sub>2</sub> tiếp tục cho phản ứng ở nhiệt độ qui định từ 30 → 60'.

Hợp chất diazo bên trong dung dịch ở nhiệt độ thấp. Nó không bền với nhiệt độ và ánh sáng, không bền trong môi trường kiềm, bền trong môi trường acid, ở nhiệt độ cao, nó phân hủy:



Trong môi trường kiềm mạnh:



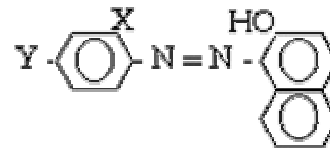
→ Phản ứng ghép đôi: Là phản ứng của ArN<sub>2</sub>X với các hợp chất có vòng thơm theo cơ chế S<sub>E</sub>.

\* Tổng hợp pigment azo và phẩm azo:

- Pigment hữu cơ họ azo.

Các Pigment azo - β naphthol: chúng thường có màu từ cam đỏ đến nâu và xanh, chúng chiếm 1/5 tổng lượng pigment hữu cơ.

Pigment monoazo - β - naphthol có công thức chung:



Pigment	G	X	Y
Red 1	1207	H	NO <sub>2</sub>
Red 3	12120	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Red 4	12085	Cl	NO <sub>2</sub>
Red 6	12060	NO <sub>2</sub>	14

- Pigment red 1 còn gọi là parared.

- Pigment red 3 còn gọi là toludinered, có độ bền nhiệt và ánh sáng tốt, có màu đỏ tươi và đẹp.

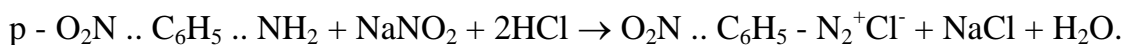
- Pigment red 4 còn gọi là cloparared, có nguyên tử clo ở vị trí octo, bền nhiệt và ánh sáng, có màu đỏ lửa.



\* Tổng hợp parared:

Parared được tổng hợp từ p - nitroanilin và  $\beta$  - naphthol.

p - nitro anilin được diazo hóa sau đó ghép đôi với  $\beta$  - naphthol theo phản ứng:



Cách tổng hợp:

Cho vào cốc becher 35g p-nitroanilin, 500 ml HCl đặc, khuấy đều, làm lạnh xuống  $0 \rightarrow 5^\circ C$ . Cho từ từ dung dịch 18g  $NaNO_2$  trong 250 ml  $H_2O$  sao cho nhiệt độ phản ứng không quá  $0 \rightarrow 5^\circ C$ . Sau khi hết dung dịch  $NaNO_2$ , để yên 30'. Cùng lúc đó chuẩn bị dung dịch azo: cho 37g  $\beta$ -naphthol trong 300 ml  $NaOH$  2%. Khuấy đều, đun cho tan hết, làm lạnh xuống  $5^\circ C$ , rồi rót vào dung dịch diazo trên. Khuấy đều, phẩm màu sẽ tạo thành. Phản ứng kết thúc sau 1 giờ, lọc sản phẩm, rửa bằng cồn sẽ thu được sản phẩm tinh khiết ( $t^\circ$  nóng chảy =  $147-150^\circ C$ ).

\* Tổng hợp toluidinered:

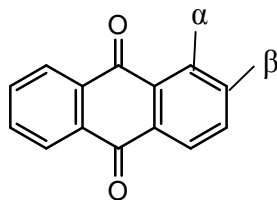
Toluidinered được tổng hợp từ M - nitro - p - toluidine với naphthol như sau:

Hòa tan vào cốc becher 500 ml 7,6g M - nitro - p - toluidine với 15 ml HCl đặc, 10 ml  $CH_3COOH$ , đun cho tan hết, làm lạnh dung dịch đến  $0 \rightarrow 5^\circ C$ . Cho từ từ dung dịch bão hòa 4g  $NaNO_2$ . Nhiệt độ phản ứng không quá  $5^\circ C$ .

Sau khi hết  $NaNO_2$  thử lại xem dung dịch còn dư acid HCl không.

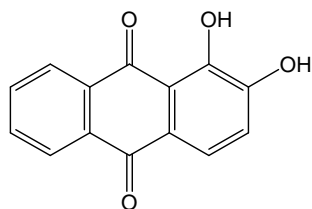
## 5.2. Tổng hợp phẩm màu antraquinon

Quy luật: đưa nhóm thế vào nhân bên cạnh ít làm thay đổi màu.

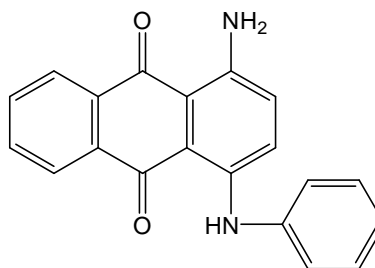


$\alpha, \beta = OH, NH_2$

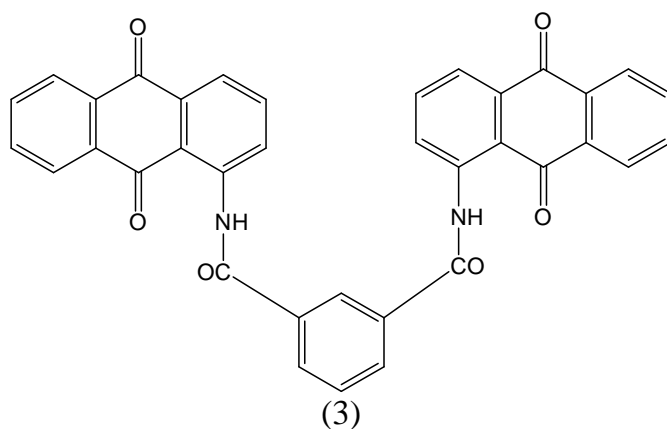
- \* Có 4 loại: 1. Xanh hydroxyantraquinon  
2. Xanh aminoantraquinon  
3. Xanh axylaminoantraquinon  
4. Xanh antranilit



(1) Alizarin

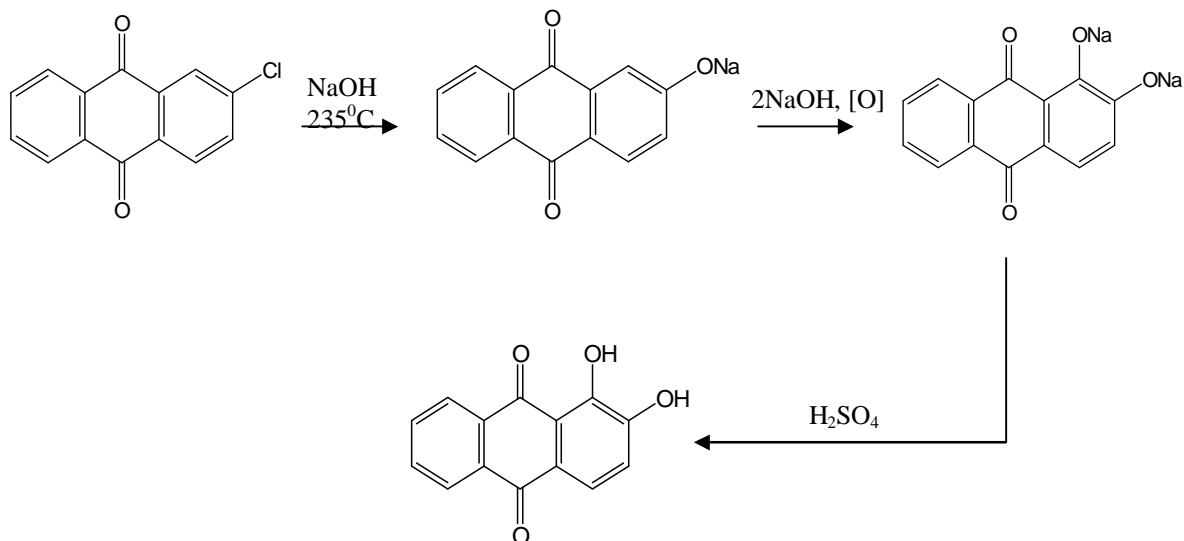


(2)

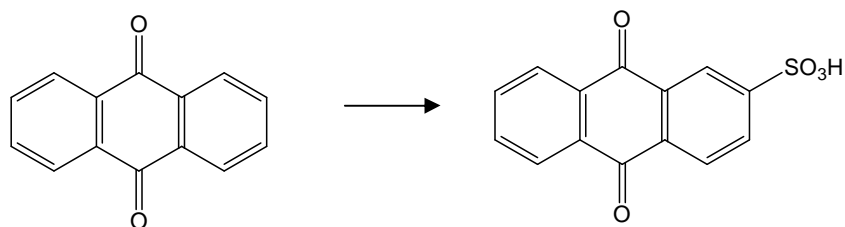


(3)

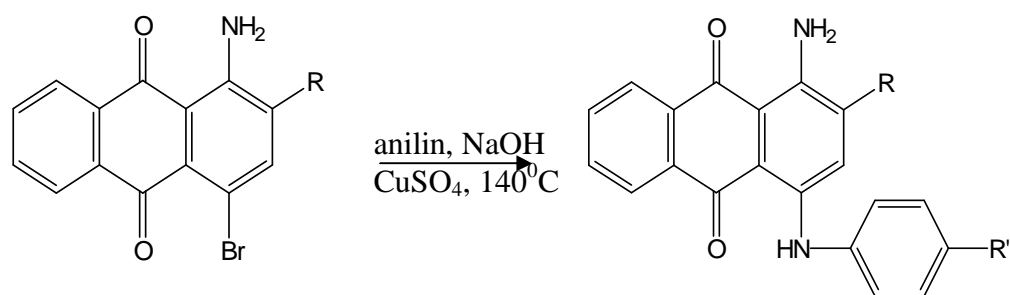
Tổng hợp: 1.



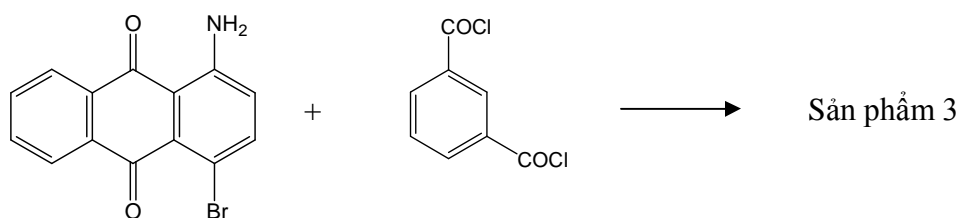
Có thể



2.

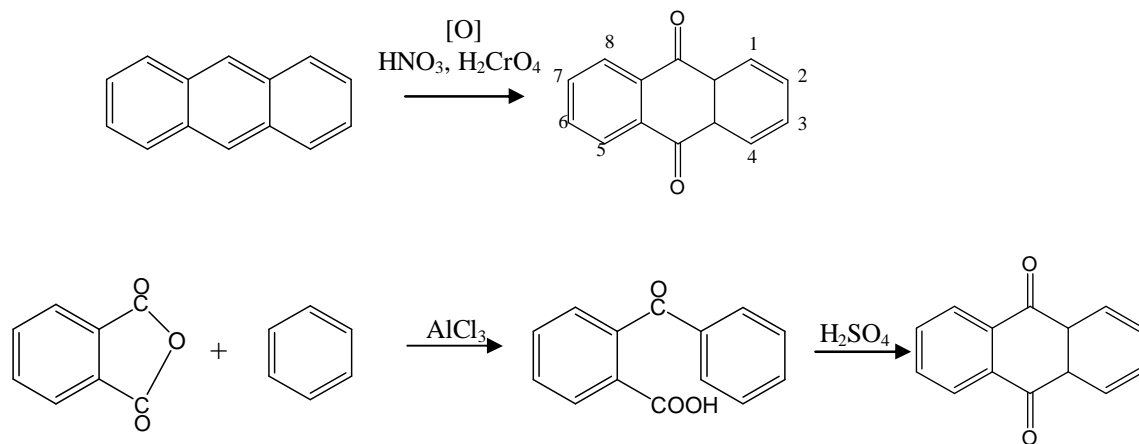


3.

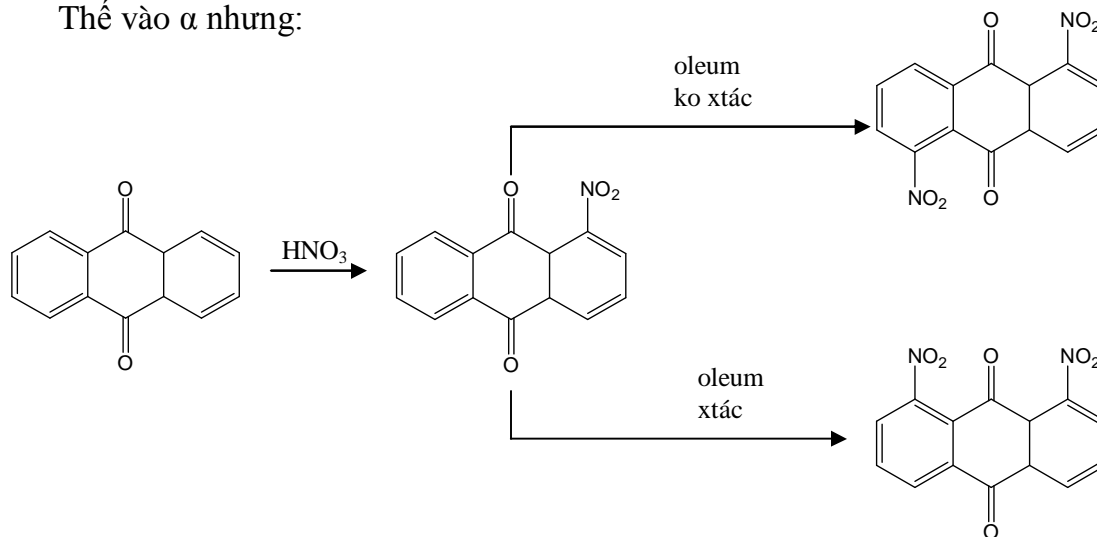


Chú ý điều chế antraquinon

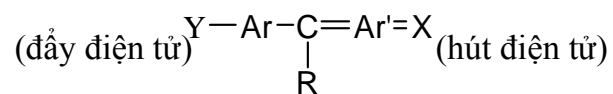
1.



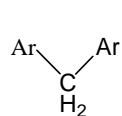
Thế vào  $\alpha$  nhưng:



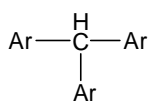
### 5.3. Tổng hợp phẩm màu polymetyn



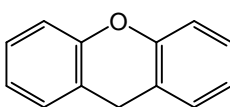
1. Ba loại:



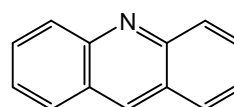
điphenyl



metan triphenylmetan

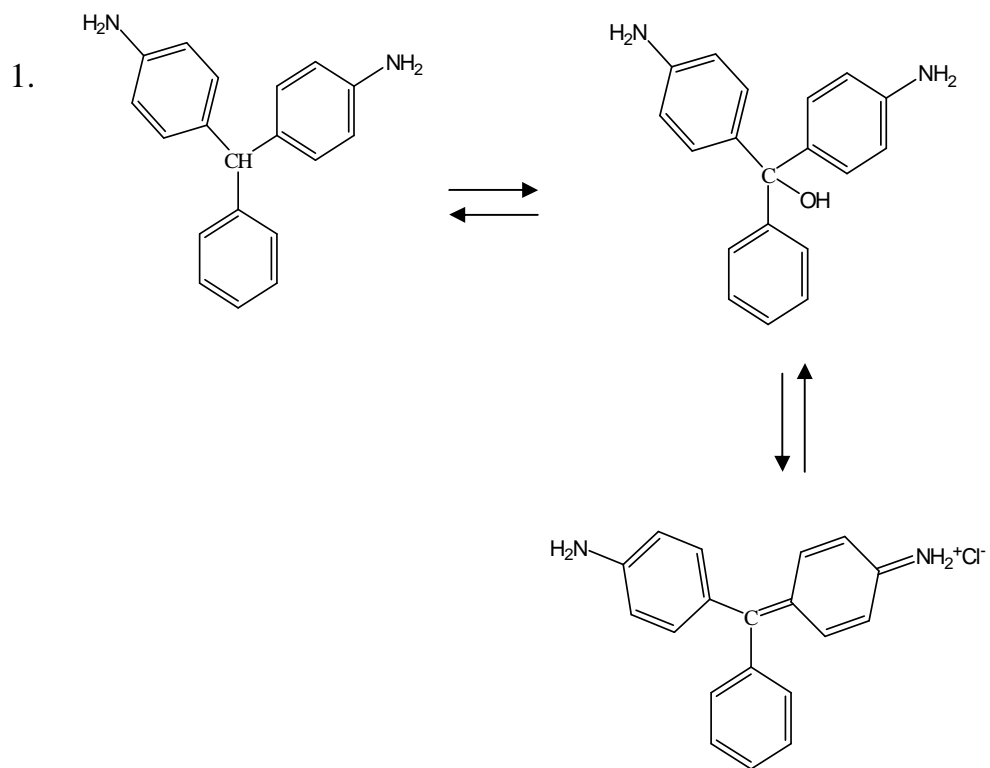


xanten

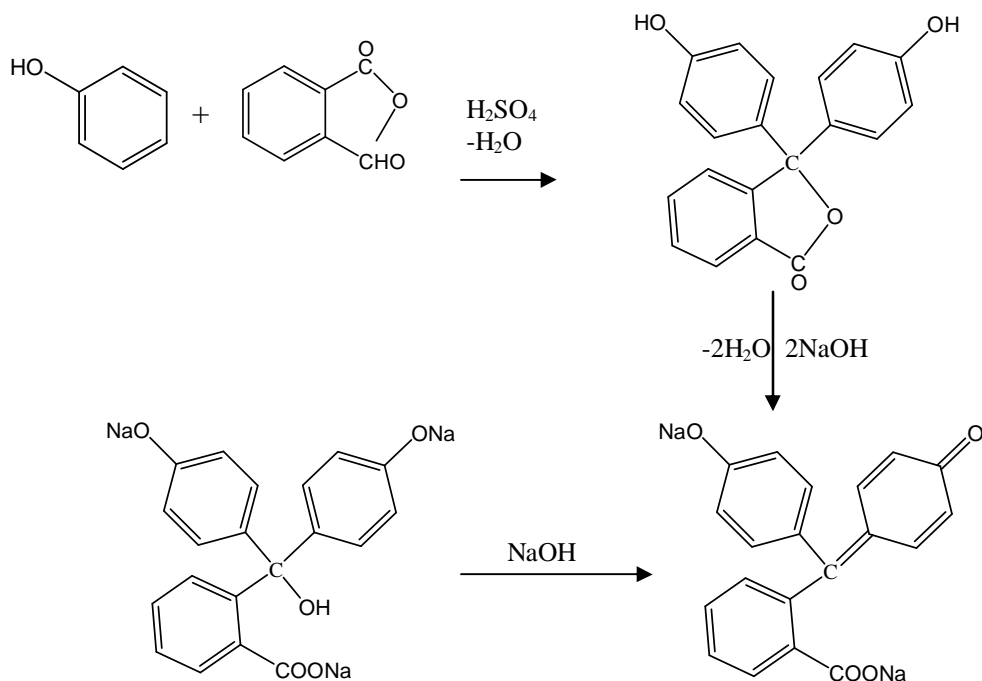


acridin

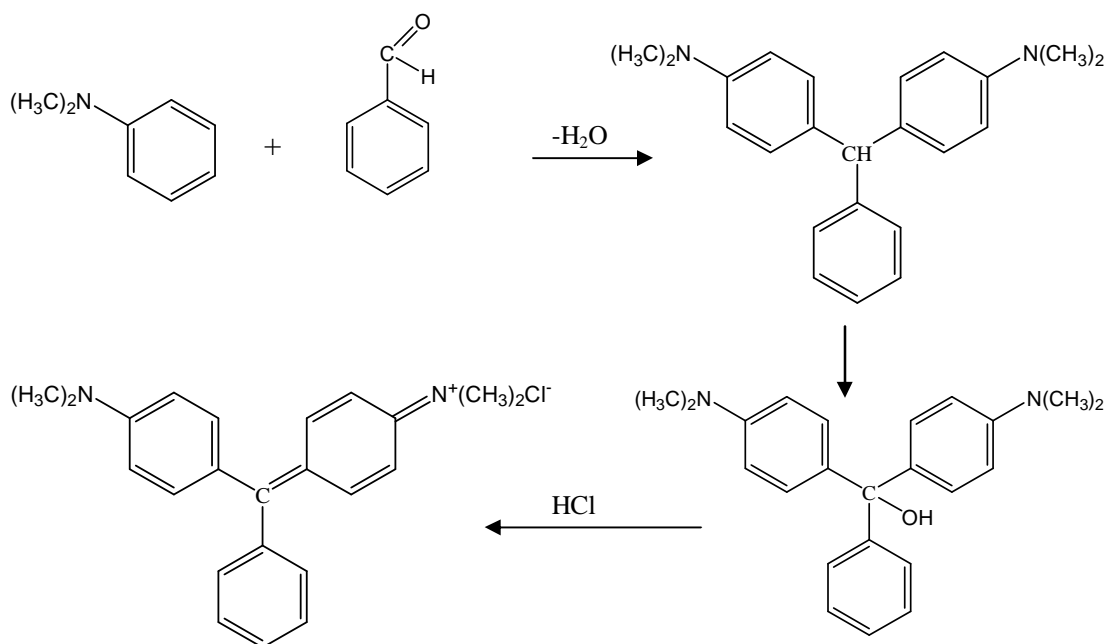
Ví dụ:



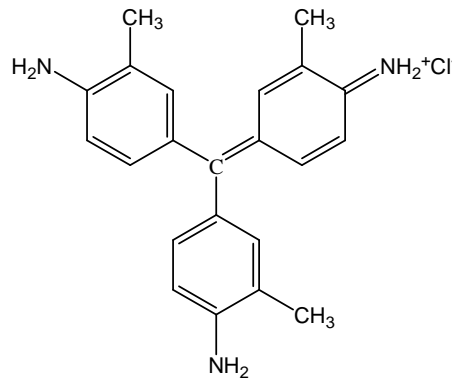
2.



3.



#### 4. Fucxin (đỏ)



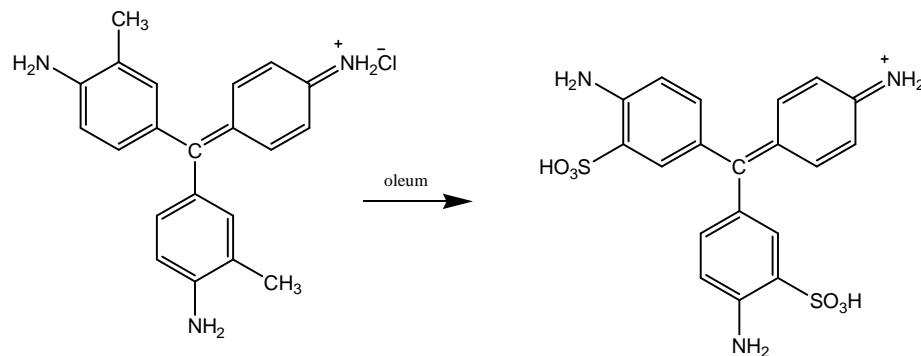
#### 5.4. Tổng hợp phẩm màu arylmetan

Nhóm phẩm màu ddiarrylmetan được điều chế từ các dẫn xuất của benzophenon (như xeton Miclera)

Nhóm triarylmetan được điều chế bằng hai phương pháp:

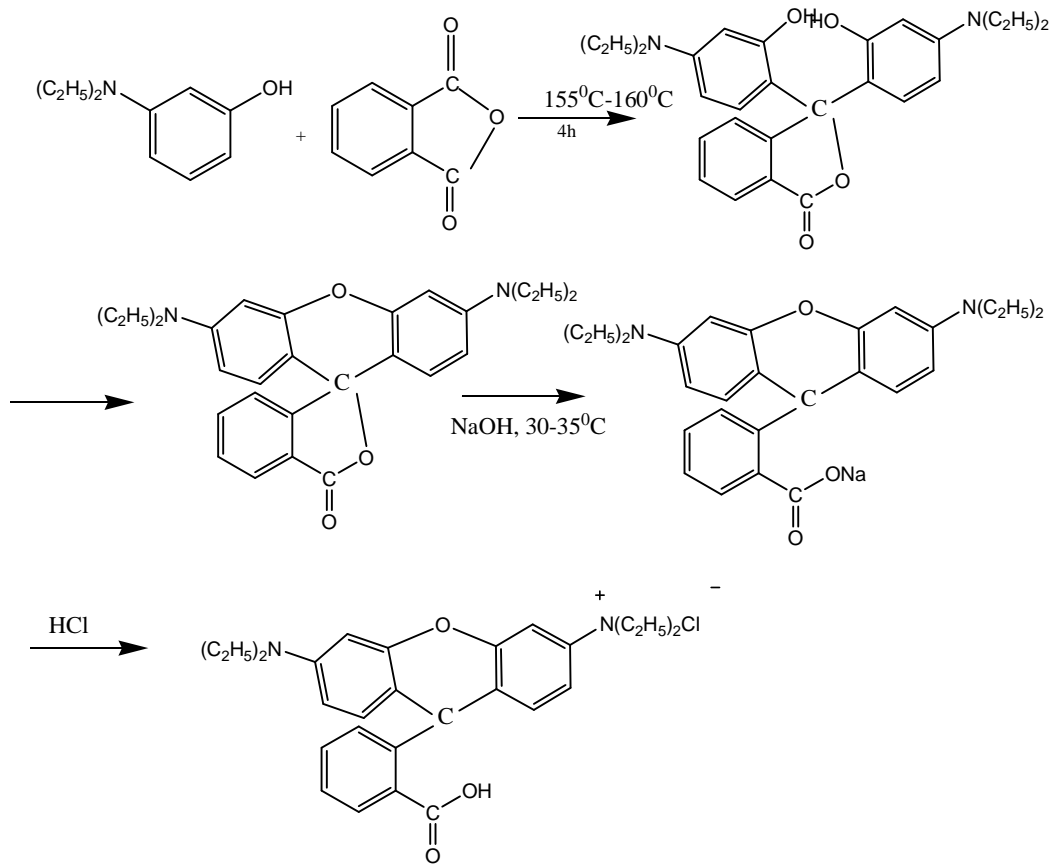
- Phương pháp benzaldehyt: Phản ứng ngưng tụ benzaldehyt với amin thơm bậc hai hoặc bậc ba (có các chất hút nước như  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$ , axit oxalic khan);

- Phương pháp điều chế dựa trên cơ sở là tạo ra trong phân tử phẩm màu những nhóm axit (sunfonic, cacbonyl) ít nhất phải có từ hai nhóm này vì trong đó một nhóm phải làm nhiệm vụ trung hòa nhóm amin mang điện tích dương còn những nhóm khác tạo tính axit cho phẩm màu. Phương pháp điều chế đơn giản nhất là sunfo hóa các phẩm màu bazơ tương ứng:



Tuy nhiên phương pháp sunfo hóa trực tiếp này bị hạn chế đối với một số loại phẩm màu nên phải tiến hành điều chế chúng từ các hợp chất amin đã có chứa sẵn nhóm sunfonic rồi mới ngưng tụ với benzaldehyt.

Nhóm phẩm màu xanten được điều chế bằng phương pháp ngưng tụ anhidrit phtalic với các hợp chất amin thơm.



Đây là phẩm màu bazơ màu đỏ có ánh phát quang, nhuộm được cho len, tơ tằm trong môi trường trung tính, nhuộm vải long có cầm màu bằng tannin. Độ bền màu không cao, có thể sử dụng nhuộm da, xà phòng, và các loại sơn (dung môi là cồn).

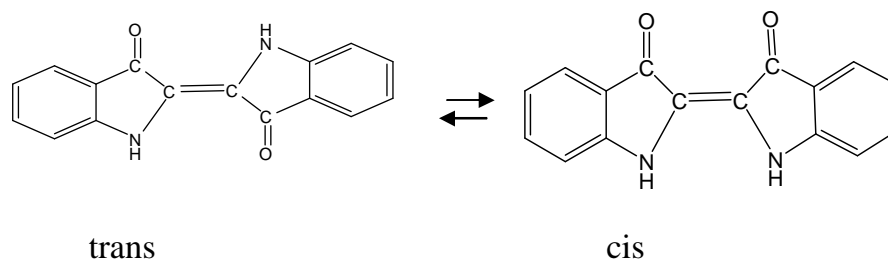
Nếu đưa nhóm sunfonic vào phân tử phẩm màu rodamin sẽ thu được phẩm màu axit cho len màu đỏ đẹp.

Nếu thay các nhóm ankyl bằng các nhóm aryl thì màu của phẩm màu sẽ lâu hơn.

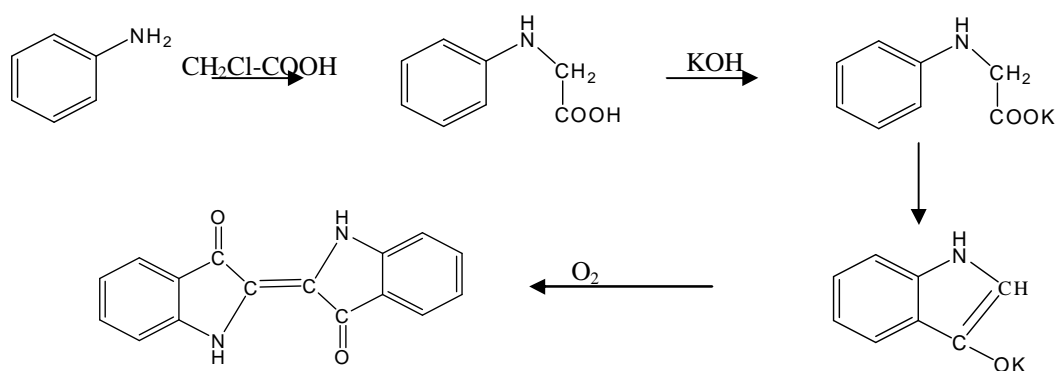


### 5.5 Tổng hợp phẩm màu indigoit

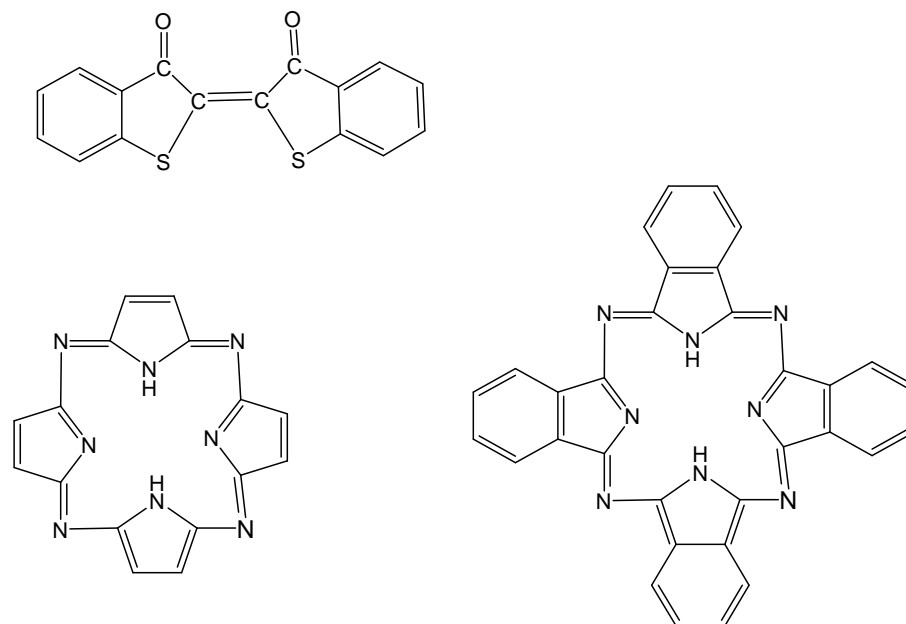
Indigo: xanh chàm:



### Tổng hợp



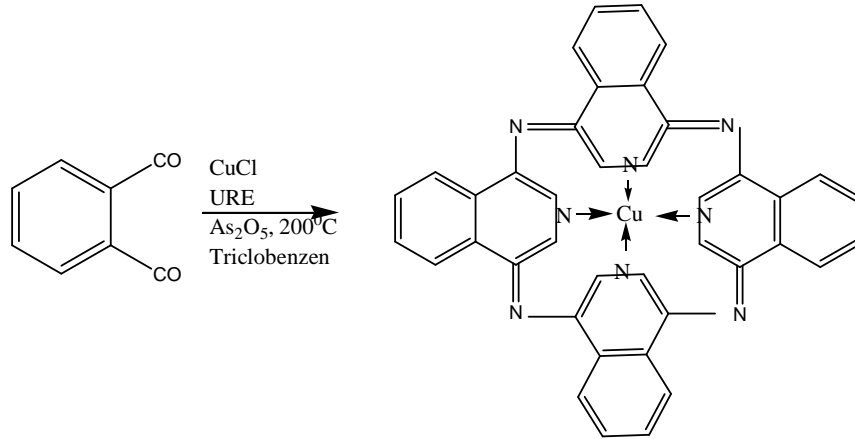
### Thioindigo



## 5.6. Tổng hợp phẩm màu phtaloxianin

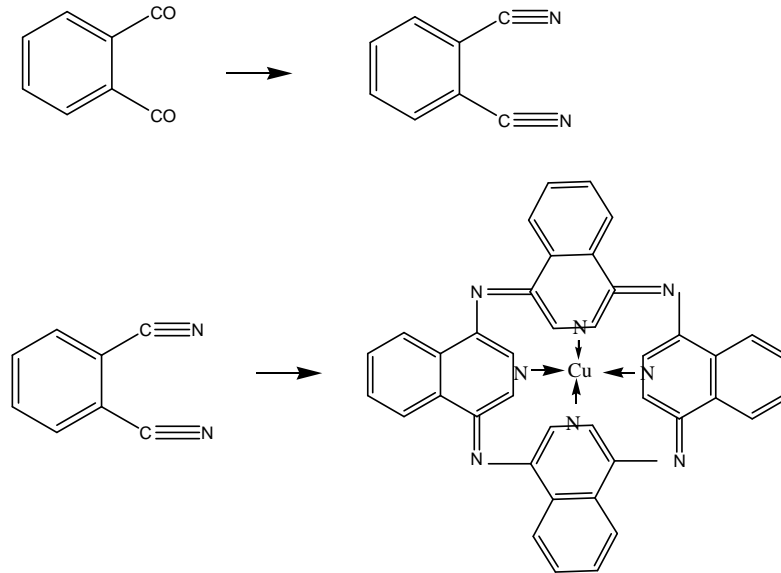
### 5.6.1. Tổng hợp pigment

Loại phẩm màu phtaloxianin quan trọng là bột màu thái thanh lam. Phương pháp đơn giản nhất là đi từ anhidric phtalic, ure và đồng clorua với tỷ lệ tương ứng 4:14:1. Phản ứng được thực hiện trong môi trường triclobenzen và có  $As_2O_5$  làm xúc tác ở  $200^{\circ}C$  trong vài giờ.



Các tinh thể phẩm màu lúc đầu kết tinh ở dạng  $\beta$  có khả năng nhuộm màu kém nên phải chuyển chúng về dạng  $\alpha$  bằng cách kết tinh lại trong axit sunfuric đậm đặc. Quá trình thực hiện sau khi vừa kết thúc phản ứng như sau: Khối phản ứng được pha loãng và làm lạnh đến nhiệt độ  $100^{\circ}C$  rồi đổ vào axit sunfuric đậm đặc. Sau đó tách phẩm màu, làm lạnh đến  $10^{\circ}C$  rồi lại tiếp tục cho lượng axit khác cùng với 1 lượng dầu thông, sau đó đổ cả khối dung dịch trên vào nước ở  $90^{\circ}C$ . Cuối cùng phẩm màu được tách ra ở dạng phân tán cao, gạn lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước sôi, nước nóng, lọc và sấy khô.

Phương pháp tổng hợp có thể đơn giản hơn nếu sử dụng phtalonitryl. Phtalonitryl được điều chế bằng cách thổi khí  $NH_3$  vào anhidric phtalic nung chảy ( $340^{\circ}C$ ):



Bột màu xanh không tan trong nước, trong rượu, trong dầu và các dung môi hữu cơ khác, có độ bền ánh sáng rất cao, bền nhiệt, bền axit và kiềm, không bị phân hủy ở 500<sup>0</sup>C, không bị phân hủy bởi kiềm nung chảy hay axit sôi. Nó được sử dụng nhiều trong ấn loát, sơn phủ máy móc và nhiều lĩnh vực công nghiệp khác. Bột màu xanh lục được điều chế bằng cách clo hóa bột màu xanh.

Tác nhân clo hóa là muối nhôm clorua và natri clorua nóng chảy (ở 180-190<sup>0</sup>C trong 20h). Sau phản ứng, đổ khối nóng chảy vào nước có chứa axit HCl, khuấy trộn rồi lọc rửa phẩm màu và sấy khô. Cũng có thể tiến hành kết tinh lại trong axit sunfuric đậm đặc như loại bột màu thái xanh lam.

### 5.6.2. Tổng hợp loại phẩm màu tan trong nước

Khi tiến hành sunfo hóa phtaloxianin – đồng bằng oleum 25% ở 60<sup>0</sup>C sẽ tạo nên phẩm màu hòa tan trong nước [Cu-F(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>] (F là gốc phtaloxianin). Phẩm màu này có ái lực với xenlulo nên là loại phẩm màu trực tiếp. Có thể nhuộm cho vải bông, lụa tơ tằm, visco, vải pha len cho màu xanh cẩm thạch.

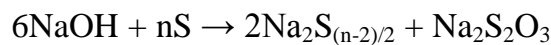
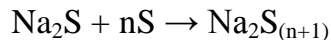
Nếu tác dụng lên phức phtaloxianin – đồng tác nhân axit closunfonic ở 130-135<sup>0</sup>C sẽ tạo ra Cu-F(SO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>). Sau đó gia công với NH<sub>3</sub> sẽ thu được sản phẩm [Cu-F(SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)] là phẩm màu trực tiếp có màu xanh tươi thuần sắc và độ bền màu với ánh sáng cao.

### 5.7. Tổng hợp phẩm màu lưu huỳnh

Trong các loại phẩm màu hữu cơ thì phẩm màu lưu huỳnh có giá thành rẻ nhất vì công nghệ tổng hợp chúng rất đơn giản mà nguyên liệu lại rẻ, dễ kiếm. Phương pháp chung nhất là các hợp chất hữu cơ tác dụng với S hoặc natri polysulfua để chế tạo ra các phân tử phẩm màu có chứa nhiều nguyên tố S. Tùy thuộc vào tác nhân phản ứng mà có thể tiến hành tổng hợp theo các phương pháp cụ thể sau:

#### 5.7.1. Phương pháp nấu:

Phương pháp này được sử dụng để tổng hợp phẩm màu đen, màu xanh lam, màu lục. Phản ứng thực hiện trong môi trường nước hoặc rượu với tác nhân là natri polysulfua. Trong thực tế, người ta hoà tan S vào dung dịch natri polysulfua hoặc dung dịch xút để tạo thành natri polysulfua theo các phản ứng sau:



Quá trình phản ứng thực hiện ở 100-150<sup>0</sup>C trong 1-48h. Kết thúc phản ứng cho thêm Na<sub>2</sub>S để hoà tan hết phẩm màu. Sau đó lọc bỏ cặn rồi đun nóng dung dịch và oxy hoá để tách phẩm màu ở dạng bột không tan.

#### 5.7.2. Phương pháp nung:

Phương pháp này được sử dụng để tổng hợp các phẩm màu lưu huỳnh màu nâu, màu vàng, màu da cam. Các hợp chất hữu cơ thơm được trộn với S và đốt nóng trong một thời gian nhất định. Sau đó khối phản ứng được đưa vào thiết bị nung và gia công ở 200-300<sup>0</sup>C trong 10-15h. Kết thúc phản ứng, dung dịch của hỗn hợp Na<sub>2</sub>S+NaOH để hoà tan phẩm màu trong khối phản ứng. Sau đó lọc bỏ cặn rồi axit hoá dung dịch lọc để kết tủa phẩm màu. Phẩm màu S được sấy khô ở 60-70<sup>0</sup>C.

### 5.8. Hoàn tất sản phẩm màu

Sau mỗi quá trình tổng hợp phẩm màu là các quá trình hoá lý, cơ lý cần thiết nhằm hoàn tất sản phẩm phẩm màu. Chất lượng màu sắc và các tính chất sử dụng của phẩm màu không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học phân tử phẩm màu mà

còn phụ thuộc trạng thái của phẩm màu. Trạng thái này lại phụ thuộc vào rất nhiều các quá trình tách lọc, sấy khô và nghiền nhỏ phẩm màu.

#### 5.8.1. Tách lọc và làm sạch phẩm màu:

Kết thúc quá trình tổng hợp, phẩm màu thường tồn tại trong dung dịch hoặc ở trạng thái huyền phù. Trong mọi trường hợp, phẩm màu có chứa các tạp chất vô cơ hoặc hữu cơ nên cần phải loại bỏ bằng cách tách, rửa. Sau đó cần phải kết tủa phẩm màu bằng cách hoá muối hoặc axit hoá dung dịch. Nếu kết tủa phẩm màu bằng phương pháp hoá muối thì khi lọc phải dùng dung dịch muối để rửa sạch phẩm màu, còn kết tủa phẩm màu bằng phương pháp axit hoá thì phải dùng dung dịch axit để rửa phẩm màu. Cần lưu ý là nồng độ dung dịch muối hoặc dung dịch axit cần phải đảm bảo sao cho ít để lại tạp chất vô cơ trong phẩm màu. Ngoài ra các điều kiện tách lọc phẩm màu từ dung dịch phản ứng (nhiệt độ, pH, nồng độ dung dịch, bản chất và lượng chất điện ly cùng hàng loạt các tác nhân khác) cũng có ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng hoà tan của phẩm màu. Để nâng cao một số tính chất sử dụng của phẩm màu đôi khi người ta còn cho vào quá trình lọc các chất hoạt động bề mặt như chất phân tán, chất ngấm,...

#### 5.8.2. Sấy phẩm màu

Giai đoạn sấy phẩm màu không những ảnh hưởng đến các tính chất hoá lý của phẩm màu mà nó còn có thể làm thay đổi cả cấu tạo hoá học của phẩm màu. Để chọn chế độ sấy sao cho phù hợp cần phải xem xét cấu tạo của từng loại phẩm màu. Những phẩm màu nitro, nitroso, azo, lưu hoá, triarylmethan,... sẽ bị thay đổi hoá học khi sấy. Trong khi đó phẩm màu antraquinon lại rất bền nhiệt, có thể sấy ở nhiệt độ cao thậm chí có mặt cả kiềm hoặc axit. Một số phẩm màu lại có thể bốc cháy hoặc gây nổ nên hết sức thận trọng khi chọn phương pháp sấy. Có thể sử dụng các phương pháp sấy khác nhau như: sấy chân không, sấy trong dòng khí trơ, ...

Trong quá trình sấy cũng có thể cho thêm các chất độn, chất hoạt động bề mặt, chất ổn định,.. nhằm giữ cho phẩm màu không bị phân hủy khi sấy hoặc không bị dehydro hóa hay keo tụ các phẩm màu. Chế độ sấy nhuộm còn ảnh

hưởng đến điều kiện chuẩn bị dung dịch máng nhuộm trong quá trình sử dụng sau này. Trong một số trường hợp sấy khô phẩm màu còn là một phương pháp tạo ra cho chúng những tính chất mới.

Quá trình sấy khô phẩm màu chiếm một tỷ lệ thời gian và chi phí năng lượng khá lớn, hơn cả chi phí cho cả quá trình tổng hợp phẩm màu.

### 5.8.3. Nghiên mịn phẩm màu

Độ nhỏ hay độ mịn của phẩm màu có ảnh hưởng nhiều đến sự hòa tan của phẩm màu, đến tốc độ bắt màu,...Độ mịn của phẩm màu phụ thuộc vào thiết bị nghiền và chất phụ gia khác được cho vào trong quá trình nghiền. Đặc biệt cần lưu ý là khi nghiền phải tránh làm nóng các hạt phẩm màu vì có thể không đảm bảo chất lượng phẩm màu.

### 5.8.4. Hiệu chỉnh phẩm màu về mẫu chuẩn

Để có được một loại phẩm màu ổn định với các tính chất màu sắc xác định như: khả năng nhuộm, ánh màu,...cần phải điều chỉnh nồng độ, ánh màu của lô phẩm màu về đúng chỉ tiêu của mẫu chuẩn.

Việc xác định nồng độ phẩm màu được tiến hành bằng cách nhuộm so sánh với mẫu chuẩn rồi so sánh chứ không phải xác định hàm lượng của chất màu thuần khiết có trong phẩm màu thành phần. Nồng độ mẫu chuẩn được coi là 100%, những mẫu xác định có thể là 150%, 200%, không thể chấp nhận phẩm màu có nồng độ nhỏ hơn 100%.

Để điều chỉnh phẩm màu về đúng mẫu, người ta thường trộn các phẩm màu lẫn nhau (có thể chúng có nồng độ khác nhau, ánh màu khác nhau). Sau đó bổ sung thêm các chất phụ gia (muối, dextrin) hoặc các chất khác để pha loãng màu, phối màu,...Tuy nhiên cần lưu ý sự ảnh hưởng của chất phụ gia đến tính chất của phẩm màu. Ví dụ, thêm muối natri clorua hay natri sunfat vào phẩm màu axit sẽ làm chậm quá trình nhuộm, trong khi đó thêm các muối trên vào phẩm màu trực tiếp thì lại làm tăng nhanh quá trình nhuộm. Thêm muối natri tiosunfat vào phẩm màu lưu hóa sẽ làm tăng tính chất nhuộm màu và sự ổn định của dung dịch phẩm màu. Sau khi phối trộn các chất phụ gia thì việc lựa chọn trạng thái thuốc nhuộm

cũng vô cùng cần thiết, đặc biệt đối với những phẩm màu không hòa tan trong nước. Hai trạng thái cơ bản nhất của các phẩm màu chuyên dụng là bột thô và bột nhão. Bột thô thuận lợi cho vận chuyển và bảo quản, còn bột nhão thuận tiện cho việc sử dụng, không cần sấy vừa tiết kiệm năng lượng vừa không làm ảnh hưởng xấu đến các tính chất của phẩm màu. Dạng phẩm màu bột nhão thường gặp ở các loại phẩm màu hoàn nguyên không tan, phẩm màu phân tán và pigment dung cho in hoa. Trong thành phần của những bột màu dạng nhão thường chứa màu với hàm lượng thấp, chủ yếu là dung môi, các chất giữ ẩm (glyxerin, polyetylen, polyetylglycol, glyxerogen, hexantriol,...). Các chất chống thối, chống mốc (axit salixilic, triclophenol,...), các chất xúc tác, các chất phân tán và chất hoạt động bề mặt khác nhằm làm tăng tính chất sử dụng của phẩm màu.

Tất cả những chất phụ gia cùng với phẩm màu phải được trộn kỹ rồi tiến hành trên máy sao cho bột nhão phải trở thành dạng đồng nhất tuyệt đối; khi cần, có thể phải tiến hành lọc qua sang nhỏ.

Yêu cầu của phẩm màu bột nhão là phải ổn định trong quá trình bảo quản, không bị khô, không bị vón cục, không bị phân lớp, không bị đông đặc ở nhiệt độ thấp.

Dạng phẩm màu bột thô hay mịn thường có nhược điểm là dễ bốc bụi nên cần phải cho thêm chất phụ gia để hạn chế hiện tượng đó (các chất phụ gia có thể sử dụng là silicon hoặc các loại dầu khoáng với tỷ lệ 1-2%). Ngoài 2 trạng thái trên, ngày nay còn có thêm phẩm màu tồn tại ở dạng lỏng. Loại này thuận tiện cho việc định lượng và pha loãng khi sử dụng, dễ nhuộm đều màu.

## CHƯƠNG 6. ỨNG DỤNG PHẨM MÀU TỔNG HỢP

### 6.1. Ý nghĩa màu sắc đối với công nghiệp và đời sống

- Màu sắc dùng để làm đẹp: Trang điểm, trang trí, trang sức,...
- Màu sắc mang tính thương mại.
- Màu sắc mang tính văn hóa rất cao, mang đậm truyền thống dân tộc.
- Màu sắc mang tính tâm lý, tâm linh.
- Màu sắc có tính khoa học.

### 6.2. Ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm

Trong các nhu cầu về màu sắc của đời sống xã hội có nhu cầu nhuộm thực phẩm (thức ăn và đồ uống), nhuộm dược phẩm (thuốc uống và bôi ngoài da) và mỹ phẩm (son, phấn,...). Có màu sắc đẹp và phù hợp với sản phẩm kể trên sẽ tăng tính hấp dẫn, dễ tiêu thụ và tăng giá trị sử dụng. Song các loại phẩm màu và chất màu dùng vào mục đích này có yêu cầu chung là phải không độc với cơ thể hoặc độ độc không đáng kể, không để lại các di chứng về y học, đây là tiêu chuẩn hàng đầu.

Ở những nước công nghiệp phát triển, người ta đã ban hành các luật về sử dụng phẩm màu cho thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm. Ví dụ như ở Mỹ từ năm 1906 đã có quy định rằng chỉ những loại phẩm màu nào không độc mới được dùng vào các mục đích nói trên. Sau đó luật này đã liên tục được bổ sung vào các năm 1916, 1929, 1939 và đến năm 1960-1964 thì coi như tương đối hoàn chỉnh, trong đó có những điều qui định cụ thể như sau:

- Tất cả phẩm màu (thiên nhiên và tổng hợp) trước khi đưa vào thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm đều phải làm sạch tạp chất và được kiểm nghiệm chặt chẽ.

- Sau khi nhuộm cần phải kiểm tra lại độ an toàn của phẩm màu đã đưa vào các sản phẩm kể trên.

Như vậy rõ ràng là không thể tùy tiện sử dụng phẩm màu hay bột màu (pigment) loại kỹ thuật để nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm vì các chế phẩm này có thể độc đối với cơ thể, chứa nhiều phụ gia và tạp chất. Sử



dụng không đúng phẩm màu và bột màu vào các mục đích kể trên sẽ gây nguy hại về sức khỏe trước mắt cũng như lâu dài cho người sử dụng.

Phẩm màu dùng nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm được chia làm các loại sau đây:

- Loại không cần kiểm nghiệm: Loại này chủ yếu là các chất màu thiên nhiên chiết suất hay chế tạo được từ một số loại khoáng vật, động vật và thực vật có màu. Do kinh nghiệm sử dụng lưu truyền từ nhiều thế hệ đã được thừa nhận là chúng không độc, không cần kiểm nghiệm. Nhược điểm của chúng là ít màu và màu không đẹp;

- Loại cần phải kiểm nghiệm và cho phép sử dụng: Loại này gồm các phẩm màu hữu cơ đã được làm sạch tạp chất hoặc kết tủa với muối kim loại để chuyển về dạng không tan, được các cơ sở y tế xác nhận là không độc hoặc không chứa các nguyên tố gây độc cho cơ thể. Tùy theo phạm vi sử dụng (uống, ăn, bôi ngoài da) người ta lại chia làm 3 nhóm:

- a. Phẩm màu dùng cho thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm
- b. Phẩm màu chỉ dùng cho dược phẩm và mỹ phẩm
- c. Phẩm màu dùng cho dược phẩm và mỹ phẩm để bôi ngoài da

Theo cấu tạo hóa học phẩm màu hữu cơ dùng vào mục đích này cũng chia ra làm các nhóm sau đây:

- Phẩm màu azo tiêu biểu là màu vàng No6 dùng cho nhóm a
- Phẩm màu pirazon tiêu biểu là màu vàng No5 dùng cho nhóm a
- Phẩm màu triphenylmetan tiêu biểu là màu lam No1 dùng cho nhóm a
- Phẩm màu indigoit tiêu biểu là màu lam No2 dùng cho nhóm a
- Phẩm màu antraquinon tiêu biểu là màu lục No5 dùng cho nhóm b
- Phẩm màu xanten tiêu biểu là màu da cam No5 dùng cho nhóm b
- Phẩm màu quinolin tiêu biểu là màu vàng No10 dùng cho nhóm b

Tùy theo loại nhóm thế có trong phân tử mà độ hòa tan phẩm màu sẽ dao động trong khoảng từ rất tốt đến không tan. Tăng số nhóm  $\text{SO}_3\text{H}$  hay  $\text{COOH}$  sẽ tăng độ hòa tan của phẩm màu trong nước. Khi đưa vào phân tử

phẩm màu các nguyên tử hay nhóm thế như: Cl, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> sẽ là tăng độ hòa tan của phẩm màu trong dung môi hữu cơ. Các muối của phẩm màu với kim loại kiềm thổ không hòa tan cả trong nước và dung môi hữu cơ.

### 6.3. Ứng dụng trong một số ngành công nghiệp khác

#### 6.3.1. Nhuộm lông thú

Lông thú thường được nhuộm ở dạng các tấm da nguyên lông, đây là loại nguyên liệu quý đắt, có thành phần hoá học và cấu tạo giống như keralin len nên việc nhuộm chúng cũng dùng các loại phẩm màu len. Lông thú thường có các màu thiên nhiên không đẹp, kém bền màu, không tươi và không đồng đều trên toàn tấm, nhờ quá trình nhuộm mà người ta có được những tấm lông bền màu, màu tươi theo sở thích của người tiêu dùng, tăng vẻ đẹp bên ngoài, tăng giá trị sản phẩm. Quá trình nhuộm lông thú dù bằng loại phẩm màu nào cũng phải bảo đảm không ảnh hưởng đến độ bền của lông và da nên thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp (30-35<sup>0</sup>C) và không vượt quá 55-60<sup>0</sup>C trong môi trường trung tính, axit yếu hoặc kiềm yếu. Việc nhuộm tóc cũng có yêu cầu tương tự như vậy. Trước khi nhuộm lông thú cần qua các bước xử lý như sau:

- Giặt sạch mỡ và chất béo bằng dung dịch chất hoạt động bề mặt và Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Tẩy sạch màu thiên nhiên bằng tác nhân khử hoặc oxy hóa
- Clo hóa để lông mềm mại và tăng khả năng hấp thụ phẩm màu.
- Xử lý với dung dịch muối kim loại nặng (tùy loại phẩm màu) để tạo thành phức không tan với phẩm màu trên lông.

Để nhuộm lông thú có thể dùng phẩm màu trực tiếp, phẩm màu axit (loại lông thường và loại axit crom), phẩm màu hoạt tính và phẩm màu oxy hóa. Dưới đây là nguyên tắc sử dụng các loại phẩm màu này:

#### a. Dùng phẩm màu trực tiếp

Phẩm màu trực tiếp ít được sử dụng để nhuộm lông thú do chúng có phân tử lớn, khó khuếch tán sâu vào trong lõi lông. Những năm gần đây, người ta có sử dụng một số phẩm màu trực tiếp có độ bền màu cao với ánh

sáng và dùng các chất tăng cường quá trình nhuộm đặc hiệu để gây trương nở lông và dẫn phẩm màu vào sâu lõi lông như: trietanolamin, propylen cacbonat, syntamin DT – 18, syntanol DC – 10,...

Khi nhuộm loại vật liệu này cần phải chọn những phẩm màu trực tiếp có chỉ dẫn dùng riêng cho lông thú. Quá trình nhuộm được thực hiện trong môi trường axit yếu ở nhiệt độ 50 – 55°C. Để nhuộm các màu đen có thể xử lý lông với dung dịch nhôm etylendiamin tetraacetat trước và sau đó nhuộm bằng phẩm màu trực tiếp màu đen.

#### b. Dùng phẩm màu axit (loại thông thường)

Cơ chế gắn màu của phẩm màu axit vào lông thú tương tự như khi nó gắn màu vào len và tơ tằm (bằng liên kết ion), nhưng quy trình nhuộm thì có một số điểm khác. Đó là trong quá trình nhuộm không được tăng nhiệt độ quá 60°C để bảo vệ chất lượng của phần da. Để cho phẩm màu dễ khuếch tán vào xơ, trước khi nhuộm lông thường được clo hóa. Lông đã qua clo hóa dễ bắt màu bằng phẩm màu axit hơn, màu bền và đẹp hơn, có thể nhuộm ở nhiệt độ 40 – 60°C. Quá trình nhuộm được thực hiện trong môi trường axit yếu (axit acetic, axit formic) với pH không dưới 4,5.

#### c. Dùng phẩm màu axit crom và axit chứa kim loại

Phẩm màu axit crom do có độ bền màu cao nên được sử dụng nhiều để nhuộm lông thú các gam màu nâu, be hồng và màu đen. Quá trình nhuộm được thực hiện theo phương pháp nhuộm trước, crom hóa sau hoặc nhuộm và crom hóa đồng thời trong môi trường axit yếu.

Phẩm màu axit chứa kim loại 1:1 và 1:2 được dùng để nhuộm lông thú nhiều hơn so với loại phẩm màu axit crom, quá trình nhuộm được thực hiện trong môi trường trung tính hoặc axit yếu.

#### d. Dùng phẩm màu hoạt tính

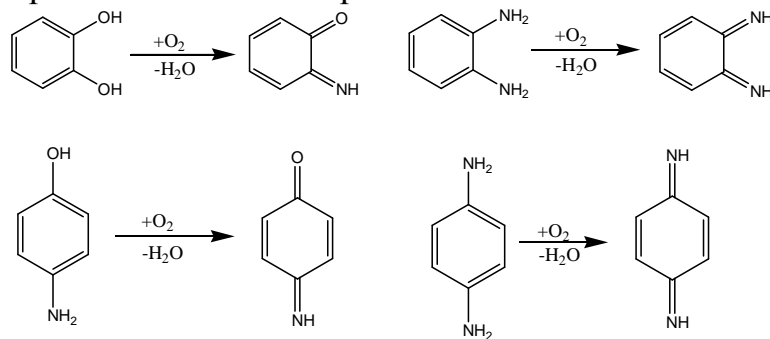
Để nhuộm những tấm da lông đạt độ bền màu cao với giặt, ánh sáng và có độ tươi màu cao, người ta cũng dùng phẩm màu hoạt tính loại có chỉ

dẫn dùng cho len. Quá trình nhuộm được thực hiện trong môi trường axit với pH =4,5 và ở nhiệt độ 40<sup>0</sup>C.

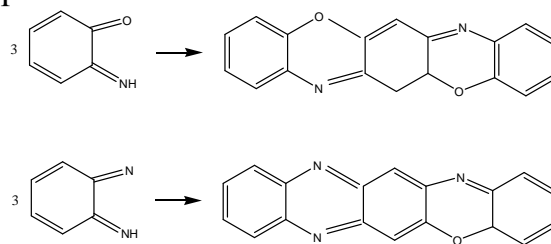
e. Dùng phẩm màu oxy hóa

Loại phẩm màu này chưa có màu hoàn chỉnh, chúng là những hợp chất thơm không màu hoặc có màu nhạt, có thể xem như chúng còn là phẩm vật trung gian. Việc tổng hợp thành màu mong muốn được thực hiện ngay trên tấm lông hoặc trên tóc nhờ quá trình oxy hóa nên có tên gọi là phẩm màu oxy hóa và được sản xuất với các tên thương phẩm: ursol, furol, vufurol,...

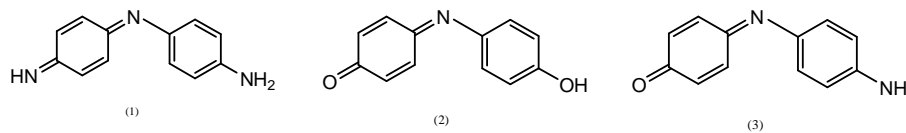
Các hợp chất thơm được dùng nhiều để nhuộm lông thú và nhuộm tóc là p-fenyldiamin (nhuộm màu đen), 2,4-ddiaminootooluen (nhuộm màu nâu), 4-nitro-1,2-fenyldiamin và các hợp chất tương tự. Đặc điểm chung của các hợp chất này là dễ bị oxy hóa để tạo thành hợp chất có cấu tạo quinoit, khi bị oxy hóa mạnh hơn bằng hydropeoxit thì chuyển thành hợp chất có màu. Ví dụ khi oxy hóa o,p-fenyl diamin và o,p-amino fenol thì ở giai đoạn đầu sẽ tạo thành quinonmonoimin và quinon điiimin theo sơ đồ sau:



Quinonmoniiimin và quinonđiimin là những hợp chất không bền có khả năng phản ứng cao, dễ tự trùng hợp để tạo thành phẩm màu thuộc nhóm azin, có dạng tổng quát như sau:



Khi oxy hóa đồng thời các amin thơm với các amin thơm chứa nhóm fenol thì xảy ra quá trình đa tụ và phẩm màu sẽ được tạo thành, gắn chặt vào vật liệu. Các amin thơm thường dùng là indamin (1), indofenol (2) và indoanalin (3), chúng đều thuộc về loại hợp chất quioinmin có công thức sau:



Quá trình tạo thành phẩm màu từ indofenol và indoanilin thường xảy ra ở nhiệt độ thấp (35-38<sup>0</sup>C) trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu. Như vậy quá trình nhuộm lông thú và tóc cũng là quá trình tổng hợp phẩm màu này chưa xác định được chính xác, song đặc điểm chung của chúng là chứa đa vòng, không hòa tan trong nước, bền với nhiều tác dụng hóa lý, có các gam màu từ vàng đến nâu, ghi và đen.

Độ bền màu của phẩm màu oxy hóa trên tóc và lông thú sẽ tăng lên rất nhiều khi cầm màu bằng muối kim loại nặng để tạo thành phức không tan bền vững. Để đạt được yêu cầu này, trước khi nhuộm các tấm lông hoặc tóc được xử lý bằng muối kim loại (đồng, crom hoặc sắt) sau đó mới nhuộm. Khi dùng các muối kim loại khác nhau sẽ nhận được màu khác nhau. Việc nhuộm có thể thực hiện bằng cách nhúng tấm da lông vào dung dịch nhuộm hoặc bằng cách bôi phết dung dịch nhuộm chỉ vào phần lông hay tóc hoặc dùng biện pháp in lưới, in phun. Tất cả đều thực hiện ở nhiệt độ thấp trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu.

### 6.3.2. Nhuộm da

Nhuộm là một khâu quan trọng trong quá trình thuộc da. Da có thể nhuộm bằng các thuốc nhuộm hòa tan trong nước hoặc bằng cách phủ màu. Khi nhuộm bằng các phẩm màu hòa tan trong nước thường được tiến hành trong các thiết bị thùng quay. Lớp phẩm màu sử dụng tùy thuộc vào: loại da, yêu cầu màu sắc của sản phẩm và công nghệ thuộc. Ví dụ, da thuộc bằng

thuốc nhuộm crom thì nên dùng phẩm màu trực tiếp và nhuộm sau khi thuộc.

Bản chất thiên nhiên của mối liên kết giữa collagen da với phẩm màu có ảnh hưởng quyết định đến độ bền màu của sản phẩm, ngoài ra sự tương tác của phẩm màu với chất thuộc cũng là yếu tố quan trọng phải kể đến. Trong quá trình nhuộm da, phẩm màu cũng khuếch tán từ mặt ngoài, qua các mao quản vào sâu trong thân da và thực hiện liên kết với thành mao quản của các sợi collagen. Do kích thước các mao quản của da lớn hơn xơ dệt (mao quản của da ở trạng thái khô là 100nm, ở trạng thái ướt là 140-160 nm, kích thước phân tử phẩm màu trực tiếp là 60nm) nên phẩm màu dễ khuếch tán vào da hơn vào xơ dệt. Để bảo đảm cho phẩm màu liên kết tốt với da, trước khi nhuộm da cần được trung hòa để giảm độ axit còn lại trong quá trình chuẩn bị. Tùy thuộc vào loại phẩm màu được dùng, trị số pH còn lại của da đã thuộc crom mà chọn trị số pH của máng nhuộm cho thích hợp. Trị số tối ưu của máng nhuộm như sau:

Tên phẩm màu	pH còn lại trên da	pH của máng nhuộm
Trực tiếp	5-5,5	6-6,5
Axit	4,5-5	4,5-5
Axit chứa kim loại 1:1	4-4,5	4,5-5
Axit chứa kim loại 1:2	5-5,5	4,5-5

Khi nhuộm da, lượng phẩm màu tiêu thụ chiếm 1,5-4% so với khối lượng da khô, riêng màu đen lên đến 7%.

#### a. Dùng phẩm màu trực tiếp

Ngoài những phẩm màu trực tiếp có chỉ định riêng cho da, có thể dùng một số thuốc nhuộm trực tiếp dùng cho sợi để nhuộm cho da. Yêu cầu của phẩm màu trực tiếp dùng vào mục đích này là phải bền với nước, bền với ánh sáng và dầu mỡ. Có thể nhuộm da trực tiếp theo hai phương pháp: khô và ướt. Khi nhuộm khô, phẩm màu dạng bột được phun vào các tấm da khô đang quay trong thùng nhuộm, xử lý 20 phút không gia nhiệt, sau đó

thêm 20-30% nước (so với da) và nhuộm ở 60<sup>0</sup>C, trong 30 phút đến 1h. Cuối quá trình nhuộm có thể thêm axit formic vào dung dịch nhuộm cho phẩm màu bắt sâu vào da hơn. Theo phương pháp ướt, phẩm màu khô được phun vào da ướt trong thùng quay. Nước sẽ từ da thoát ra hòa tan phẩm màu để thấm vào da.

Do có phân tử lớn nên đa số phẩm màu trực tiếp chỉ nhuộm lớp ngoài của da. Để nhận được màu nâu, người ta thường phối trộn phẩm màu trực tiếp với phẩm màu axit.

#### b. Dùng phẩm màu axit

Các loại phẩm màu axit đều được dùng để nhuộm da, ngoài những màu có chỉ định riêng cho da có thể dùng những màu dùng cho hang dệt nhưng không phải lựa chọn điều kiện tối ưu để đạt hiệu quả màu cao nhất. Khi nhuộm bằng hỗn hợp phẩm màu axit và phẩm màu trực tiếp nên đưa phẩm màu axit vào máng trước, chỉ khi phẩm màu axit bắt màu hết mới đưa phẩm màu trực tiếp vào máng nhuộm.

Khi dùng phẩm màu axit crom để nhuộm da đã thuộc crom thì không cần phải crom hóa bằng muối crom nữa, màu nhận được có độ bền rất cao vì phẩm màu tạo phức đồng thời với crom và collagen của da.

Phẩm màu axit chứa kim loại 1:1 và 1:2 cũng được sử dụng khá phổ biến để nhuộm da, chúng có ái lực với da đã thuộc crom, da đã thuộc tannin và da đã thuộc bằng thuốc thuộc hỗn hợp. Da nhuộm bằng phẩm màu chứa kim loại 1:1 và 1:2 có độ bền màu cao với ánh sáng, gia công ướt và ma sát. Công nghệ nhuộm da bằng phẩm màu chứa kim loại 1:2 rất đơn giản vì nhuộm trong môi trường trung tính và axit yếu, còn dùng phẩm màu chứa kim loại 1:1 thì khó đều màu hơn, cần chọn trị số pH cho thích hợp.

#### c. Dùng phẩm màu hoạt tính

Các loại phẩm màu hoạt tính dùng để nhuộm xơ xenlulo và polyamit cũng được sử dụng để nhuộm da. Do phẩm màu có liên kết hóa trị với collagen da nên màu có độ bền cao với gia công ướt, ma sát, ánh sáng và có

tác động mặt ngoài khác nữa. Quá trình nhuộm da bằng phẩm màu hoạt tính cũng chia ra làm 2 giai đoạn. Trong giai đoạn đầu da được nhuộm ở 60<sup>0</sup>C với pH =4,5-5 trong 60 phút, ở giai đoạn này phẩm màu liên kết hóa học với da.

Ý nghĩa của việc sử dụng phẩm màu hoạt tính để nhuộm da ngày càng tăng lên vì các loại da dùng để may quần áo, găng, mũ,... cần phải có độ bền màu cao mới làm sạch hóa học (giặt bằng dung môi hữu cơ). Màu của da không chỉ phải bền ở mặt ngoài mà cả mặt thịt (mặt trong) nữa, có như vậy nó mới không phai sang quần áo lặt lót bên trong.

#### d. Dùng phẩm màu bazơ

Phẩm màu bazơ bắt màu vào collagen da tương tự như khi nó bắt màu vào keratin len, nhưng để đạt được độ bền màu cao với xử lý ướt, ánh sáng và các chỉ tiêu khác phải tiến hành nhuộm sau khi đã xử lý da với tanin hoặc các hợp chất polyphenol để thực hiện yêu cầu cầm màu.

Trong thực tế ít khi người ta dùng riêng phẩm màu bazơ để nhuộm da mà thường dùng nó để nhuộm trắng sau khi đã nhuộm bằng phẩm màu axit hay phẩm màu trực tiếp để cho màu tươi hơn. Do phẩm màu bazơ sẽ tạo thành kết tủa với muối kim loại nặng, với phẩm màu axit và phẩm màu trực tiếp nên không thể tiến hành nhuộm đồng thời hỗn hợp các phẩm màu này trong cùng một máng mà phải chia thành các giai đoạn riêng

#### e) Dùng cách phủ màng màu

Khi nhuộm da bằng cách phủ màng màu, pigment được gắn lên mặt da bằng biện pháp cơ học nhờ một màng mỏng cao phân tử. Thành phần của một hỗn hợp màu bao phủ gồm:

- Chất màu thường là pigment vô cơ và hữu cơ (màu lục, lam, màu đỏ), pigment từ các phẩm màu axit, azo không tan:



- Chất tạo màng thường dùng các ester xenlulo (nitroxenlulo), casein, nhựa acrylic, nhựa từ mủ cao su. Yêu cầu chung của màng dùng cho mục đích này là dễ tan trong dung môi, bền cơ học, dẻo, co giãn, trong suốt.
- Dung môi thường dùng là amyl acetate, butyl acetate, xenluzonvo.
- Chất hóa dẻo (dầu thầu dầu, dibutyl ftalat)
- Các chất làm mềm, làm bóng, chống mốc.

Da đã làm sạch đầu tiên được phủ màu lót bằng cách dùng bàn chải mềm quét đều lên mặt da, hong cho khô trong không khí, cuối cùng phun lớp màu ngoài để đảm bảo độ đồng đều trên cả tấm da.

### 6.3.3. Nhuộm cao su

Để nhuộm cao su có thể dùng nhiều lớp phẩm màu không tan khác nhau, nhiều màu đỏ là muối bari và canxi của phẩm màu azo.

Những phẩm màu được sử dụng rộng rãi là:

- Pigment bocđo B là muối canxi của phẩm màu điều chế bằng cách kết hợp axit azurinic đã diazo hóa với 1- nasftylamin;
- Pigment da cam là muối bari của phẩm màu azo điều chế từ axit anilin sunfonic đã diazo hóa và  $\beta$ - naphtol
- Pigment xanh lam R được điều chế từ đianizidin đã diazo hóa và kết hợp với anizit của axit  $\beta$ - oxinaptoic

Ngoài pigment gốc azo người ta còn dùng các loại phẩm màu và pigment khác như: phẩm màu hoàn nguyên không tan kể cả dẫn xuất của indigo vì chúng có màu tươi và bền với điều kiện lưu hóa: phức của ftaloxianin với đồng và các kim loại khác. Phẩm màu và pigment dùng để nhuộm cao su được sản xuất ở dạng bột mịn, bột nhão hoặc dạng phân tán, chúng phải đạt các yêu cầu kỹ thuật dưới đây:

- Bền nhiệt đến 160°C, bền với tác dụng của hơi nước, không khí nóng, nước nóng, kiềm, lưu huỳnh, chất tăng tốc và chất hóa dẻo.

- Bền với tác dụng của ánh sáng.
- Không di chuyển giữa các lớp cao su và ra lớp ngoài.
- Không có tác dụng xúc tác quá trình lão hóa cao su

Cao su có thể được nhuộm trong khối hoặc nhuộm mặt ngoài. Khi nhuộm trong khối thì pigment được trộn và cán giữa các lớp cao su đồng thời với việc gia các phụ liệu khác. Lượng pigment lấy trong khoảng 1- 4 % so với khối lượng cao su. Khi nhuộm mặt ngoài, người ta thường dùng hỗn hợp pigment và chất tạo màng để quét, in hay phun, vẽ lên mặt sản phẩm cao su. Các hãng nước ngoài sản xuất pigment dùng cho công nghiệp cao su với các tên gọi thương phẩm như: vulca, vulca fast (CHLB Đức), vulcaphor (ICI), Irgaphor (Geigy).v.v..

#### 6.3.4. Nhuộm chất dẻo (nhựa hóa học)

Chất dẻo có nhiều loại và rất khác nhau về cấu tạo hóa học, chúng được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực sinh hoạt và trong kỹ thuật. những chất dẻo thường gặp là: polyetylen, polypropylen, polyvinylclorua, polystyren, polymetylmetylacrylat, polyester...Người ta cũng sản xuất các loại nhựa khác như: ureformandehit, phenoformandehit, polyure tan bột, nhựa amin, nhựa epoxy và các dẫn xuất của ester xenlulo.

Do chất dẻo khác nhau về cấu tạo hóa học nên sự tương tác giữa phẩm màu với chúng cũng khác nhau. Khi chọn phương pháp nhuộm chất dẻo, người ta không dựa vào bản chất lý hóa xảy ra giữa phẩm màu và vật liệu nhuộm như khi nhuộm vật liệu dệt, dựa vào các điều kiện công nghệ gia công chất dẻo thành bán sản phẩm hay sản phẩm cuối cùng. Nhuộm chất dẻo là thuật ngữ chỉ chung các quá trình biến nhựa thành bán thành phẩm hoặc thành phẩm thành dạng có màu bằng các biện pháp: nhuộm trong khối, nhuộm mặt ngoài, vẽ hoặc in hoa trên sản phẩm. Tùy từng loại chất dẻo và sản phẩm có thể dùng pigment các loại, phẩm màu hòa tan trong chất béo,

phẩm màu hòa tan trong dung môi hữu cơ, phẩm màu hoàn nguyên không tan và phẩm màu phân tán để nhuộm chúng.

Yêu cầu chung của pigment hay phẩm màu dùng vào mục đích này phải là có độ mịn cao, chịu được sự tương tác hóa học với các cấu tử có trong thành phần chất dẻo kể cả các sản phẩm do sự nhiệt hủy sinh ra, sự tương tác lý học xảy ra khi gia công chất dẻo. Ngoài ra pigment và phẩm màu dùng cho chất dẻo còn phải thuần khiết, tươi màu, có khả năng nhuộm màu cao; không bị biến sắc dưới tác dụng của ánh sáng, khí quyển và nhiệt độ của môi trường, không di chuyển từ bên trong ra mặt ngoài sản phẩm, dễ dàng phân bố trong khối chất dẻo để nhận được màu đồng nhất.

Để nhuộm các loại chất dẻo ghét nước (không chứa các nhóm ưa nước) thì nguyên lý chung là dùng pigment và phẩm màu không tan trong nước, ở nhiệt độ cao chúng sẽ tan vào chất dẻo, hay chất dẻo là dung dịch rắn của phẩm màu.

#### a. Nhuộm chất dẻo trong khối

Phương pháp này được dùng phổ biến hơn cả vì nó có khả năng nhuộm đều và đậm, thực hiện đơn giản và được coi là vụn năng. Để nhuộm người ta đưa pigment hay phẩm màu vào khối phản ứng ở cuối giai đoạn tổng hợp khi nhựa còn ở trạng thái nóng chảy nhờ đó mà phẩm màu có dịp phân bố sâu và đồng đều trong toàn khối. Ở giai đoạn này cần khuấy trộn thật mạnh và đều để nhận được màu đồng nhất.

Kết thúc quá trình phản ứng và nhuộm, nhựa được làm nguội, rửa và chuyển thành dạng hạt hoặc bột để gia công thành sản phẩm nhựa màu.

#### b. Nhuộm bề mặt chất dẻo

Phương pháp này có thể thực hiện bằng các biện pháp sau:

- Nhúng sản phẩm phẩm màu vào dung dịch phẩm màu hòa tan trong nước hay trong dung môi hữu cơ.
- In vân hoa màu lên sản phẩm.

- Vẽ thuốc màu lên sản phẩm.

Các biện pháp này được sử dụng cho những loại chất dẻo từ polyamit, polymethylmetacrylat, polystiren, este xenlulo, uremelamon và phenolformandehit. Nhược điểm chung của phương pháp này là năng suất thấp, chỉ thích hợp với các lô sản phẩm nhỏ, độ bền màu của sản phẩm thấp hơn so với khi nhuộm trong khối.

Riêng với phương pháp nhuộm bằng các h nhúng sản phẩm vào dung dịch phẩm màu, ngoài việc phải lựa chọn loại phẩm màu hay pigment cho phù hợp với loại chất dẻo còn phải đảm bảo các yêu cầu như: nhiệt độ nhuộm phải thấp hơn nhiệt độ mềm của nhựa, giữ cho sản phẩm không bị méo, cong vênh, rạn mặt và đục, phải dùng thiết bị thích hợp và rửa sản phẩm trước khi nhuộm.

Phương pháp in, vẽ và phun để tạo màu trên sản phẩm từ chất dẻo có ưu điểm là có thể dùng một loại pigment hay phẩm màu cho tất cả các loại chất dẻo nhưng nhược điểm là phải dùng chất tạo màng hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi để gắn pigment lên mặt sản phẩm

### c. Nhuộm khô chất dẻo

Phương pháp này được dùng để nhuộm chất dẻo dạng hạt. Loại phẩm màu hay pigment sử dụng được chọn tùy theo loại chất dẻo và kích thước của chúng. Khi nhuộm nhựa được trộn đều với bột phẩm màu khô trong máy trộn; hiệu quả nhuộm màu sẽ tăng lên khi đưa thêm vào hỗn hợp các chất trợ thích hợp. Sau khi trộn đều thì gia nhiệt hỗn hợp đến nhiệt độ dưới nhiệt độ nóng chảy của nhựa, trong điều kiện này phẩm màu khô sẽ khuếch tán hay hòa tan vào nhựa theo cơ chế dung dịch rắn. Phương pháp này được dùng để nhuộm polyetylen, polyamit, polyacetate, và nhựa đồng trùng hợp từ stiren và acrylonitrin. Các loại pigment azo, pigment là muối bari và canxi của

phẩm màu bazo, pigment ftaloxianin, phẩm màu hòa tan trong chất béo đều có thể dùng để nhuộm các loại nhựa kể trên theo phương pháp này.

### 6.3.5. Nhuộm giấy

Giấy có thể được nhuộm ngay trong khối bột giấy trước khi xeo hoặc nhuộm dạng tờ giấy thành phẩm bằng cách nhúng nó vào dung dịch màu hay quét phủ, láng dịch màu lên một mặt giấy. Để sản xuất giấy trang trí người ta còn sử dụng rộng rãi các phương pháp in, kể cả in lưới.

Để nhuộm và in giấy người ta dùng chủ yếu các loại pigment, đôi khi cũng dùng loại phẩm màu hòa tan trong nước như phẩm màu bazo, phẩm màu trực tiếp và phẩm màu axit. Pigment hữu cơ dùng để nhuộm giấy được chia thành hai loại sau:

- Loại thứ nhất là hỗn hợp của pigment hữu cơ màu và chất vô cơ trợ dùng làm chất nền. Pigment hữu cơ thường dùng là phẩm màu azo, diazo và nitrozo không tan trong nước, chúng có độ che phủ cao, bền với nước, bền với môi trường và chủ yếu là bền với ánh sáng, chúng được sử dụng nhiều để sản xuất giấy màu, cactong và bì màu, giấy trang trí;

- Loại thứ hai là pigment của một số phẩm màu hữu cơ tan trong nước được chuyển thành dạng không tan bằng cách kết tủa và hấp phụ lên chất nền vô cơ. Chất nền thường dùng trong trường hợp này là nhôm hidrat oxit, spat barit, blamfix, cao lanh, bột trắng (barit, chì cacbonat, kẽm oxit) pigment loại này được sử dụng rộng rãi để nhuộm bì và cactong vì chúng có độ bền màu cao, tươi màu và đủ gam màu.

#### a. Nhuộm phủ bề mặt giấy

Phương pháp này có tên như vậy vì khi nhuộm, phẩm màu hay pigment cùng với chất nền chỉ nằm ở mặt ngoài của tờ giấy, vừa tạo màu, vừa làm nhiệm vụ che phủ. Thành phần của dung dịch nhuộm gồm có:

- Phẩm màu hay pigment ở dạng hòa tan hay huyền phù;
- Chất nền chuẩn bị ở dạng huyền phù;

- Hồ làm nhiệm vụ chất tạo màng gắn pigment vào mặt giấy và tăng độ nhớt của dung dịch nhuộm.

Thành phần của dung dịch nhuộm rất đa dạng tùy theo loại giấy, yêu cầu nhuộm và chất lượng màu. Để làm chất tạo màng có thể dùng các loại keo thiên nhiên hoặc keo tổng hợp.

Trong số các keo thiên nhiên người ta thường dùng keo gelatin (từ xương và da động vật). hồ gelatin được nấu ở nhiệt độ dưới 70°C. Đơn giản và rẻ hơn là hồ từ tinh bột sắn, khoai tây, ngô, và tinh bột biến tính. Tuy nhiên những loại hồ này tạo màng kém bền với ẩm ướt nên chỉ dùng cho những loại giấy màu thông dụng và cấp thấp.

Hiện nay, người ta sử dụng ngày càng rộng rãi các loại hồ tổng hợp để nhuộm và in giấy. Dùng các loại hồ này giấy sẽ có độ bóng cao hơn, tăng độ mềm dẻo và co giãn, tăng khả năng kháng mài mòn, và có nhiều ưu điểm khác nữa. những hồ tổng hợp được dùng nhiều là hỗn hợp của stiro (60 phần) và butadien (40 phần) cho hiệu quả tốt, giá thành không cao, hồ từ dẫn xuất của acrylic có độ trong suốt cao, ít bị vàng khi bảo quản, không có mùi có độ bóng cao, ít phải cán bóng. Hồ tổng hợp thường được chuẩn bị ở dạng bán đa tụ; sau khi phủ lên mặt giấy; phơi khô hoặc cán nó sẽ đa tụ thành màng mỏng gắn vào giấy.

Dung dịch màu kể trên có thể đưa lên giấy bằng cách quét thủ công từng tờ hoặc dùng cách cán ép cả cuộn với biện pháp phơi sấy thích hợp sao cho giấy không bị co và nhăn dúm.

#### b. Nhuộm khối bột giấy:

Giấy có thể được nhuộm ngay trong khối bột trước khi xeo, có thể dùng cả loại phẩm màu hòa tan trong nước và pigment. Khi dùng các loại phẩm màu bazo phải hòa tan thành dung dịch, lọc, đưa vào bể chứa bột từ từ

khuấy đảo liên tục. Do ái lực với xenlulo nên phẩm màu sẽ bắt vào xơ, sao khi xeo sẽ có giấy màu. Khi dung dịch pigment vô cơ hay pigment hữu cơ thì cần hòa chúng thành dung dịch huyền phù, đưa vào bể chứa bột cùng với cao lanh sau khi đã gia nhựa và phèn. Khi xeo, pigment sẽ được giữ lại trong khoang trống giữa các thớ sợi phương pháp nhuộm này dùng cho các loại giấy màu nhạt.

#### 6.3.6. Phẩm màu trong công nghiệp sơn và ấn loát:

Để chế tạo sơn màu trong công nghiệp sơn và mực in trong công nghiệp ấn loát, người ta dùng chủ yếu các loại pigment đã được nghiền cực mịn với các gam màu khác nhau. Những loại pigment được sử dụng vào mục đích này gồm có:

- Pigment vô cơ gồm có các muối và oxit có màu, không tan của nhiều kim loại khác nhau;

- Pigment hữu cơ gồm có các phẩm màu không tan như: monoazo, ftaloxianin, hoàn nguyên không tan, phẩm màu nitro và nitrozo.

- Pigment là phức không tan của một số phẩm màu axit, phẩm màu bazơ, phẩm màu axit-crom và một vài kim loại khác nữa.

##### a. Sử dụng pigment trong công nghiệp sơn

Trong công nghiệp sơn người ta sử dụng nhiều các loại pigment hữu cơ vì chúng có màu tươi, đủ gam màu, có độ bền màu cao với ánh sáng. Điều quan trọng là trước khi phối chế với các thành phần khác phải trộn pigment với các chất độn (các loại bột trắng) thành hỗn hợp màu vì các lý do sau:

- Pigment nguyên chất có màu quá đậm, nếu đem trộn lẫn ngay với các thành phần khác sẽ khó đều, ngoài ra nhiều loại pigment nguyên chất thường có ánh đỏ, khó quan sát và đôi chiếu màu;

- Chất độn tạo cho sơn có khả năng che phủ nghĩa là có khả năng làm đầy đặn nền màu;

- Chất độn có khả năng làm tăng độ tươi màu, khi nghiền và trộn pigment với chất độn, độ phân tán của pigment sẽ tăng lên;

- Trong nhiều trường hợp chất độn đồng thời cũng là chất hấp phụ và phân tán pigment.

Để làm chất độn trong công nghiệp sơn người ta thường dùng cao lanh, thạch cao, spat barit, nhôm hidrat oxit, bari sunfat, chì sunfat, chì oxit, titanddioxit, litopon, và nhiều chất khác.

Để gắn pigment vào vật liệu người ta còn đưa thành phần sơn chất liên kết hay chất tạo màng. Loại chất này cũng đa dạng, có thể dùng các hợp chất thiên nhiên và nhựa tổng hợp như là: dầu trùng hợp (dầu sơn), dầu ankit, nhựa epoxy, polyeretan, nhựa melamin, và nhiều nhựa khác. Chọn loại chất tạo màng còn phụ thuộc vào phạm vi sử dụng của sản phẩm. Trong thành phần của sơn, ngoài pigment, chất độn, chất tạo màng còn có dung môi, chất hóa dẻo, chất làm khô nhanh.

#### b. Pigment trong công nghiệp ấn loát

Pigment dùng trong công nghiệp ấn loát cần có chất lượng cao hơn so với loại dùng để pha sơn. Những yêu cầu đó là pigment phải nguyên chất, màu tươi, bền màu với ánh sáng, có độ nghiền mịn cao, phân tán cao, bền với nước, có khả năng phối trộn đồng đều với chất tạo màng.

Để làm chất tạo màng trong chế tạo mực in, người ta cũng dùng các loại dầu trùng hợp, dầu ankit (chúng là các loại dầu thực vật chưa no như dầu lanh, dầu trẩu, dầu hạt quả cao su đã trùng hợp sơ bộ) và các loại nhựa tổng hợp khác nữa.

Để làm chất độn hay chất đầy nền, người ta cũng dùng các loại bột trắng (bari sunfat, canxi cacbonat, nhôm hydroxit). Ngoài ra trong thành phần mực in cũng có dung môi hữu cơ (để hòa tan chất tạo màng) và chất làm khô nhanh như coban naftenat hay mangan naftenat.



### 6.3.7. Nhuộm gỗ và chiếu cói

Trước khi sơn vecni hoặc quang dầu, để nhuộm màu lót cho một số mặt hàng gỗ người ta cũng dùng biện pháp nhuộm. phẩm màu được dùng vào mục đích này chủ yếu là hai lớp trực tiếp và bazo. Do có ái lực với xenlulo và nhất là các thành phần có trong nhựa cây nên các loại phẩm màu này bắt vào gỗ tương đối bền. Phẩm màu bazo và phẩm màu trực tiếp còn được sử dụng nhiều để nhuộm hàng mây tre đan, mảnh trúc và các mặt hàng khác từ tre nứa, cho màu bền và đẹp.

Chiếu cói là mặt hàng đặc sản của nước ta khi được nhuộm chủ yếu bằng phẩm màu bazo. Do có đủ màu, màu tươi, và có khả năng bắt mạnh vào chiếu cói nên lớp phẩm màu này được sử dụng để nhuộm cói sợi dùng để đan và dệt, dùng để in hoa chiếu và các sản phẩm từ cói.

### 6.3.8. Nhuộm tóc

Như đã trình bày ở mục 1 của phần này, một số phẩm màu dùng để nhuộm lông thú cũng có thể dùng nhuộm tóc, tuy nhiên khi dùng phẩm màu và hóa chất để nhuộm tóc ngoài yêu cầu kỹ thuật còn phải quan tâm đến yêu cầu y- sinh nữa. Ý định nhuộm tóc đã có từ đầu thế kỷ và việc chế tạo thuốc nhuộm tóc cũng được nhiều nhà khoa học chú ý. Chỉ riêng trong 40 năm (1930-1970) đã có hàng trăm bằng phát minh về các hóa chất để nhuộm tóc. Hóa chất hay phẩm màu dùng vào mục đích này đều phải đảm bảo đạt yêu cầu về màu, không gây dị ứng cho da và an toàn về y học. Đến nay, các phương pháp nhuộm tóc tương đối ổn định, chúng khác nhau về phương pháp sử dụng, độ bền, tính chất màu sắc và hóa tính thiên nhiên của phẩm màu. Có 4 loại chất nhuộm tóc dưới đây:

a. Chất khử màu tóc là loại dung dịch chế sẵn bán trên thị trường, ở dạng dung dịch không màu rất dễ nhận biết. Nó được dùng theo chỉ dẫn của thang đổi màu và dùng để tẩy màu thiên nhiên của tóc trước khi nhuộm màu

mới. Những chế phẩm này chứa chì axetat và đôi khi là muối bitmut. Có thể nhận biết định tính bằng cách dùng dung dịch  $H_2S$ , nếu có kết tủa đen là chì axetat, còn kết tủa nâu là muối bitmut.

b. Thuốc nhuộm tóc có độ bền thấp được sử dụng để nhuộm màu cho tóc trong thời gian ngắn, chúng có thể là phẩm màu hoàn chỉnh hay chất lỏng có màu được sản xuất ở dạng dung dịch chứa một lượng nhỏ nhựa tổng hợp. Hiệu quả nhuộm màu sẽ đạt được khi chải tóc bằng dung dịch này. Do có độ bền thấp nên sau vài lần gội, màu mới nhuộm sẽ mất hẳn. Loại phẩm màu này cũng được sản xuất ở dạng bột, có chỉ dẫn cách hòa tan khi dùng. Phẩm màu dùng trong trường hợp này thường có khối lượng phân tử lớn, khó thấm sâu vào các lớp bên trong của sợi tóc gồm có: Phẩm màu để nhuộm vật liệu dệt, phẩm màu dùng để nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm. Chúng có thể là phẩm màu axit, bazơ và phân tán có cấu tạo hóa học khác nhau kể cả là phức của kim loại. Loại thuốc nhuộm tóc này được dùng nhiều trong hóa trang biểu diễn nghệ thuật, điện ảnh và những trường hợp có nhu cầu thay đổi màu tóc thường xuyên.

c. Thuốc nhuộm tóc có độ bền trung bình. Loại phẩm màu này được sản xuất và bán ở dạng lỏng đựng trong lọ, dùng bằng cách chải hoặc phun, có khả năng giữ màu sau 4-6 lần gội. Thành phần của phẩm màu tóc này gồm có: Phẩm màu loại có khối lượng phân tử nhỏ, chất tẩy rửa tổng hợp hay chất nhũ hóa. Phẩm màu để pha chế thường là: nitro anilin, nitrophenylendiamin, nitro aminophenol và aminohydroxiantraquinon. Nhóm này có màu vàng, da cam, màu đỏ và tím. Từ những màu này khi phối chế với phẩm màu antraquinon màu lam thì có thể tạo được các gam màu thiên nhiên khác nhau. Trong các sản phẩm chế sẵn dùng để nhuộm tóc loại này thường chứa 2- 20 phẩm màu khác nhau. Những phẩm màu chính của nhóm này là:

Tên phẩm màu	Màu
2- nitro – p- phenylendiamin (NPD)	Đỏ da cam

4- nitro – o- phenylendiamin (NOD)	Vàng da cam
4- nitro – m- phenylendiamin	Vàng lục
NPD đã thay thế N <sup>1</sup> (bằng nhóm metyl hay 2- hydroxietyl)	Đỏ
NPD đã thay thế 3 lần N <sup>1</sup> , N <sup>4</sup> , N <sup>4</sup> (bằng nhóm metyl hay 2- hydroxietyl)	Tím hay tím đỏ
NOD đã thay thế N <sup>1</sup> (bằng nhóm metyl hay 2- hydroxietyl)	Da cam
2- nitro – 4- aminophenol	Da cam - vàng
Axit picraminic	Vàng
Axit picraminic đã metyl hóa N	Tím
1,4- Diaminoantraquinon	Xanh lam
1,4,5,8- tetraaminoantraquinon	Xanh lam

d. Phẩm màu tóc có độ bền vĩnh cửu hay phẩm màu oxy hóa. Loại phẩm màu này là chế phẩm gồm hỗn hợp của một số phẩm vật trung gian (tùy theo màu định nhuộm), chưa có màu cuối cùng, được chế tạo ở dạng lỏng. thành phần chính là các hợp chất kiểu diaminobenzen, aminophenol, polyhydroxiphenol được hòa tan trong dung dịch amoniolat hay dẫn xuất amoni của chất hoạt động bề mặt tổng hợp. chất oxy hóa được chuẩn bị riêng, khi nào dùng mới trộn với dung dịch nhuộm trên. Các chất oxy hóa thường dùng là hydroperoxit ở dạng lỏng, hay một số chất ở thể rắn như ureperoxit, malanin peroxit và natri peborat.

Các diamon và amino phenol ở điều kiện nhuộm (nhiệt độ thấp và môi trường trung tính hay kiềm yếu) sẽ bị oxy hóa đến dạng quinoimin sâu trong thân tóc sau đó hợp chất này tiếp tục phản ứng

Với các amin và phenol khác có trong hỗn hợp để tạo thành phẩm màu họ indôanilin và indiamin. Cấu tạo phân tử của phẩm màu và màu tạo thành tùy thuộc vào thành phần các vật phẩm trung gian có trong chế phẩm. Màu của loại phẩm màu này có độ bền cao với gội và ánh sáng là do chúng có phân tử khối lớn và được tổng hợp sâu trong thân tóc nên khó bị tách khỏi khi gội.

Mặc dù có nhiều hợp chất trung gian được đề nghị dùng làm phẩm màu oxy hóa để nhuộm tóc nhưng ở Mỹ cũng như một số nước khác chỉ có trên 20 chất được dùng vào mục đích này. Khi phối trộn với tỷ lệ thích hợp với các vật trung gian khác nhau sẽ nhận được phẩm màu tóc có màu nâu, nâu lục, đỏ tím, tím, xanh lam, xanh đen, và đen. Khi muốn chế tạo phẩm màu tóc màu vàng và màu hạt dẻ thì phải dùng các dẫn xuất của nitrophenyl điamin.

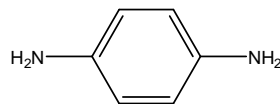
Trong các loại phẩm màu tóc trên thị trường ở dạng lỏng thì hàm lượng các phẩm vật trung gian (để tạo màu) chỉ chiếm 20-30%, phần còn lại là các chất phụ gia.

Dưới đây là những phẩm vật trung gian được dùng nhiều để pha chế phẩm màu tóc oxy hóa.

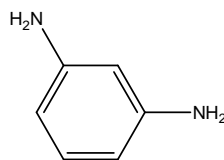
Tên phẩm vật trung gian

Công thức hóa học

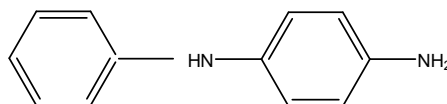
p-phenyldiamin



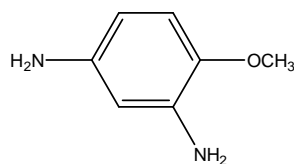
m-phenyldiamin



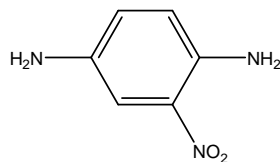
N-phenyl-p-phenyldiamin

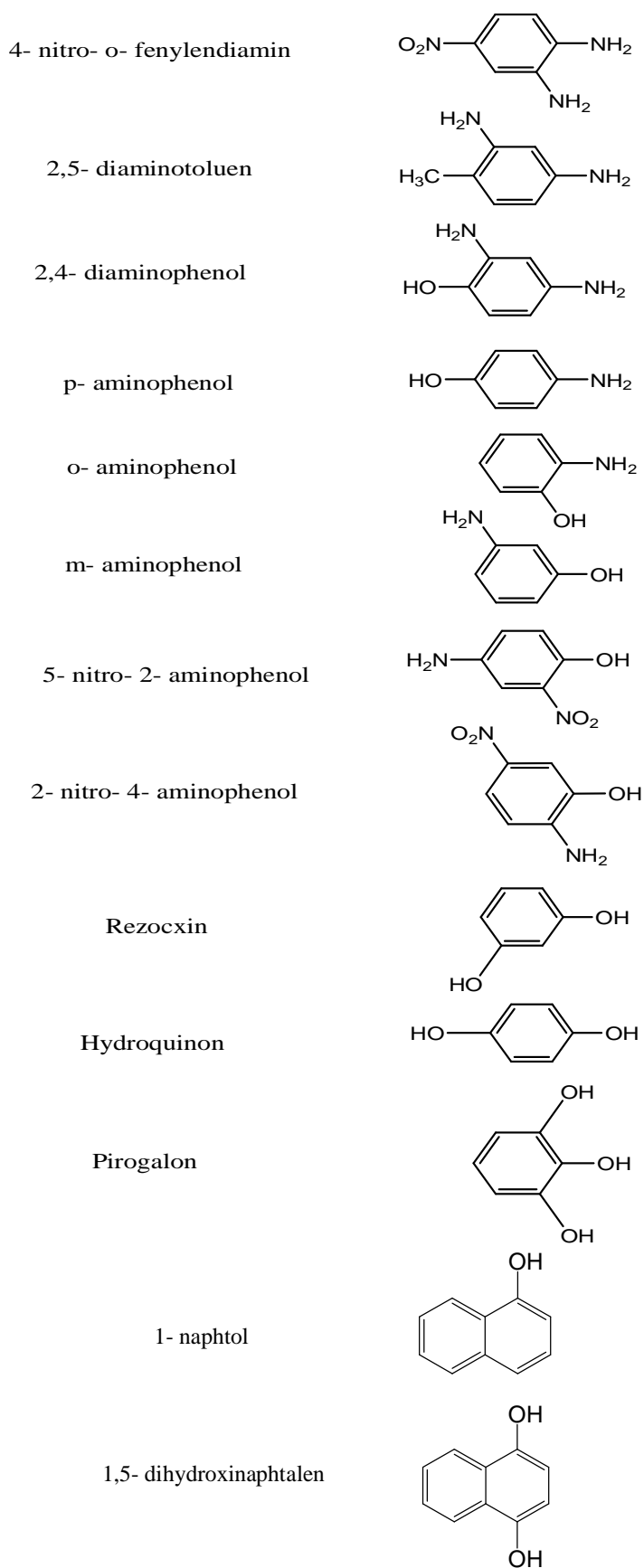


2,4-diamino anizol



2-nitro-p-phenyldiamin





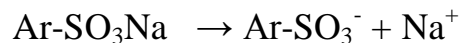
Trên đây là những phẩm vật trung gian được sử dụng nhiều hơn cả, khi không có hoặc muốn chuyển ánh màu thì phải thay đổi tỷ lệ phối liệu hoặc dùng các chất tương đương

#### 6.4. Các loại phẩm màu trong công nghiệp dệt và in hoa

##### 6.4.1. Phẩm màu trực tiếp

Phẩm màu trực tiếp hay còn gọi là phẩm màu tự bắt màu (supstantip) là những hợp chất màu hòa tan trong nước, có khả năng tự bắt màu vào một số vật liệu như: các xơ xenlulozơ, giấy, tơ tằm, da và xơ polyamid một cách trực tiếp nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc kiềm. Hầu hết phẩm màu trực tiếp thuộc về nhóm azo, số ít hơn là dẫn xuất của dioxarin và ftaloxianin, tất cả được sản xuất dưới dạng muối natri của axit sunfonic hay cacboxylic hữu cơ, một vài trường hợp được sản xuất dưới dạng muối amoni và kali nên được viết dưới dạng tổng quát là  $Ar-SO_3Na$  (Ar là gốc hữu cơ mang màu của phẩm màu).

Khi hòa tan vào nước, phẩm màu được phân ly như sau:



Ion  $Ar-SO_3^-$  là ion mang màu, tích điện âm.

Khả năng tự bắt màu của phẩm màu trực tiếp phụ thuộc vào 3 yếu tố dưới đây:

1. Phân tử phẩm màu phải chứa một hệ thống môi liên kết nối đôi cách không dưới 8 kể từ đầu nhóm trợ màu này đến đầu nhóm trợ màu kia, như vậy phân tử phẩm màu sẽ luôn ở trạng thái chưa bão hòa hóa trị và có khả năng thực hiện các liên kết Vander Waals và liên kết hydro với vật liệu;
2. Phân tử phẩm màu phải thẳng vì xơ xenlulozơ nói riêng và những vật liệu mà phẩm màu có khả năng bắt màu đều có cấu tạo phân tử mạch thẳng, có như vậy phân tử phẩm màu mới dễ tiếp cận với vật liệu và thực hiện các liên kết.

3. Phân tử phẩm màu phải có cấu tạo thẳng, các nhân thơm hoặc các nhóm chức của phẩm màu phải nằm trên cùng mặt phẳng để nó có thể tiếp cận cao nhất với mặt phẳng của phân tử vật liệu, cũng là yếu tố quan trọng cho việc phát sinh và duy trì các lực liên kết của nó với vật liệu.

Do có khả năng tự bắt màu, công nghệ nhuộm đơn giản và rẻ nên phẩm màu trực tiếp được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: ngành dệt (vải, sợi bông, hàng dệt kim từ bông, lụa tơ tằm, sợi đay và các sợi libe,...), nhuộm giấy, nhuộm các sản phẩm từ tre nứa, mảnh trúc, nhuộm da thuộc và chế mực viết.

Một số phẩm màu trực tiếp có độ bền màu cao vẫn được dùng để nhuộm một số loại vải và sợi bông kể cả hàng dệt kim từ sợi bông hoặc thành phần bông trong vải pha.

Phẩm màu trực tiếp cũng được dùng phổ biến để nhuộm lụa visco kể cả visco trong vải pha. Do xơ visco có cấu trúc xóp nên nó dễ bắt màu bằng loại phẩm màu này, màu bền hơn và tươi hơn so với khi nhuộm vải bông.

Tơ tằm là mặt hàng dệt quý hiếm cũng được nhuộm nhiều bằng phẩm màu trực tiếp.

Phẩm màu trực tiếp cũng được dùng để nhuộm một số sản phẩm dệt từ xơ polyamit với các gam màu nhạt. Đặc biệt nó được dùng để nhuộm vải lanh, sợi đay và các sợi từ xơ libe cho màu bền và tươi. Trong công nghiệp giấy phẩm màu trực tiếp được dùng để nhuộm giấy hoặc bằng cách đưa ngay vào bể chứa bột giấy trước khi nhuộm phủ bề mặt bằng cách cán ép hoặc quét dung dịch phẩm màu lên mặt giấy. Trong công nghiệp thuộc da, một số phẩm màu trực tiếp được dùng để nhuộm da nhất là các màu đen, nâu và một số màu xanh. Một số phẩm màu trực tiếp có độ hòa tan tốt được dùng để chế tạo mực viết. Ở nước ta, phẩm màu trực tiếp còn được dùng để nhuộm hàng mây tre, mảnh trúc, tấm hương và nhuộm gỗ trước khi phủ vecni.



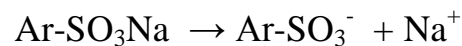
#### 6.4.2. Phẩm màu axit

Các loại phẩm màu axit có đặc điểm chung là hòa tan trong nước, có phạm vi sử dụng rộng, ngoài mục đích nhuộm len, tơ tằm và xơ polyamid, một số được dùng để nhuộm lông thú và nhuộm da. Lớp phẩm màu này có tên gọi là “axit” vì chúng bắt màu vào xơ trong môi trường axit, còn bản thân phẩm màu thì có phản ứng trung tính.

Theo cấu tạo hóa học, đa số phẩm màu thuộc về nhóm azo, số ít hơn là dẫn xuất của antraquinon, triarylmelan, xanten, azin và quinophtalic; một số có thể tạo phức với ion kim loại. Theo tính chất kỹ thuật, phẩm màu axit được chia thành 3 nhóm:

- Phẩm màu axit thông thường
- Phẩm màu axit cầm màu
- Phẩm màu axit chứa kim loại

Ba nhóm phẩm màu này có đặc điểm chung là đủ màu, màu tươi và thuần sắc. Đa số chúng là muối của axit mạnh và bazơ mạnh nên khi hòa tan vào nước thì phân ly thành các ion như sau:



Các ion mang màu của phẩm màu tích điện âm ( $\text{Ar-SO}_3^-$ ) sẽ hấp phụ vào các tâm tích điện dương của vật liệu. Nhờ đó mà nó được gắn màu hay giữ lại trên vật liệu bằng môi liên kết ion hay liên kết muối, đó là đặc điểm riêng của phẩm màu axit. Ngoài ra chúng cũng được liên kết với vật liệu bằng lực Vander Waals, liên kết hydro và liên kết phối trí.

Phẩm màu axit thông thường bao gồm các loại phẩm màu azo axit, antraquinon axit là dẫn xuất của triarylmelan. Phẩm màu azo axit chỉ có loại monoazo và diazo là có ý nghĩa. Các loại phẩm màu này chủ yếu có các gam màu vàng, màu da cam và màu đỏ. Phẩm màu antraquinon thường có độ bền màu cao hoặc rất cao với giặt và ánh sáng màu tươi và màu thuần sắc. Phẩm

màu sắt là dẫn xuất của triarylmethan không nhiều, chỉ có màu xanh lam, xanh lục và màu tím. Phẩm màu axit thông thường được sử dụng để nhuộm các loại vải pha từ xelulose hoặc tơ tằm, xơ polyamid với xơ xenlulo.

Phẩm màu axit cầm màu còn có tên gọi là phẩm màu axit crôm, chúng được sử dụng để nhuộm len (nhất là các mặt hàng có độ bền màu cao với ma sát và ánh sáng), nhuộm da lông thú và nhuộm các bề mặt kim loại để trang trí.

Phẩm màu axit chứa kim loại là phẩm màu chứa sẵn nguyên tử kim loại trong phân tử thường là cation kim loại chuyển tiếp như crôm, niken, coban, đồng. Loại phẩm màu này dễ tan trong nước, dễ đều màu, tươi màu và bắt màu vào vật liệu trong môi trường axit mạnh. Phẩm màu axit chứa kim loại được dùng nhiều để nhuộm vải, xelulose, nhuộm lông thú, nhuộm các loại vải pha với các xơ khác, nhuộm vải từ xơ polyamid và nhuộm da. Ngoài ra, phẩm màu này còn được dùng để nhuộm tơ tằm, in hoa cho lụa tơ tằm, in hoa vải từ xơ polyamid và nhuộm các tấm da nguyên lông.

#### 6.4.3. Phẩm màu hoạt tính

Phẩm màu hoạt tính là những hợp chất màu mà trong phân tử của chúng có chứa các nhóm nguyên tử có thể thực hiện mối liên kết hóa trị với vật liệu nói chung và xơ dệt nói riêng trong quá trình nhuộm. Nhờ vậy mà chúng có độ bền màu cao với gia công ướt, ma sát và nhiều chỉ tiêu khác nữa. Phẩm màu hoạt tính có đủ gam màu, màu tươi và thuần sắc, công nghệ nhuộm đa dạng và không quá phức tạp, vì vậy nên tuy mới ra đời năm 1956 đến nay đã sản xuất với khối lượng lớn và sử dụng khá phổ biến. Chúng được sử dụng để nhuộm và in hoa cho các vật liệu xenlulô, tơ tằm, len, vật liệu từ xơ polyamid.

Do có những ưu điểm nổi bật về độ tươi màu, độ bền màu và đủ gam màu nên phẩm màu hoạt tính đã được các hãng chế tạo phẩm màu lớn của

thế giới sản xuất. Nhịp điệu sản xuất sử dụng và sử dụng chúng tăng lên rất nhanh, phẩm màu hoạt tính đã chiếm vị trí hàng đầu về tổng số màu và khối lượng sản phẩm trong số các lớp phẩm màu tổng hợp được sử dụng hiện nay. Phần lớn phẩm màu hoạt tính được dùng cho xơ xenlulô, phần để nhuộm len, tơ tằm và xơ polyamit chỉ chiếm 4,5-5% tổng số phẩm màu hoạt tính.

#### 6.4.4. Phẩm màu bazơ-cation

Phẩm màu bazơ là những hợp chất màu có cấu tạo khác nhau, hầu hết chúng là các muối clorua, oxalate hoặc muối kép của bazơ hữu cơ. Thường gặp hơn cả trong nhóm phẩm màu này là các dẫn xuất của đi-triphenylmetan, mono và diazo, polymetyl, azometyl, antraquinon và ftaloxianin.

Đặc điểm nổi bật của phẩm màu bazơ là có đủ gam màu, màu tươi, thuần sắc và cường độ màu rất mạnh. Song nhược điểm của phẩm màu bazơ là cho màu kém bền với giặt và ánh sáng nên chúng được dùng để nhuộm một số sản phẩm dệt từ xơ xenlulô, nhuộm tơ tằm để trang trí, để nhuộm giấy và dùng làm mực in trong công nghiệp in ấn. Ở nước ta phẩm màu bazơ được dùng rộng rãi để nhuộm và in chiếu cói, các mặt hàng mây tre và gỗ cho màu tương đối bền và đẹp.

Do ái lực của phẩm màu bazơ với xenlulô rất thấp nên muốn sử dụng chúng để nhuộm vải may mặc thì phải cầm màu, nhưng khi cầm màu bằng tannin và muối antimonan thì độ tươi màu giảm đi.

Tất cả phẩm màu bazơ đều dễ hòa tan trong nước, khi hòa tan chúng phân ly thành hai ion: cation là ion mang màu, anion không mang màu. Như vậy, theo tính chất điện hóa thì phẩm màu bazơ đối cực với phẩm màu axit.

Sau khi tổng hợp được xơ polyacrylonitrin (PAN) người ta đã tìm thấy một số phẩm màu có cấu tạo giống phẩm màu bazơ nhưng lại bắt màu

mạnh vào xơ PAN, có độ bền màu cao với nhiều chỉ tiêu gọi là phẩm màu cation. Chúng có thể xem như các muối amoni bậc bốn với dạng tổng quát là  $R_1NR_3Cl$ ; ở đây  $R_1, R_3$  là gốc alkyl hay aryl khác nhau. Phần mang màu của phẩm màu có thể là các gốc triphenylmetan, phẩm màu metin và azo, dẫn xuất antraquinon và phức đồng-ftaloxianin. Điện tích dương của nguyên tử nitơ bậc bốn có thể nằm ở mạch nhánh hoặc nằm trong dị vòng. Trong số các anion, thường gặp hơn cả là ion  $Cl^-$  và  $CH_3SO_4^-$ , chúng ít ảnh hưởng đến tính chất màu của phẩm màu nhưng đóng vai trò quan trọng trong quá trình hòa tan phẩm màu trong nước.

Những phẩm màu cation được sản xuất trên cơ sở các dẫn xuất antraquinon với tốc độ bắt màu vào xơ PAN không cao và khả năng nhuộm màu của chúng cũng không cao. Ưu điểm chủ yếu của phẩm màu này là có độ bền màu với sự xử lý bằng hơi cao hơn so với phẩm màu cation cũng có gam màu xanh nhưng lại có gốc mang màu từ các hợp chất khác. Loại phẩm màu này rất thích hợp để in hoa, nhuộm liên tục hoặc nhuộm một số chế phẩm từ xơ PAN có yêu cầu phải xử lý hơi trong công nghệ nhuộm.

Phẩm màu cation có ưu điểm là dễ phối từ ba màu cơ bản: vàng, xanh lam và đỏ, bảo đảm nhận được đều màu, có thể tạo được các gam màu rộng. Ở dạng lỏng dung phẩm màu cation rất thuận tiện cho công nghệ nhuộm liên tục, dung dịch phẩm màu ổn định ở nhiệt độ cao. Trong môi trường axit axetic hay axit fomic và có mặt chất hoạt động bề mặt dạng lỏng của phẩm màu khác ổn định.

#### 6.4.5. Phẩm màu hoàn nguyên

Phẩm màu hoàn nguyên là những hợp chất màu hữu cơ không hòa tan trong nước, tuy có cấu tạo hóa học và màu sắc khác nhau nhưng chúng có chung một tính chất, đó là tất cả đều chứa các nhóm xeeton trong phân tử và có dạng tổng quát là  $R-C=O$ . Khi bị khử dạng không tan này sẽ chuyển về

dạng Lây cô axit, nó chưa tan trong nước nhưng tan trong kiềm và chuyển thành dạng Lây cô bazơ. Do có ái lực lớn với xơ và hòa tan trong nước nên nó hấp phụ mạnh vào xơ xenlulo, mặt khác nó lại dễ thủy phân và oxi hóa về dạng không tan ban đầu. Do có ái lực với xơ xenlulo nên hợp chất Lây cô bazơ bắt mạnh vào xơ, sau đó rửa bớt kiềm thì lại dễ bị thủy phân về dạng Lây cô axit và oxi hóa bằng oxi của không khí về dạng không tan nguyên thủy.

Nhờ đặc trưng quan trọng kể trên mà lớp phẩm màu này có tên là phẩm màu hoàn nguyên. Tất cả phẩm màu hoàn nguyên còn có các tính chất khác như: có đủ màu, màu tươi ánh, có độ bền cao so với gia công ướt, với ánh sáng và khí quyển; chỉ có độ bền màu cao với nhiều chỉ tiêu một mặt do khi nằm trên xơ ở dạng không hòa tan, mặt khác do phân tử của chúng nhiều nhân thơm nên có khả năng phát sinh các lực liên kết mạnh.

Phẩm màu hoàn nguyên được dùng để nhuộm các chế phẩm từ xơ xenlulo hoặc thành phần xenlulo trong các loại vải pha; chúng không được dùng để nhuộm len và tơ tằm vì quá trình nhuộm phải tiến hành trong môi trường kiềm, những loại xơ này sẽ bị phá hủy. Một số ít phẩm màu hoàn nguyên cũng được dùng như phẩm màu phân tán (dạng không tan đã nghiền mịn) để nhuộm xơ tổng hợp hoặc làm pigment in hoa.

Trước những năm 70 của thế kỷ này, phẩm màu hoàn nguyên chiếm tỷ lệ khá lớn trong tổng số phẩm màu tổng hợp sản xuất trên thế giới (đến 23%) nhưng hiện nay nó chỉ chiếm khoảng 17% vì giá thành cao và công nghệ nhuộm phức tạp. Theo cấu tạo hóa học thì phẩm màu hoàn nguyên được chia thành 2 phân nhóm:

- Phẩm màu indigoit gồm indigo và dẫn xuất của nó
- Phẩm màu hoàn nguyên đa vòng.

Bên cạnh dạng không hòa tan, để dễ dàng cho quá trình nhuộm, người ta còn sản xuất ra loại hoàn nguyên tan.

Nếu như đến mãi cuối thế kỷ XIX người ta chỉ biết có một phẩm màu hoàn nguyên duy nhất là indigo tách từ lá chàm được trồng thành đồn điền ở các nước nhiệt đới thì đến năm 1940 hầu hết các phẩm màu hoàn nguyên quan trọng đã được tổng hợp, đã bổ sung và hoàn thiện các phân nhóm của lớp phẩm màu này. Đến nay, việc sản xuất các loại phẩm màu hoàn nguyên cũng lại, xu hướng chung là tìm cách biến tính hoặc phối chế những màu có chất lượng cao cho dễ sử dụng.

Phẩm màu hoàn nguyên vẫn chiếm vị trí quan trọng trong số các phẩm màu được sản xuất trên thế giới. Tuy giá thành cao nhưng chúng có độ bền màu cao với nhiều chỉ tiêu lý hóa nên vẫn được quan tâm sản xuất và hoàn thiện công nghệ nhuộm.

Do không hòa tan trong nước (dạng không tan) nên phẩm màu hoàn nguyên không bắt màu trực tiếp vào vật liệu dệt. Khi bị khử và chuyển về dạng lầy cô bazơ thì nó mới có ái lực và bắt màu vào xơ sợi. Quá trình khử của phẩm màu hoàn nguyên thuộc loại phản ứng dị thể, tốc độ của phản ứng này phụ thuộc nhiều vào chất khử, nhiệt độ, pH và đặc biệt là kích thước hạt phẩm màu. Kích thước hạt càng nhỏ, phẩm màu được nghiền càng mịn, độ phân tán hạt càng cao thì nó càng được khử nhanh và hoàn toàn. Tùy theo yêu cầu công nghệ nhuộm và in hoa người ta dùng các chất khử có tính năng khác nhau.

Khi nhuộm vật liệu dệt bằng phẩm màu hoàn nguyên dạng không tan (indigoit, đa vòng) thì việc chuẩn bị dung dịch nhuộm rất phức tạp, hơn nữa, dạng lầy cô bazơ của phẩm màu có ái lực lớn với xơ, bắt vào xơ quá mạnh gây nên loang màu và khó thấm sâu vào bên trong xơ. Để đơn giản quá trình chuẩn bị dung dịch nhuộm, thuận tiện cho việc sử dụng phẩm màu nhất là

khi in hoa, người ta đã sản xuất ra loại phẩm màu hoàn nguyên không tan, gọi như vậy vì nó không tan trong nước. Mặt khác, ở dạng phẩm màu có ái lực nhỏ với xơ nên có khả năng điều chỉnh độ đều màu khi nhuộm.

#### 6.4.6. Phẩm màu phân tán

Trước đây, khi mới ra đời phẩm màu phân tán có tên gọi là “phẩm màu tơ axetat”, là những hợp chất màu không tan trong nước do không chứa các nhóm cho tính tan như  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{COONa}$ . Những phẩm màu phân tán loại đầu sản xuất vào những năm hai mươi của thế kỷ này hầu hết là các hợp chất màu gốc azo và antraquinon. Tên gọi của lớp phẩm màu này chỉ rằng chúng có độ hòa tan rất thấp trong nước và phải sử dụng ở dạng huyền phù hay phân tán với kích thước hạt trong khoảng  $0,2-2\mu\text{m}$ , được dùng để nhuộm loại xơ nhân tạo ghét nước duy nhất bấy giờ là xơ axetat.

Theo hướng này khi các xơ tổng hợp ra đời và dần trở thành nguyên liệu quan trọng của ngành dệt thì những phẩm màu phân tán kiểu mới đã được tổng hợp để đáp ứng yêu cầu nhuộm cho các xơ: polyamit, polyester, polyacrylonitrin, polyvinyllic và các xơ tổng hợp khác nữa. Vì trong phân tử của phẩm màu phân tán có chứa các nhóm amin tự do hoặc đã bị ankyl hóa ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2\dots$ ) đặc biệt là có chứa nhóm amin đã bị thế bằng gốc alkyl hydroxyl ( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) nên những phẩm màu này dễ dàng phân tán trong nước hơn. Theo phân lớp kỹ thuật, phẩm màu phân tán có thể chia thành 3 phân nhóm như sau:

- Loại thông thường và có thể diazo hóa sau nhuộm.
- Loại chứa trong phân tử, nguyên tử kim loại.
- Loại phân tán hoạt tính, có thể liên kết với xơ bằng liên kết hóa trị.

Độ hòa tan của phẩm màu phân tán trong nước rất thấp, ở  $25^\circ\text{C}$  chỉ tiêu này của đa số phẩm màu chỉ vào khoảng  $0,2-8\text{mg/l}$ , còn ở  $80^\circ\text{C}$  độ hòa tan của chúng cũng chỉ đạt tới  $50-350\text{mg/l}$  là tối đa.

Đối với những xơ tổng hợp ghét nước thì độ hòa tan của phẩm màu trong nước càng thấp, phẩm màu càng dễ bắt màu vào xơ theo cơ chế dung dịch rắn. Để đạt được yêu cầu phân bố thật đều, lúc đầu là mặt ngoài, sau đó là trong xơ thì phẩm màu loại này phải nghiền đến dạng cực mịn và phân bố đều trong dung dịch nước ở dạng phân tán cao để chúng có thể dễ dàng đi vào xơ ở điều kiện nhuộm. Để giải quyết yêu cầu này, ngoài dạng bột mịn được phân tán cao người ta còn sản xuất ra loại phẩm màu phân tán tạm thời trong nước có tên thương phẩm là socacet. Trong quá trình nhuộm, ở nhiệt độ cao nhóm cho tính tan tạm thời này sẽ tách ra, giải phóng phân tử phẩm màu không hòa tan trong nước, phân bố đều trong dung dịch ở dạng đơn phân tử và cũng bắt màu vào các xơ nhiệt dẻo ghét nước như là loại không tan trong nước.

Hiện nay phẩm màu phân tán được sản xuất ở dạng bột mịn phân tán cao và siêu mịn chứa từ 15-50% chất màu tùy mặt hàng của mỗi hãng, phần còn lại là chất phân tán, chất ngấm, và phụ gia khác. Người ta cũng sản xuất loại bột nhão phân tán cao chứa 10-20% chất màu, phần còn lại là chất phân tán, chất ngấm, nước và chất chống vón cục. Bột nhão có đặc điểm là mức độ nghiền mịn và phân tán của các hạt rất cao, có đến 85% số hạt có kích thước dưới 0,5-2  $\mu\text{m}$ , chúng rất thích hợp để nhuộm theo phương pháp gia nhiệt khô.

#### 6.4.7. Phẩm màu azo không tan

Phẩm màu azo không tan còn có tên gọi khác như phẩm màu lạnh, phẩm màu đá và phẩm màu naphtol, chúng là những hợp chất có chứa nhóm azo trong phân tử nhưng không chứa các nhóm có tính tan như:  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{COONa}$  nên chúng không hòa tan trong nước. Để nhuộm vật liệu dệt người ta phải tổng hợp chúng trực tiếp trên vải từ hai loại hợp chất trung gian có tên gọi là thành phần azo và thành phần diazo. Phản ứng kết hợp azo thường



phải tiến hành ở nhiệt độ thấp ( $0-5^{\circ}\text{C}$ ) bằng cách làm lạnh dung dịch nhuộm hoặc thêm nước đá vào máng nhuộm nên phẩm màu có tên là “nhuộm lạnh”, “nhuộm đá”.

Do nằm trên vải ở dạng không tan trong nước nên phẩm màu loại này là độ bền màu cao với gia công ướt, còn độ bền màu với ánh sáng và ma sát thì không cao lắm. Tuy nhiên lớp phẩm màu này cần được sử dụng rộng rãi vì công nghệ nhuộm đơn giản, giá thành thấp, màu của phẩm màu tươi. Khó khăn thường gặp phải khi chuẩn bị dung dịch hiện màu (thành phần azo) được khắc phục bằng cách chế sẵn các hỗn hợp ổn định của các bán thành phẩm, trong điều kiện nhuộm hay in hoa chúng mới thể hiện khả năng phản ứng.

Nhờ chứa trong phân tử nhóm azo, nhóm này có thể bị phá vỡ dưới tác dụng của chất khử làm cho phẩm màu bị mất màu, nên chúng được sử dụng nhiều để in hoa theo phương pháp in phá màu. Theo các số liệu mới nhất thì hiện nay người ta sử dụng gần 80 hợp chất làm thành phần diazo và 60 hợp chất làm thành phần azo để tổng hợp gần 5000 màu khác nhau (theo lý thuyết) trong các gam màu từ vàng đến đen. Song số màu được ứng dụng rộng rãi thì không đến như vậy và chủ yếu để nhuộm, in hoa vải từ xơ xenlulô.

Ưu điểm của việc nhuộm azo không tan là có thể nhuộm từ các bán thành phẩm, không cần chế tạo đến dạng phẩm màu hoàn chỉnh nên giá thành thấp hơn so với các loại phẩm màu khác. Song vấn đề phức tạp ở chỗ phải chọn được hai loại bán thành phẩm phù hợp để đáp ứng hàng loạt các đòi hỏi phức tạp như:

- Dễ hấp phụ lên mặt xơ và khuếch tán sâu vào xơ;
- Có tốc độ phản ứng cao để hiện màu, thỏa mãn các điều kiện công nghệ nhuộm gián đoạn, liên tục và in hoa;

- Điều kiện phản ứng vừa phải, không làm tổn thương đến xơ sợi,...

Vì vậy ngoài những bán thành phẩm để tổng hợp phẩm màu azo không tan truyền thống, đã bắt đầu sử dụng những loại khác như: ftaloxiamin, aroylenimindazol.

Gam màu của phẩm màu azo không tan thiếu màu vàng, xanh lam thuần khiết và xanh da trời. Màu của chúng chỉ đạt cấp trung bình và khá với tác dụng của gia công ướt, ma sát và ánh sáng, thua các chỉ tiêu này của phẩm màu hoạt tính và hoàn nguyên. Một trong những biện pháp để nâng cao độ bền màu của phẩm màu azo không tan với giặt và ma sát là dùng các bán chế phẩm có khả năng tương tác hóa học với xơ, vì vậy thay cho các azoamin thông thường (thành phần diazo) người ta dùng các este của 4- $\beta$ -hydroxyl-etylsunfonyl-2-aminoanizol sunfonat có công thức  $H_2N-R-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$  để tận dụng khả năng phản ứng với xơ của nhóm vinylsunfon ( $H_2N-R-SO_2-CH=CH_2$ ) khi xử lý trong môi trường kiềm.

#### 6.4.8. Phẩm màu pigment

Pigment là những hợp chất có cấu tạo hóa học khác nhau có đặc điểm chung là không tan trong nước do trong phân tử không chứa các nhóm cho tính tan ( $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ) hoặc các nhóm này bị chuyển về dạng muối bari, canxi không tan trong nước. một số pigment hữu cơ tuy không tan trong nước nhưng hòa tan trong một số dung môi hữu cơ được dùng để nhuộm dầu mỡ, xăng, sáp. Đa số pigment có độ bền màu cao với ánh sáng và bền với nhiệt độ cao, không bị di tản để bắt vào sang phần vật liệu để trắng, có khả năng bao phủ cao và thuần sắc, tươi màu.

Pigment các loại đều được nghiền siêu mịn, có kích thước hạt nhỏ hơn  $1 \mu m$ , được sản xuất ở dạng phân tán cao hoặc bột nhão chứa 15-25% pigment nguyên chất, phần còn lại là các phụ gia.

Pigment được sử dụng nhiều để trang trí bề mặt (nhuộm và đặc biệt là in hoa) các sản phẩm dệt và một số sản phẩm khác (giấy, da, cao su, chất dẻo), nó còn được dùng nhiều trong công nghiệp sơn, ấn loát và nhuộm chất dẻo ở dạng khối.

Trong công nghiệp dệt các loại pigment azo, ftaloxianin và hoàn nguyên được sử dụng nhiều để nhuộm, in hoa vải và các sản phẩm dệt. Ưu điểm của việc sử dụng pigment là công nghệ tương đối đơn giản, có thể dùng cho tất cả các loại vải, có thể phối trộn các loại pigment với bất kỳ tỷ lệ nào nên cho phép mở rộng gam màu. Ngoài ra hầu hết các loại pigment đều có khả năng nhuộm màu cao, màu của chúng bền với giặt giũ và ánh sáng. Mặt hàng để nhuộm và in hoa rất rộng bao gồm vải và các sản phẩm may mặc, trang trí và vải công nghiệp. Nhược điểm của phương pháp nhuộm và in pigment là màu kém bền với ma sát khô và ướt, vải ít nhiều bị cứng.

Vì pigment không có ái lực với xơ sợi nên khi sử dụng nó để nhuộm cũng như in hoa phải dùng màng cao phân tử gắn nó vào vải, đây là điểm đặc trưng của phương pháp nhuộm này. Thành phần máng nhuộm gồm có: pigment dạng siêu mịn, chất tạo màng, chất tạo liên kết ngang, xúc tác và chất làm mềm.

Phương pháp in pigment được sử dụng rất phổ biến để in hoa vải và nhiều loại sản phẩm dệt vì công nghệ đơn giản và có thể in cho bất kỳ loại vải và sản phẩm dệt nào. Cũng giống như khi nhuộm pigment, hồ in gồm có: pigment được nghiền siêu mịn nhão, chất tạo màng và tạo cấu trúc mắt lưới có tên gọi thương phẩm là bindơ (binder) hay fixer..thành phần quan trọng của hồ in pigment là hồ. Vì dùng chất tạo màng để gắn phẩm màu vào vải nên không thể dùng không thể dùng các loại hồ thông thường từ cao phân tử thiên nhiên và cao phân tử tổng hợp như khi in bằng các lớp phẩm màu khác. Lớp hồ thích hợp cho in pigment là hồ nhũ tương dầu trong nước hoặc

nước trong dầu (OW, WO), sau khi in và sấy nước và dầu đều bay hơi, không để lại màng hồ trên vải, không làm cho vải cứng. song khi dùng loại hồ này có thể gây hỏa hoạn nên gần đây người ta đã sử dụng hồ tổng hợp có hàm lượng chất khô rất nhỏ với tên thương phẩm là lutexal HP và HSD. Hàm lượng các loại hồ này trong dung dịch chỉ chiếm 2 -5 % khối lượng chung của hồ cũng đủ độ đặc cần thiết.

Ngoài việc sử dụng để nhuộm và in hoa trong công nghiệp dệt, sử dụng để nhuộm chất béo, chất dẻo và cao su như đã trình bày ở trên, pigment còn được sử dụng vào nhiều lĩnh vực khác nữa.

Những loại pigment có màu tươi, có độ bền màu cao với ánh sáng như: pigment ftaloxianin, pigment của phẩm màu hoàn nguyên và một số pigment gốc azo bền màu được dùng để chế tạo thuốc vẽ dùng trong hội họa. Những loại pigment có độ bền màu cao với ánh sáng: pigment của một số phẩm màu axit, pigment ftaloxianin, pigment của phẩm màu hoàn nguyên được dùng để sản xuất bột màu cao cấp trong xây dựng. nhờ chúng có khả năng phủ bề mặt cao, cường độ màu cao hơn rất nhiều so với bột màu từ oxit kim loại nên liều lượng dùng thấp hơn nhiều so với bột màu vô cơ. Chúng được sử dụng làm bột màu và sơn màu quét tường, men màu của vật liệu trang trí không nung (gạch bông)

Những loại pigment có màu tươi, có ánh sáng huỳnh quang cao nhưng pigment là muối bari của phẩm màu bazo và những pigment khác có chất lượng tương tự được sử dụng để chế tạo các loại mực màu dùng trong công nghiệp in văn hóa phẩm, chỉ màu, mực in trên bao bì bằng giấy và bằng các loại màng PE, PP, PVC, mực in lên kim loại.

Những loại pigment có màu tươi, có độ bền màu cao với ánh sáng và dung môi hữu cơ được dùng để pha sơn màu.

Một số loại pigment có màu tươi đã làm sạch tạp chất, không độc và không gây dị ứng cho da được sử dụng để chế tạo mỹ phẩm như: son môi, phấn màu, kem màu trang điểm.