

LỜI NÓI ĐẦU

Nền kinh tế nước ta đang trên đà đổi mới và phát triển, nhu cầu thuốc nhuộm và chất màu hữu cơ dùng để nhuộm và in hoa hàng dệt kể cả các mặt hàng hiếm như lụa tơ tằm, len và các mặt hàng từ nhiều loại sợi tổng hợp tăng lên nhanh chóng. Thuốc nhuộm và chất màu còn được sử dụng nhiều trong các ngành mà trước đây chưa có nhu cầu cao như: pha chế sơn, màu, nhuộm, nhựa hoá học và cao su, nhuộm giấy, in văn hoá phẩm và bao bì, nhuộm da thuộc và lông thú; chúng cũng được dùng để nhuộm chiếu cói, mây tre, nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm v.v. Thuốc nhuộm và chất màu đang được sử dụng để tạo dáng đẹp cho các mặt hàng tiêu dùng, phục vụ cho một thời trang rất đa dạng của hàng may mặc và trang trí màu sắc trong nhiều lĩnh vực của cuộc sống. Song nước ta chưa chế tạo được thuốc nhuộm, dường như toàn bộ thuốc nhuộm dùng cho các lĩnh vực kể trên đều phải nhập khẩu. Một số viện và trường đại học đang nghiên cứu chế tạo nhưng vẫn còn ở giai đoạn thử nghiệm. Thuốc nhuộm và chất màu lại là loại vật tư khá đắt, việc nắm vững tính năng của mỗi chủng loại, lựa chọn cho đúng mặt hàng để chế tạo hay sử dụng bảo đảm đạt chất lượng và hiệu quả màu sắc cao nhất mà lại tiết kiệm nhất là việc làm không dễ dàng.

Biên soạn cuốn sách này chúng tôi có ý định đáp ứng phần nào những kiến thức cơ bản nhất cho số đông bạn đọc về lý thuyết màu sắc, về nguyên tắc tổng hợp thuốc nhuộm; về tên gọi, cấu tạo hoá học, tính chất và phạm vi sử dụng của các lớp thuốc nhuộm kỹ thuật; về các phương pháp kiểm tra, đánh giá và phân tích thuốc nhuộm.

Chương I và chương III do PGS, TS Cao Hữu Trượng biên soạn, Chương II và IV do PGS, TS Hoàng Thị Linh biên soạn. Phần bổ sung do PGS, TS Hoàng Thị Linh biên soạn. Nội dung trình bày trong tập sách không những là những kiến thức và hiểu biết chung được lựa chọn trong các tài liệu mà còn là những kinh nghiệm chuyên môn đã tích lũy được sau nhiều năm công tác, giảng dạy.

Chúng tôi hy vọng cuốn sách này sẽ là tài liệu tham khảo bổ ích cho nhiều cán bộ khoa học, kỹ sư, cán bộ kỹ thuật đang dành thời gian cho việc nghiên cứu chế tạo và sử dụng thuốc nhuộm; nó cũng giúp các nhà doanh nghiệp, các cán bộ làm công tác giao dịch xuất nhập khẩu. Đặc biệt cuốn sách này còn giúp ích cho nhiều sinh viên, học sinh các trường đại học, cao đẳng và trung học chuyên nghiệp đang theo học các ngành hoá, cũng như nhiều bạn đọc đang quan tâm về vấn đề này.

Mặc dù chúng tôi đã hết sức cố gắng, song cuốn sách không tránh khỏi còn có những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được ý kiến phê bình góp ý của các bạn đồng nghiệp và bạn đọc gần xa để các tác giả có dịp rút kinh nghiệm và bổ khuyết. Chúng tôi rất hân hạnh được trao đổi trực tiếp hoặc bằng thư từ với bạn đọc theo địa chỉ:

Bộ môn Vật liệu và Công nghệ Hoá dệt,

Khoa Công nghệ Dệt - May và Thời trang,

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

hoặc Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội.

Chúng tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn chân thành đến Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật và chị Kim Anh đã hết sức giúp đỡ chúng tôi xuất bản cuốn sách này.

Các tác giả

MỞ ĐẦU

1. SƠ LƯỢC VỀ THUỐC NHUỘM

Trong cuộc sống muôn màu của con người thuốc nhuộm được sử dụng rất đa dạng trong nhiều lĩnh vực và nhiều ngành kinh tế khác nhau. Trong kỹ thuật và trong sinh hoạt chúng ta thường gặp các thuật ngữ như: thuốc nhuộm, pigment, bột màu v.v. chúng đều là các hợp chất có màu nhưng bản chất, cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng thì khác nhau, cần phân biệt cho đúng.

Thuốc nhuộm là tên chỉ chung những hợp chất hữu cơ có màu (gốc thiên nhiên và tổng hợp) rất đa dạng về màu sắc và chủng loại, chúng có khả năng nhuộm màu, nghĩa là bắt màu hay gắn màu trực tiếp cho các vật liệu khác. Tùy theo cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng của chúng mà người ta chia thuốc nhuộm thành các nhóm, họ, loại, lớp khác nhau. Pigment là tên chỉ một số thuốc nhuộm hữu cơ không hoà tan trong nước và một số hợp chất vô cơ có màu như các oxit và muối kim loại. Đặc điểm chung của pigment là không hoà tan trong nước, không có ái lực với các vật liệu khác, nó được dùng để nhuộm màu cho các vật liệu khác bằng cách gián tiếp hoặc nhờ màng liên kết hoặc bằng cách phân phối sâu trong khối vật liệu. Bột màu là thuật ngữ chủ yếu chỉ các hợp chất vô cơ có màu được dùng trong lĩnh vực sản xuất vật liệu xây dựng.

Thuốc nhuộm được dùng chủ yếu để nhuộm vật liệu dệt từ xơ thiên nhiên (bông, lanh, gai, len, tơ tằm...), xơ nhân tạo (vixco, axetat, polyno,...) và xơ tổng hợp (polyamit, polyeste, polyacrylonitrin, polyvinyl, polyolefin...). Ngoài ra chúng còn được dùng để nhuộm cao su, chất dẻo, chất béo, sáp, xà phòng; để chế tạo mực in trong công nghiệp ấn loát, để chế tạo văn phòng phẩm, vật liệu làm ảnh màu dùng làm chất tăng và giảm độ nhạy với ánh sáng.

Để nhuộm các loại vật liệu dệt ưa nước người ta dùng những lớp thuốc nhuộm hoà tan trong nước, chúng khuếch tán và gắn màu vào xơ sợi nhờ các lực liên kết hoá lý, liên kết ion hoặc liên kết đồng hoá trị với thuốc nhuộm hoạt tính. Để nhuộm các loại vật liệu dệt ghét nước và nhiệt dẻo (xơ axetat và xơ tổng hợp) người ta dùng loại thuốc nhuộm không tan trong nước, sản xuất ở dạng bột mịn phân tán cao gọi là thuốc nhuộm phân tán, nó bắt màu vào xơ sợi theo cơ chế hoà tan (xơ sợi là dung dịch rắn) hoặc phân bố sâu trong hệ thống mao quản của xơ.

Để nhuộm cao su, chất dẻo, chỉ màu, mực in, sơn màu, người ta dùng pigment và những loại thuốc nhuộm không tan trong nước. Trong trường hợp này pigment hay thuốc nhuộm được gắn vào vật liệu hoặc là nhờ chất tạo màng (khi nhuộm bề mặt) hoặc là trộn với khối vật liệu để phân bố chúng sâu trong đó. Khi nhuộm chất béo, dầu, mỡ, xăng, vecni nitro người ta dùng loại thuốc nhuộm hoà tan trong các vật liệu này.

2. THUỐC NHUỘM THIÊN NHIÊN

Từ thời thượng cổ loài người đã biết sử dụng thuốc nhuộm thiên nhiên lấy từ thực vật và động vật: Bằng các mẫu vật khai quật được ở Kim Tự Tháp Ai Cập, ở Trung Quốc và Ấn Độ người ta xác định rằng trước công nguyên 1500 năm người Ai Cập đã biết dùng indigo (màu xanh chàm) để nhuộm vải và sử dụng phổ biến alizarin lấy từ rễ cây marena để nhuộm màu đỏ, sử dụng campech chiết xuất từ gỗ sồi để nhuộm màu đen cho len và lụa tơ tằm. Ngoài ra người ta còn chiết xuất được các màu vàng, tím và đỏ - tím từ một số loại cây khác nhau.

Trừ màu xanh chàm và màu đỏ alizarin là có độ bền màu cao, nhìn chung thuốc nhuộm thiên nhiên có độ bền màu thấp, nhất là với ánh sáng, cường lực màu nhỏ do chứa trong phân tử hệ thống mang màu kém bền. Hơn nữa hiệu suất khai thác thuốc nhuộm từ thực vật rất thấp, phải dùng nhiều tấn nguyên liệu mới thu được một kilôgam thuốc nhuộm, nên giá thành rất cao. Vì vậy đến nay hầu hết thuốc nhuộm thiên nhiên đã bị thay thế bằng thuốc nhuộm tổng hợp, số còn lại chủ yếu được dùng để nhuộm thực phẩm hoặc nhuộm vải của các dân tộc ít người theo phong tục cổ truyền.

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

2.1. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu vàng

Tất cả thuốc nhuộm thiên nhiên màu vàng đều có nguồn gốc thực vật. Màu vàng quan trọng hơn cả được dùng trong nhiều thế kỷ qua là rezeđa. Khi phối nó với màu xanh chàm sẽ nhận được màu xanh lục gọi là màu Lincon tuyệt đẹp.

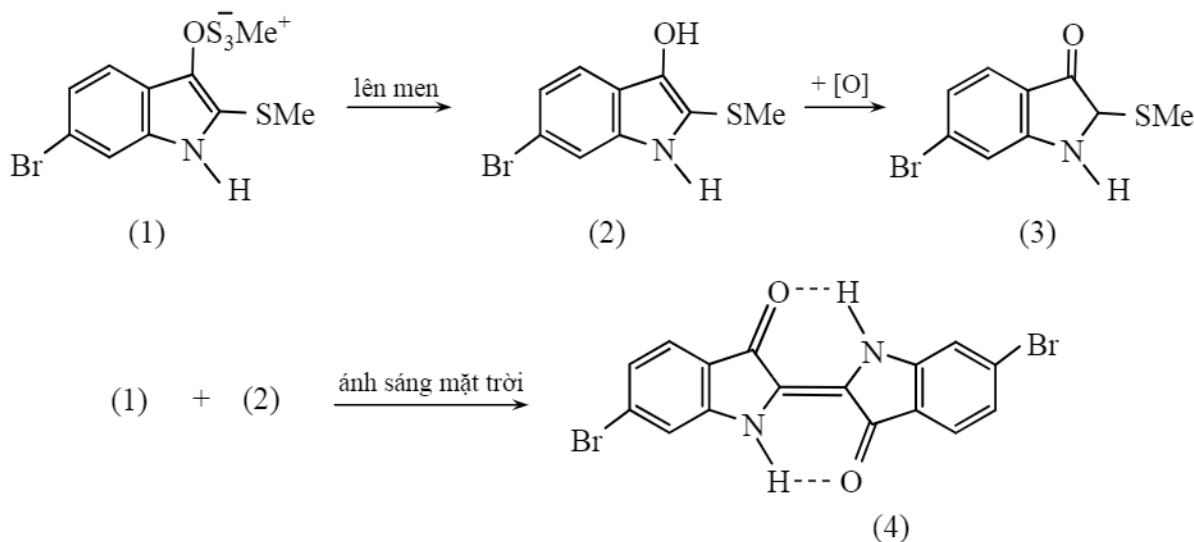
2.2. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ

Khác với các màu vàng, ba trong số bốn thuốc nhuộm màu đỏ thiên nhiên (cecmec, cosenil, lac) có nguồn gốc động vật, song màu đỏ quan trọng nhất vẫn là marena hay còn gọi là alizarin thu được từ thực vật. Tất cả các thuốc nhuộm màu đỏ kể trên đều là dẫn xuất hiđroxy của antraquinon. Các dẫn xuất khác nhau của chúng còn có ứng dụng đến ngày nay do chúng có màu tươi ánh, có độ bền màu rất cao với ánh sáng. Vì vậy có thể nói rằng thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ có độ bền màu với các chỉ tiêu cao hơn nhiều so với các màu vàng.

2.3. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ tía

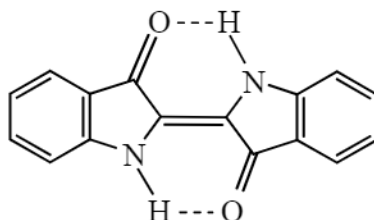
Cấu tạo của thuốc nhuộm thiên nhiên màu đỏ tía đã được Fridlender tìm ra vào năm 1909, đó chính là 6,6'-đibromindigo (4).

Gần đây từ thân lá của cây *Dacathais orbita* người ta đã xác định được quá trình tạo thành màu đỏ tía này. Hợp chất ban đầu là tirindoxysunfat (1) có màu ghi, khi thủy phân bằng men nó sẽ chuyển thành tirindoxyl (2), một phần bị oxy hoá bằng oxy của không khí đến 6-brom-2-metyl-tioindoleninon (3). Đến lượt mình hợp chất (3) này lại kết hợp với (2) để thành phức 1: 1 kiểu quihiđron (tiriverđin), dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời nó biến thành 6,6'-đibromindigo (4) là gốc của màu đỏ tía. Quá trình đó như sau:



2.4. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu xanh chàm

Trong các màu xanh thiên nhiên có màu xanh lam vaidā và màu xanh chàm được dùng đến ngày nay. Lúc đầu người ta cho rằng đó là hai màu khác nhau, về sau mới biết chúng giống nhau về cấu tạo hoá học và chính là indigo tách được từ cây họ chàm có tên khoa học là *Indigofera tinctoria* L, có công thức hoá học như sau:

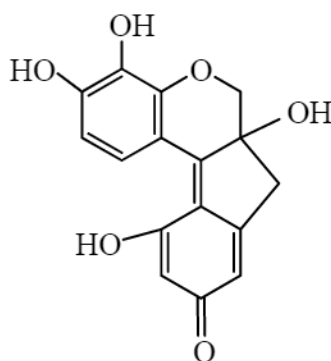


Hiện nay indigo là một trong hai thuốc nhuộm thiên nhiên vẫn còn có ý nghĩa thực tế tuy nó đã được tổng hợp và chế tạo ở phạm vi công nghiệp.

2.5. Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đen

Thuốc nhuộm thiên nhiên màu đen có ý nghĩa thực tế duy nhất là màu đen campec, nó đã được biết từ năm 1500, nhưng đến năm 1812 mới thực sự có ý nghĩa thực tế khi một nhà hoá học Pháp đã tìm thấy nó có khả năng tạo thành phức không tan với muối kim loại có màu đen. Khi mới tách từ gỗ campec ra, hợp chất ban đầu có màu đỏ gọi là hematein, khi kết hợp với muối crôm nó chuyển thành màu đen vì thế mà gỗ campec trở nên có giá trị.

Hematein có công thức như sau:



Mặc dù chưa biết cụ thể cấu tạo của phức kim loại này nhưng người ta cho rằng nó có cấu trúc đại phân tử, trong đó ion crôm liên kết với các phân tử hematein để tạo thành phức. Cần nhấn mạnh rằng đa số thuốc nhuộm tổng hợp màu đen dùng trong ngành dệt và một số ngành khác đều là hỗn hợp của hai hoặc 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, vẫn có ý nghĩa đến bây giờ.

2.6. Sử dụng thuốc nhuộm thiên nhiên ở Việt Nam

Chưa có tài liệu nào cho biết cụ thể niên đại người Việt Nam biết dùng các màu thiên nhiên, chỉ biết rằng cộng đồng các dân tộc Việt Nam từ thời thượng cổ đã dùng thuốc nhuộm thiên nhiên trong đời sống. Kinh nghiệm dùng thuốc nhuộm lấy từ thảo mộc đã truyền từ đời này sang đời khác ở các miền, các vùng có các loại cây này.

Đến nay đồng bào thiểu số ở các tỉnh miền núi phía Bắc vẫn còn dùng lá chàm để nhuộm màu xanh lam. Những thập kỷ đầu của thế kỷ này một số vùng ở Bắc Bộ đã dùng

nước chiết từ củ nâu để nhuộm màu nâu tươi, khi nhúng vào bùn ao thì màu nâu này chuyển thành màu đen rất bền và đẹp (đây cũng là một dạng phức của thuốc nhuộm với ion kim loại nặng có trong bùn). Ngoài ra để nhuộm nâu và đen người ta còn dùng lá bàng, vỏ sù, vỏ vẹt và một số vỏ và lá cây khác nữa. Để nhuộm đen một số vùng ở Nam Bộ còn dùng nước chiết từ quả mặc nưa để nhuộm lót sau đó nhúng vào bùn sông Hậu sẽ tạo thành màu đen bền và đẹp.

Một số loại lá và quả được dùng để nhuộm thực phẩm như: quả giảnh giảnh, bột nghệ để nhuộm màu vàng, lá cơm sôi để nhuộm xôi màu đỏ v.v. Đến nay vẫn chưa có cơ sở tổ chức chiết tách thuốc nhuộm thiên nhiên để dùng vào mục đích kỹ thuật và dân sinh; việc sử dụng chúng ở nước ta vẫn dựa vào kinh nghiệm dân gian của từng miền.

3. THUỐC NHUỘM TỔNG HỢP

Đến nay việc nghiên cứu và chế tạo thuốc nhuộm tổng hợp đạt đến đỉnh cao cả về mặt khoa học và công nghệ. Các hãng chế tạo đã sản xuất và bán ra trên thị trường thế giới hàng trăm mẫu của trên mười lớp thuốc nhuộm khác nhau; chúng không những có màu sắc đẹp và rất đa dạng mà còn có độ bền màu cao hoặc rất cao với nhiều chỉ tiêu cơ lý và hoá lý. Để đạt được những thành tựu như vậy, việc nghiên cứu và sản xuất chúng cũng phải trải qua các thời kỳ phát triển từ thấp đến cao, từ đơn giản đến phức tạp.

3.1. Các giai đoạn phát triển

Người có vinh dự phát minh ra thuốc nhuộm tổng hợp đầu tiên pararoalinin từ anilin (1855) là I. A. Natason, giáo sư Trường Đại học tổng hợp Vacsava. Sau đó một năm (1856) nhà hoá học trẻ người Anh là V. G. Pekin đã tổng hợp được thuốc nhuộm màu đỏ tím tên gọi là movein thuộc lớp thuốc nhuộm azin và là thuốc nhuộm tổng hợp đầu tiên được sản xuất ở phạm vi công nghiệp. Ít năm sau, ở Lyon, một trung tâm tơ lụa của Pháp, F. E. Vergen đã tổng hợp được thuốc nhuộm bazơ đầu tiên có gốc triphenylmetan, đó là thuốc nhuộm fucxin.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nghiên cứu và chế tạo thuốc nhuộm tổng hợp, trong đó việc phát triển ngành hoá học hữu cơ và việc ra đời xơ sợi tổng hợp là những yếu tố có tầm quan trọng hàng đầu. Quá trình phát triển của thuốc nhuộm tổng hợp có thể chia làm ba giai đoạn.

Giai đoạn thứ nhất (1855 - 1876)

Giai đoạn này được đánh dấu bằng các phát minh và ứng dụng vào sản xuất thuốc nhuộm lớp azin và triphenylmetan (movein, fucxin, tím metyl, inđulin, xanh metylen); một số thuốc nhuộm azo (vàng anilin, nâu bismac, crizoidin) v.v.

Đa số những thuốc nhuộm kể trên thuộc về lớp thuốc nhuộm bazơ, chúng chỉ nhuộm màu cho tơ tằm và len; còn khi dùng để nhuộm vải từ xơ xellulo thì phải dùng hỗn hợp tanin - antimoin làm chất hãm màu (cầm màu). Tất cả những thuốc nhuộm này đều được sản xuất từ anilin và các dẫn xuất của nó nên còn có tên gọi lịch sử là thuốc nhuộm anilin. Xuất phát từ ý định tạo nên thuốc nhuộm có độ bền màu cao trên xơ bông, năm 1863, J. Laifut đã tìm ra quy trình tổng hợp thuốc nhuộm anilin đen bằng cách oxy hoá trực tiếp anilin trên vải.

Phát minh ra phản ứng diazo hoá của P. Griss năm 1858 đã đóng vai trò mở đường và đặt nền móng cho việc sản xuất thuốc nhuộm azo là lớp thuốc nhuộm có phạm vi ứng

dụng rất rộng, với đặc điểm chung là chứa nhóm azo trong phân tử mà các thuốc nhuộm khác không có.

Trong thời kỳ này nhiều nhà khoa học đã chú ý nghiên cứu bản chất của màu sắc và sự liên quan giữa cấu tạo của thuốc nhuộm và màu sắc. Năm 1876, O. Witt đã đề ra thuyết mang màu và trợ màu, là thuyết màu đầu tiên, tuy nó chưa đi sâu vào bản chất mà chỉ dựa vào hiện tượng và đến nay nó chỉ có giá trị lịch sử nhưng nó đã mở đường cho sự phát triển của lý thuyết màu.

Những thuốc nhuộm tổng hợp được phát minh và chế tạo ở giai đoạn thứ nhất không giống những thuốc nhuộm thiên nhiên đang dùng thời bấy giờ, vì vậy đã nảy sinh ý định nghiên cứu và chế tạo những thuốc nhuộm tổng hợp có tính chất tương tự như các thuốc nhuộm thiên nhiên được trọng dụng nhất. Theo hướng đó, năm 1868 K. Grebe và K. Libecman đã chế tạo được thuốc nhuộm alizarin từ 1,2-đibromantraquinon. Cũng năm ấy, A. F. Bayer đã bắt đầu nghiên cứu tổng hợp indigo và năm 1878 ông đã thành công trong việc chế tạo thuốc nhuộm này từ izatin.

Giai đoạn thứ hai (1876 - 1893)

Giai đoạn này được đánh dấu bằng việc bắt đầu sản xuất thuốc nhuộm azo. Những thuốc nhuộm azo được sản xuất loạt đầu tiên hầu hết là thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm cầm màu (alizarin vàng GG) và một số thuốc nhuộm để nhuộm tơ tằm và len, chưa có thuốc nhuộm nào có khả năng bắt màu trực tiếp vào xơ bông. Đến đây lịch sử phát triển thuốc nhuộm ghi nhận một phát kiến tuyệt vời nữa, đó là việc tìm ra thuốc nhuộm côngô, mở đầu cho việc nghiên cứu và sản xuất loại thuốc nhuộm hoà tan trong nước có khả năng tự bắt màu vào xơ xenlulo, và cũng mở đầu cho việc hình thành và hoàn chỉnh dần lớp thuốc nhuộm trực tiếp hay còn gọi là thuốc nhuộm supstantip.

Vào những năm tám mươi của thế kỷ qua R. Holiday đã tìm ra phương pháp tổng hợp thuốc nhuộm azo không tan (azoid) trên vải. Lúc đầu người ta dùng β -naphtol cho kết hợp với *p*-nitroanilin đã diazo hoá để nhận được màu đỏ dùng vào việc nhuộm và in hoa, về sau đã thay thế β -naphtol bằng các arylit của axit β -oxynaphtoic và gọi là naphtol AS. Phương pháp tổng hợp thuốc nhuộm azo không tan trên vải được coi là cơ bản hoàn thiện vào năm 1911.

Giai đoạn thứ ba (1893 - 1902)

Giai đoạn này được đánh dấu bằng sự phát triển sản xuất thuốc nhuộm lưu huỳnh và hoàn thiện công nghệ tổng hợp indigo. Năm 1893 lần đầu tiên trên thị trường thế giới đã xuất hiện thuốc nhuộm lưu huỳnh màu đen có tên gọi thương phẩm là Vidal đen, sau đó lần lượt đã ra đời các màu khác của lớp thuốc nhuộm này.

Năm 1897 A. F. Bayer đã hoàn thiện công nghệ sản xuất indigo ở phạm vi công nghiệp, sau đó R. Bon đã tổng hợp được thuốc nhuộm hoàn nguyên có màu xanh lam giống như indigo gọi là indantren xanh lam, tiêu biểu cho thuốc nhuộm hoàn nguyên dãy antraquinon có độ bền màu và độ ánh rất cao.

Để giảm bớt khó khăn khi chuẩn bị dung dịch nhuộm từ thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan, đầu thế kỷ XX người ta đã thành công trong việc chế tạo thuốc nhuộm hoàn nguyên tan (indigosol, cubozol...). Còn để nâng cao độ bền màu của thuốc nhuộm trực tiếp, năm 1883 người ta đã dùng muối đồng, và dùng muối crôm để tăng độ bền màu cho một số thuốc nhuộm axit. Đến năm 1893 các nhà hoá học đã chế tạo được thuốc nhuộm axit cầm màu hay thuốc nhuộm axit crôm có độ bền màu rất cao với giặt và ánh sáng. Mặt khác khi cầm màu bằng muối kim loại thì màu ban đầu sẽ biến đổi khó khăn cho việc thiết

kế công nghệ nhuộm. Để khắc phục hiện tượng này năm 1915 người ta đã tìm ra qui trình công nghệ tổng hợp thuốc nhuộm axit chứa kim loại 1 : 1 và đến năm 1951 thì tìm ra thuốc nhuộm chứa kim loại 1 : 2 để nhuộm len trong môi trường trung tính.

Vấn đề nhuộm lụa axetat (loại xơ nhiệt dẻo, ghét nước) đã được nghiên cứu và giải quyết từ năm 1921 - 1924, lúc đầu người ta dùng các chế phẩm để nhuộm azo không tan, sau đó dùng các dẫn xuất của nitrodiphenylamin và đơn giản hơn là dùng dẫn xuất của antraquinon gọi là thuốc nhuộm acet. Khi nhu cầu nhuộm xơ tổng hợp đã cao thì ra đời lớp thuốc nhuộm phân tán trên cơ sở này.

Pigment ftaloxianin được sản xuất từ năm 1934, do có độ ánh và độ bền màu rất cao nên trên cơ sở gốc màu này người ta đã sản xuất được pigment xanh da trời và xanh lục, về sau đã dùng gốc màu này để sản xuất một số thuốc nhuộm trực tiếp bền màu và thuốc nhuộm hoạt tính.

Sau đại chiến thế giới lần thứ hai công nghiệp sản xuất xơ sợi tổng hợp đã chuyển sang giai đoạn bùng nổ phát triển, nhiều loại xơ sợi mới ra đời dẫn đến yêu cầu chế tạo những thuốc nhuộm thích hợp cho các loại xơ này. Trong quá trình tìm kiếm ngoài việc hoàn chỉnh dần lớp thuốc nhuộm phân tán, một trường hợp không mong đợi đã được giải quyết, đó là những thuốc nhuộm thuộc lớp bazơ không bền màu với ánh sáng khi nhuộm các loại xơ khác nhưng lại bắt màu rất tốt và có độ bền màu với ánh sáng khá cao trên xơ polyacrylonitrin (PAN), điều này đã dẫn đến việc nghiên cứu và sản xuất loại thuốc nhuộm bazơ riêng cho yêu cầu này gọi là thuốc nhuộm cation.

Một trong những thành quả tuyệt vời trong 40 năm gần đây của hoá học thuốc nhuộm là việc phát minh ra thuốc nhuộm hoạt tính, chúng có khả năng tạo thành mối liên kết hoá trị với xơ nên có độ bền màu cao với gia công ướt. Năm 1965 hãng ICI (Anh) đã sản xuất ra thuốc nhuộm hoạt tính đầu tiên có tên gọi là procion, tiếp theo năm 1957 hãng Ciba (Thụy Sĩ) đã sản xuất ra thuốc nhuộm hoạt tính gọi là Cibacron. Từ đó nhiều nước và nhiều hãng có công nghiệp hoá học phát triển đã nghiên cứu và sản xuất thuốc nhuộm hoạt tính với chất lượng ngày càng nâng cao, chủng loại ngày càng mở rộng để bảo đảm tỷ lệ liên kết hoá học với xơ cao, ít bị thủy phân, bền màu, tươi màu và công nghệ nhuộm đơn giản.

Chương I

LÝ THUYẾT VỀ MÀU SẮC

1. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA CÁC THUYẾT MÀU

Từ lâu các nhà khoa học đã nghiên cứu và tìm cách giải thích câu hỏi: tại sao thế giới xung quanh ta lại có màu và màu của chúng lại khác nhau? Đây là vấn đề rất hay nhưng cũng rất khó, đã trải qua nhiều thế kỷ cho đến khi các ngành khoa học về vật lý và hoá học phát triển đến mức cao mới tìm được những 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 nói chung và thuốc nhuộm nói riêng. Đến nay nhờ dựa vào lý thuyết màu người ta đã định hướng cho việc tổng hợp nên những chất màu và thuốc nhuộm mới rất phong phú và đa dạng. Dưới đây là tóm tắt nội dung của các thuyết màu được sử dụng nhiều hơn cả.

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 màu 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:

$-\text{CH}=\text{CH}-$	nhóm etylen
$-\text{N}=\text{N}-$	nhóm azo
$-\text{CH}=\text{N}-$	nhóm azo metyl
$-\text{N}=\text{O}$	nhóm nitrozo
$-\text{NO}_2$	nhóm nitro
$>\text{C}=\text{O}$	nhóm cacbonyl

Theo O. Witt thì những hợp chất hữu cơ chứa nhóm mang màu được gọi là “chất mang”. Ngoài các nhóm mang màu cần thiết, khi đưa thêm vào phân tử của chất mang một nhóm nguyên tử gọi là nhóm trợ màu thì màu của hợp chất sẽ sâu hơn và sẽ có khả năng nhuộm màu cho một số vật liệu thích hợp. Trong số các nhóm trợ màu thì quan trọng hơn cả là: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dựa vào thuyết mang màu người ta đã rút ra một số kết luận có tính chất quy luật như sau:

- khi liên kết nối đôi cách trong phân tử của hợp chất hữu cơ được kéo dài thêm 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 phần phân tử và không phá vỡ hệ thống mối liên kết nối đôi cách cũng làm cho màu sâu hơn;

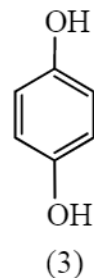
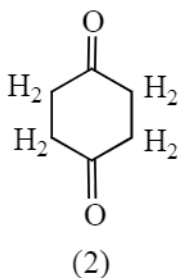
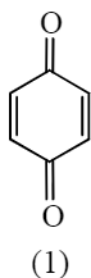
- việc chuyển nhóm trợ màu thành dạng muối và alkyl hoá nhóm amin sẽ dẫn đến sâu màu;

- khi alkyl hoá nhóm hiđroxyl trong nhân thơm hoặc chuyển nhóm trợ màu vào liên kết vòng thì màu của hợp chất sẽ nhạt đi.

Tuy chưa có những giải thích thoả mãn 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 việc tổng hợp chất màu và thuốc nhuộm, một số khái niệm đến nay vẫn còn được sử dụng.

1.2. Thuyết màu quinoit

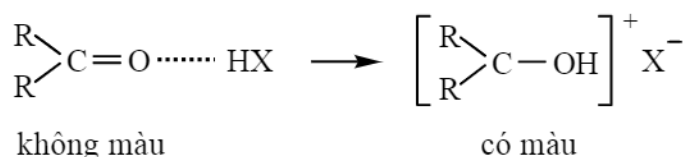
Thuyết màu này được R. Nesaki đề xuất năm 1888, theo ông thì các hợp chất hữu cơ có màu là do trong phân tử của chúng có chứa nhân thơm ở dạng quinoit. Để minh hoạ cho thuyết này người ta đã dẫn ra thí dụ sau đây: parabenzoquinon (1) có màu vàng do có cấu tạo quinoit; khi bị khử đến 1,4-xyclohexandion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



Thuyết mang màu đã 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 được các quy luật chung, một số trường hợp ngoại lệ (hợp chất có màu nhưng không viết được cấu tạo quinoit) dùng thuyết này không giải đáp được hiện tượng màu.

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 “Galocromy”, thể hiện ở các hợp chất hữu cơ có chứa nhóm cacbonyl ($>C=O$), màu của chúng sẽ sâu hơn dưới tác dụng của axit hay muối kim loại. Để làm rõ hơn 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 thể liên kết với axit hay muối của kim loại làm cho màu sâu hơn, và có cấu tạo muối có thể viết tổng quát như sau:



ở đây R là các gốc hữu cơ; HX là axit khoáng.

Năm 1928 Đinte - Vixinge 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.

1.4. Thuyết dao động màu

Để giải thích bản chất của hiện tượng màu, năm 1910 Porai - Cosix (nhà bác học người Nga) lần đầu tiên đã nghiên cứu sâu về thực chất của hiện tượng màu, đã gần khả năng hấp thụ các tia sáng với quá trình thay đổi các mối liên kết giữa các nguyên tử trong các hợp chất màu. Theo ông thì trong phân tử của hợp chất hữu cơ chưa bão hoà liên tục xảy ra biến đổi hoặc dao động các liên kết, và giả thiết rằng sự hấp thụ chọn lọc các tia sáng là kết quả của sự giao thoa giữa dao 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 dao động của các liên kết của hợp chất hữu cơ ở mức đồng bộ với dao động 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 có màu. Thuyết dao động màu đã tiến thêm một bước nữa trong việc giải thích bản chất của màu sắc.

1.5. Thuyết nhiễm sắc

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

Trạng thái nhiễm sắc của một hợp chất sẽ xuất hiện khi ở một đầu của hệ thống mối liên kết nối đôi cách 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 mối liên kết nối đôi cách làm phát sinh ra trạng thái đặc biệt của phân tử đó là sự cạnh tranh điện tích của các nhóm ở hai đầu hệ thống mối liên kết nối đôi cách, chuyển hợp chất sang trạng thái có màu. Thuyết nhiễm sắc đã góp phần giải thích bản chất màu của một số thuốc nhuộm hữu cơ.

Các thuyết màu kể trên đã đóng vai trò nhất định trong việc nghiên cứu và giải thích hiện tượng màu, song do những hạn chế về điều kiện và phương tiện nghiên cứu, chưa có thuyết nào được coi là hoàn hảo, nhất là chưa giải thích được đầy đủ bản chất của màu sắc. Bản chất của màu sắc gần đây đã được nghiên cứu và giải thích đầy đủ hơn bằng thuyết điện tử.

2. LÝ THUYẾT MÀU HIỆN ĐẠI

2.1. Bản chất của màu sắc trong tự nhiên

Màu sắc là một hiện tượng phụ thuộc chủ yếu vào các yếu tố sau đây:

- 1- Cấu tạo của vật thể có màu;
- 2- Thành phần của ánh sáng chiếu vào vật thể và góc quan sát;
- 3- Tình trạng của mắt người quan sát.

Màu sắc của mọi vật trong thế giới tự nhiên xung quanh chúng ta rất phong phú và đa dạng. Trước tiên nó phụ thuộc vào cấu tạo hoá học của vật thể. Do có 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.