

Покраска меха в средние и темные тона обычно включает три стадии: уморение, протравливание, крашение, а при покраске в светлые тона - отбеливание.

Операция уморения проводится для повышения способности меха, особенно острого волоса, к окрашиванию. Для этой обработки применяют щелочные растворы, которые наносят на волосяной покров меха шкурки щеткой или путем обработки её в ванне. Щелочные растворы удаляют с поверхности волоса меха жир и частично разрушают кератин.

Условия обработки - продолжительность, температуру, уровень pH и концентрацию химических веществ - определяют в зависимости от особенностей меха, главным образом от толщины наружного слоя волоса, которая может колебаться от 3 до 10 мкм. Предполагается, что смягчающее действие щелочи связано с разрывом дисульфидных связей цистина и образованием ди-дегидроаланина, цистеина и коллоидной серы. Дегидроаланин, в свою очередь, взаимодействует с лизином, образуя лизиноаланин. Для уморения можно использовать щелочные растворы перекиси водорода и бисульфита. Их действие связано с разрывом дисульфидных связей с образованием в первом случае цистеиновой кислоты, во втором случае - цистеина и натриевой соли цистеин-S-сульфоокислоты. Для уменьшения опасности повреждения волосяного покрова и кожной ткани во время обработки в раствор вводят различные защитные вещества: формальдегид - в щелочную ванну, клей, желатин и продукты расщепления протеина - для окислителей.

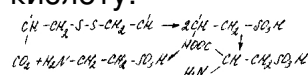
Вторая операция - **протравливание** - оказывает каталитическое действие на последующую покраску меха оксидационными красителями или кампешевым лаком. Для протравливания меха при покраске используют сульфаты железа и меди, а также хроматы и бихроматы Na и K. Протравливание улучшает устойчивость окрасок к свету, стирке и старению.

Протравливание сульфатом железа проводится при концентрации соли 25 г/л, температуре 25-35 °С в течение 12-48 ч. Для стабилизации раствора в него добавляют уксусную кислоту, хлористый аммоний, тартраты или цитраты. Количество ионов железа, абсорбированные мехом, увеличивается с повышением уровня pH до 6,5, увеличением температуры, продолжительности обработки и концентрации соли.

Соли меди являются очень сильными катализаторами для оксидационных красителей, а также важным компонентом при крашении шкурок в черный цвет кампешевым лаком. В отличие от солей железа соли меди очень быстро абсорбируются волосяным покровом. Поэтому для протравливания при покраске применяют меньшую концентрацию соли (4 г/л) и сокращают продолжительность обработки до 4-13 час.

Бихроматы используют для протравливания волосяного покрова перед покраской меха оксидационными красителями. В зависимости от уровня pH раствора активным ионом может быть бихромат или хромат. Эти соли хорошо диффундируют в различные типы волос, поэтому продолжительность протравливания меха при их использовании составляет 4-6 час. При протравливании требуется тщательный контроль условий процесса, чтобы избежать неравномерности окраски при последующем крашении.

При покраске меха в светлые тона (серые, бежевые и желтовато-коричневые) проводится отбеливание волосяного покрова, которое, однако не должно ухудшать его качество, т.е. блеска, прочности, эластичности, окрашиваемости, а также прочности и гибкости шкурки. Частичное разрушение пигмента волоса - меланина получают путем обработки волосяного покрова шкурки щелочным раствором перекиси водорода. Этим способом достигается изменение черной окраски меха до красновато-коричневой или желтовато-бежевой. Недостатком этой обработки является одинаковое действие окислителя на пигмент и на кератин волоса, что приводит к снижению механической прочности волоса, увеличения жёсткости, снижению блеска, закручиванию кончиков волоса на длинноволосых шкурках. Разрушение самого волоса происходит в результате разрыва дисульфидных связей и превращения цистина в цистеиновую кислоту.



Повреждение шкурки может быть связано с окислительным дезаминированием и гидролизом пептидных связей коллагена, для регулирования скорости окисления в отбеливающий раствор при покраске добавляют стабилизаторы типа пирофосфата натрия, фосфатов и силикатов. Исследование каталитической активности большого количества солей показало, что наилучшими катализаторами для окислительного отбеливания волосяного покрова являются соли железа. Этому способствуют взаимодействие сульфата, железо с меланином. Соли меди являются сильными катализаторами процесса разложения перекиси водорода и ускорителями процесса образования цистеиновой кислоты из цистина. Недостаток их заключается в том, что улучшая отбеливание меха, они способствуют разрушению волоса в большей степени, чем соли железа. Интересно отметить действие ацетата ртути. Волосяной покров шкурки после обработки окислителем, а затем солями ртути имеет более высокую разрывную прочность, чем у необработанной шкурки. Результаты исследований действия окислителя приведены в таблице на фото.

| Элем-т | Исходн. показат. | Изменение показат. после обработки окислителем | Изменение показат. после обработки окислителем с катализатором | | |
|-------------------------------|------------------|--|--|--------|--------|
| H ₂ O ₂ | 0,63 | 4,7 | - 7,9 | + 22,5 | + 15,2 |
| H ₂ O | 0,63 | 20,1 | - 9,2 | + 30,2 | + 25,0 |
| H ₂ O | Исходн. | 12,0 | -32,6 | + 92,5 | + 39,9 |

Данный эффект не наблюдается при обработке отбеленного меха сулемой или уксуснокислыми солями меди, свинца или хрома.

Мех, отбеленный с применением в качестве катализатора сульфата железа, имеет оранжевую, бледно-желтую или светло-бежевую окраску из-за наличия остатков пигмента и различного содержания соединений железа, для уменьшения этой окраски проводят обработку некоторыми кислотами или восстановителями типа щавелевой, соляной, серной, уксусной, виннокаменной, лимонной фосфорной кислот, а также дитионитом, сульфитом и бисульфитом. После такой обработки волосяной покров можно красить в светлые тона оксидационными или кислотными красителями или обрабатывать оптическими отбеливающими веществами.

Для покраски меха используют четыре типа красителей: растительные (кампешевый лак и танины), минеральные (водорастворимые соли свинца), оксидационные и отдельные красители, применяемые для текстильных материалов: кислотные, кислотные металлокомплексные, основные, кубовые и дисперсные, крашение которыми производится при относительно высокой температуре.

Из растительных красителей наибольшее применение находит **кампешевый лак**. Его окраска образуется при взаимодействии гема- теина, продукта окисления гематоксилина, получаемого из кампешевого дерева, с солями металлов: фиолетовая - с солями алюминия, синяя - с солями меди, черная - с солями железа и хрома. Количество используемого кампешевого экстракта составляет около 20 г/л. Соли и экстракт растворяют в воде при кипении. Покраска проводится при температуре 30-35°С, полное проявление окраски получают во время окисления на воздухе.

В красильный раствор можно добавлять таннин, галловую кислоту или сумах. Таннин, галловую кислоту и пирогаллол используют в небольшом количестве для получения голубых или голубовато-серых окрасок с предварительным протравливанием меха солями двухвалентного железа. Волосы меховых шкур, окрашенных данными красителями, в процессе носки теряет блеск и приобретает тусклый сероватый или зеленоватый оттенок.

Растворимые соли свинца используют для получения разнооттеночного эффекта типа серой смушки (белые концы и серая основа) на различных видах овчины, эффекта чернубурой лисицы на шкурках зайца и кролика, и эффекта меха рыси на шкурках белого кролика, длинношерстной овчины и песка.

Данный способ покраски заключается в осаждении сульфида свинца на волосе и последующей обработке кончиков волоса окислителем. Если мех обрабатывают сильной щелочью, то образующаяся при этом коллоидная сера взаимодействует с солями свинца, давая светло-коричневую окраску. Для получения более темных тонов требуется дополнительная обработка сульфидом, для этого волосы протравливают уксусом или нитратом свинца, затем свинец осаждают в виде его сульфата, который далее восстанавливают до сульфида натрия или аммония. Процесс восстановления протекает очень быстро, регулированием концентрации соли и величины уровня pH раствора можно получить окраску меха от голубой до темно-голубой и черной. При последующей обработке волоса кислым раствором перекиси водорода и раствором соляной кислоты сульфид свинца окисляется до сернистого или хлористого свинца, имеющего белый цвет, обеспечивая таким образом получение двухцветного эффекта на мехе.

Оксидационные красители являются важной для меховой промышленности группой красителей. В основном это ароматические диамины и аминифенолы, которые благодаря низкой молекулярной массе легко диффундируют в мех при низкой температуре. Они являются промежуточными продуктами, в результате окисления которых внутри волоса образуется окрашенное вещество. Преимущество данной группы красителей для меха - возможность покраски при температуре 25-40 градусов что обеспечивает максимальное сохранение свойства шкурки. При использовании диаминов и аминифенолов вместе с оксипроизводными бензола и нафталина можно получить широкую гамму цветов: от серо-голубого, светло-бежевого до темно-коричневого и черного. С помощью некоторых сочетаний можно получить окраски красного, синего и зеленого цветов меха, но наибольшей популярностью пользуются натуральные серовато-коричневые тона. Красильный раствор обычно содержит 1-10 г/л промежуточных соединений и техническую перекись водорода в количестве 1-1,5 мл на 1 г красителя. Перекись водорода добавляют в начале процесса или через 15-20 мин. Если полупродукт является хлоргидратом, то добавляется гидроокись аммония для образования свободного основания. Раствор красителей производят добавлением к ним

горячей воды. Хлоргидрат 4-аминодифениламина и 4,4 - циаминодифениламина рекомендуется сначала замесить в виде пасты с денатурированным этиловым спиртом, затем добавить горячую воду и медленно нагревать до кипения. Окисление может быть произведено при уровне рН 5-9, но обычно на практике используют нейтральные или слабощелочные растворы. Покраску производят при температуре 30-35°С в течение 1-8 часов. Обычно используются пять групп полупродуктов:

- 1) п-диамины: п-фенилендиамин, п-аминодиметиланилин, п-аминодифениламин, 4,4 - диаминодифениламин;
- 2) м-диамины: м-фэнилендиамин, 2,4 - диаминоэтоксibenзол, м-толилендиамин;
- 3) о- и п-аминофенолы;
- 4) оксисоединения: катехин, резорцин, пирогаллол, а-нафтол;
- 5) нитросоединения: 4-нитро-о-фенилендиамин, 4-нитро-м- фенилендиамин, пикраминная кислота, 2-нитро-п-фвнилендиамин.

Наиболее широко применяется **п-фенилендиамин**, который в слабокислой или нейтральной среде обеспечивает получение окрасок от бледно-желтого до темного фиолетово-синего цвета, в щелочной среде получают окраски более темного тона. Цвет получаемой окраски зависит и от типа соли, используемой при протравливании меха: без протравливания - бледно-сиреневый, с солями железа - темно-серый, меди - черный, с бихроматом - темный красновато-коричневый.

Ниже приведены некоторые рецепты покраски.

Рецепт покраски меха полярного зайца в чёрный цвет:

1. Подготовка к крашению. Поместить шкурки в раствор кальцинированной соды концентрацией 10 г/л при температуре 35°С на 3 часа. Затем промывка.
2. Протравливание. Вода температура 30°С, сульфат меди 3 г/л, сульфат железа 2 г/л и 2 мл/л 30% уксусной кислоты поместить шкуры на 12 часов.
3. Крашение. Вода температура 30°С, 10 г/л п-фенилендиамина и 200 мл/л технической перекиси водорода время 10 час.
4. Промывка, сушка, откатка в опилках.

Рецепт покраски меха кролика в коричневый цвет под соболя:

1. Подготовка к крашению путем обработки шкурки раствором соды концентрацией 10 г/л, затем подкисление добавкой 10 мл/л уксусной кислоты, промывка.
 2. Протравливание. Вода температура 30°С, 2 г/л бихромата натрия, сульфата меди 0,25 г/л и 19 г/л винного камня, в течение 24 час. Промывка.
 3. Крашение. Вода температура 30°С, 3 г/л о-аминофенола, 45 мл/л перекиси водорода, в течение 24 час
- Промывка. Сушка.
4. С помощью щеток наносят раствор, содержащий 20 г/л о-аминофенола и 400 мл/л перекиси водорода.
 5. Медная сушка и откатка в опилках.

Исследование механизма окисления полупродуктов оксидационных красителей первой

группы показало, что на первой стадии окисления п-фенилендиамина идет с образованием хинондиимина, взаимодействующего с диамином с образованием продукта темно-красного цвета. Окислением п-аминодиметиланилина и п-аминодифениламина получают окраски голубого и зеленовато-серого цвета меха с высокой устойчивостью к свету и старению! Окраски темного голубовато-зеленого цвета улучшают окислением хлоргидрата п-аминодифениламина с помощью щелочного раствора перекиси водорода. 4,4 - диаминодифениламин окисляется в аналогичных условиях до индамина (голубого цвета).

Полупродукты второй группы м-диамины обычно используют в смеси. М-фенилендиамин и п-фенилендиамин окисляются сначала до 2,4,4 - триаминодифениламина, который затем быстро окисляется второй молекулой образовавшегося диамина с образованием amino-индаминового красителя. М-толилендиамин и п-фенилендиамин использовали раньше для получения голубых и голубовато-серых окрасок меха окислением их до индамина. Однако полученный краситель легко подвергается дальнейшему окислению до красного цвета, на практике окрашенные в синий цвет шкурки изменяют окраску через несколько месяцев. Заменой метиловых групп в м-диаминах на метокси- и этокси-группы можно получить более устойчивые aminoиндамины. Окислением смеси п-фенилендиамина и 2,4 - диаминоанизола или 2,4 - диамино-этоксibenзола получают окраски серовато-голубых, фиолетово-голубых и черных окрасок меха, достаточно устойчивых к старению.

Из аминокислосоединений наибольшее применение находят о- и п-аминофенилы, первый - для крашения в желтовато-коричневые цвета, второй - для коричневых тонов. Смесь п-аминофенола с м-фенилендиамином позволяет получить окраски голубого цвета.

Четвертая группа соединений (катехин, резорцин, пиригаллол, а-нафтол и 1,5 - диоксианафталин) используется в смеси с п-диаминами. Окраски меха, полученные с катехином, имеют серый цвет, с резорцином и п-фенилендиамином - коричневый хорошей устойчивости. Смесь а-нафтолов с п-диаминами используется для получения синих и черных окрасок.

Последняя группа промежуточных продуктов - нитросоединения используется в смеси красителей как желтый, красный или оранжево-коричневый компонент. К ним относятся 4-нитро-о-фенилендиамин (желтый цвет), 4-нитро-м-фенилендиамин (желтовато-оранжевый), пикраминная кислота и 2-нитро-п-фенилендиамин (красный цвет). Покраска черным анилином отличается от покраски оксидационными красителями применением более сильного окислителя и возможностью использовать поэтому только покраску меха с помощью щеток, чтобы избежать повреждения шкурки. Поскольку окрашивается только верхняя часть волоса, то проводится дополнительное крашение его основания. В промышленном производстве данный способ покраски применялся для получения блестящих окрасок черного цвета на мехе стриженного кролика и ондатры, а также на шипаном морском котике, бобре и нутрии. Недостатки данного способа - большая трудоемкость ввиду трех-пяти-кратного нанесения красителя и возможность повреждения шкурки из-за применения сильного окислителя.

Растворы солянокислого анилина и окислителя (хлората, бихромата и персульфата) готовят отдельно и смешивают непосредственно перед покраской. В качестве катализатора применяют соли меди и ванадия.

Для покраски меха стриженного кролика намазным способом при помощи щётки используется следующий режим:

1. Шкурки на 2 часа помещают в растворе кальцинированной соды концентрацией 20 г/л - вода температуре 35°С , промывка.

2. Покраска в растворе при температуре 30°С в течении 4 часов, содержащем 6 г/л п-аминофенола, п-фенилендиамина 2 г/л; 2,4-диаминоанизол в количестве 0,25 г/л, 0,1 г/л 2-амино-4-нитроанилина,, промывка, сушка.

3. Крашение черным анилином. Приготовленные заранее холодные растворы (раствор солянокислого анилина концентрацией 140 г/л и раствор, содержащий 60 г/л хлората натрия, 0,1 г/л ванадата аммония, сульфата меди 20 г/л) смешивают непосредственно перед покраской. Полученный раствор дважды наносят на мех щеткой. После каждого нанесения на мех его сушат сначала при температуре 35-40°С, затем после введения пара - при 40°С. После полного проявления окраски сухой волосяной покров обрабатывают 3,5%-ным раствором бихромата калия, наносимым с помощью щётки. Затем проводят откатку меха в опилках.

Для покраски меха применяют также некоторые красители, используемые в текстильной промышленности. Однако их основным недостатком является большой размер молекулы и высокая температура покраски. Для крашения белого меха шкурок кролика, песца, мерлушки и овчины, применяемых для ковриков воротников и отделки одежды были использованы кислотные красители Kiton прочный красный. Naphthalene красный (катионный красный 6 по Colorindex), Cloth прочный желтый, Lissomine прочный желтый (кислотный желтый 17), Solway голубой и ализарин прочный зелёный. Крашение этими красителями ведется на шкурках хромового дубления при температуре 50-60°С. Для улучшения выбора красителя и ровноты покраски меха в красильный раствор добавляют серную кислоту, сульфат Na, бисульфат Na или муравьиновую кислоту. При крашении этими красителями возможно более интенсивное окрашивание шкурок для крашения более мягких шкурок успешно применяются 1:2 метал комплексные красители.

Дисперсные красители имеют ограниченное применение для покраски меха с белым волосяным покровом в светлые и средние тона. Их недостаток - невысокая термостойкость, что проявляется при глажении, и меньшая светостойкость окрасок по сравнению с кислотными красителями.

Основные красители находят очень ограниченное применение ввиду низкой устойчивости их окрасок к трению и свету и преимущественного

крашивания кожи

. Среди них - Bismarck коричневый (основной коричневый 4 по ColorIndex), метиловый фиолетовый (основной фиолетовый I), метиленовый голубой (основной голубой 9).

Кубовые красители также находят очень ограниченное применение при покраске меха ввиду высокой концентрации щелочи и восстановителя, которые могут вызвать снижение прочности шкурки. Их используют для крашения овчины, мерлушки и мягкого пухового покрова. Остевой волос эти красители плохо закрашивают. При покраске шкурки хромового дубления сначала обрабатывают раствором, содержащим гидроокись аммония и дитионита натрия, при температуре 50°С в течение 30 мин. Затем их окрашивают в растворе лейкооснования восстановленного красителя при температуре 55-60°С в течение 30 мин. После центрифугирования проводят окисление на воздухе

или кислым раствором перекиси водорода.

Отделка покрашенного меха включает обезвоживание, уменьшающее содержание воды в шкурке до 60%, удаление незакрепленного красителя и сушку путем обработки шкурок во вращающемся барабане в древесных опилках. Для откати меха рекомендуется использовать опилки из бука, клена, березы и тополя. Опилки сосны достаточно жесткие, опилки африканских деревьев могут вызвать пожелтение меха. Большое значение имеет размер частиц опилок, их влагосодержание, длительность и температура обработки, соотношение веса шкурки и опилок.

В некоторых случаях кожевую ткань шкурки обрабатывают эмульсиями масел для улучшения ее мягкости и наполненности. Сушку шкурок после такой обработки проводят или в туннельных сушилах, или в цехе при повышенной температуре. При покраске меховых изделий в полуфабрикаты их сушат в сушилках натянутыми на деревянные доски. Большие шкурки (котика, теленка и пони) сушат натянутыми на металлические сетки. После сушки шкурки мягчат, отколачивают и расчесывают.