

**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.

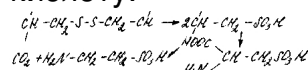
**Условия обработки** - продолжительность, температуру, уровень pH и концентрацию химических веществ - определяют в зависимости от особенностей меха, главным образом от толщины наружного слоя волоса, которая может колебаться от 3 до 10 мкм. Предполагается, что смягчающее действие щелочи связано с разрывом 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- сульфокислоты. 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 окраски 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 волос меха 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.

Окислитель	Концентрация, г/л	Время, мин	Изменение работоспособности волоса на разрыв, %	Изменение работоспособности волоса на разрыв, % после обработки окислителем	Изменение работоспособности волоса на разрыв, % после обработки окислителем и солями
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,63	4,7	- 7,3	+ 22,5	+ 15,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,63	20,1	- 9,2	+ 39,2	+ 25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,0	-	-52,6	+ 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, 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 оптически 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 на шкурах, 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 чёрного. 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 pH 5-9, но обычно на практике используют нейтральные или слабощелочные растворы. Покраску производят при температуре 30-35 °C 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-фенилендиамин, 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, пикраминевая кислота, 2-нитро-п-фенилендиамин.

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 °C на 3 часа. Затем промывка.
2. Протравливание. Вода температура 30 °C, 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 °C, 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 °C, 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 °C, 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-фенилендиамин 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-диамине на метокси- и этокси- группы можно получить более устойчивые aminoиндамины. Окислением смеси п-фенилендиамин 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-аминофенолы, 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, пирогаллол, а-нафтол и 1,5 - диоксинафталин) 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 **о 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 откатки 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 кожную 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.