

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra textilní chemie

Studijní obor: 3107 R001 Chemická technologie zušlechťování

Zaměření: Textilní chemie



REAKTIVNÍ BARVIVA V APLIKACI NA BAVLNU

REACTIVE DYES IN APPLICATION ON COTTON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Ilona Neradová

Vedoucí práce: Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Jana Hobzová

Počet stran: 80

Počet obrázků: 43

Počet tabulek: 57

Počet grafů: 32

Počet příloh: 1

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60-školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 12.5.2006

Podpis:

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. a slečně Ing. Janě Hobzové za poskytnutí důležitých rad a vedení této bakalářské práce.

Reaktivní barviva v aplikaci na bavlnu

Anotace

Úlohou práce bylo sledování chování reaktivních barviv při aplikaci na bavlněný materiál způsobem all-in za použití různých násadních procent a rozlišných časů. Kvantifikovat množství barviva vázaného substantivně a kovalentně.

Na základě měření barviva zbylého v barvicí lázni se vyhodnocovaly výsledky pomocí rovnic chemické kinetiky.

Provedenými pokusy se snažit ověřit stabilitu kovalentní vazby mezi barvivem a bavlněným substrátem.

Klíčová slova

barvivo, reaktivní barvivo, Ostazinová oranž V-3R, Ostazinová modř VR, bavlna, barvicí lázeň, absorpce, barvení

Reactive dyes in application on cotton

Annotation

The task of the work was the application of reactive dye to cotton with the dyeing method all-in with usage of different N% and different times.

Next task was to establish the quantity of dye substantively and covalent.

It was evaluated by means of spectrophotometry – residua bath and washing water was measured. – it was evaluated by chemical kinetic equation.

Efficient experiments was examine stability of covalent among dye and cotton.

Key words

dye, reactive dye, Reactive Orange 16, Reactive Blue 19, cotton, dyeing both, absorbtion, dyeing

Obsah

1. BAVLNÍK	5
1.1. DRUHY BAVLNÍKU	5
1.2. HISTORIE BAVLNY	6
1.3. VLASTNOSTI BAVLNY	6
1.4. MOŽNOSTI POUŽITÍ BAVLNY	7
1.5. SLOŽENÍ BAVLNĚNÉHO VLÁKNA PO CHEMICKÉ STRÁNCE	8
1.6. MORFOLOGIE BAVLNĚNÉHO VLÁKNA	9
1.7. CELULÓZA	11
1.7.1 Chemické složení celulózy	12
1.7.2. Nejvýznamnější reakce celulózy	13
1.8. BARVENÍ CELULÓZOVÉHO MATERIÁLU	15
1.8.1. Modifikace celulózy	15
1.8.2. Proces barvení celulózy reaktivními barvivy	16
2. REAKTIVNÍ BARVIVA	17
2.1 ÚVOD	17
2.2 HISTORIE REAKTIVNÍCH BARVIV	18
2.3 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI REAKTIVNÍCH BARVIV	20
2.4 REAKTIVNÍ SYSTÉMY	21
2.4.1 Barviva reagující mechanismem nukleofilní aromatické substituce	21
2.4.2. Barviva reagující eliminačně - adičním mechanismem (nukleofilní adice)	24
2.4.3. Reaktivní bifunkční barviva	26
2.4.4 Monofunkční reaktivní systémy	30
2.5 STRUKTURA A VLASTNOSTI REAKTIVNÍCH BARVIV	35
2.5.1. Faktory řízení absorpce reaktivního barviva	36
2.6 BARVENÍ CELULÓZOVÝCH VLÁKEN REAKTIVNÍMI BARVIVY	37
2.6.1 Vytahovací způsob barvení cel-vláken reaktivními barvivy	37
2.6.2. Problematika aplikace reaktivních barviv při barvení	39
2.6.3. Hydrolýza reaktivního barviva	40
2.6.4. Kontinuální a polokontinuální barvicí postupy s reaktivními barvivy	41

2.6.5. Závěrečné zpracování celulóзовých vláken po barvení reaktivními barvivy mydlením.....	42
3. PRAKTICKÁ ČÁST	43
3.1. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE PŘI BARVENÍ.....	43
3.1.1. Materiál.....	43
3.1.2. Chemikálie.....	43
3.1.3. Barvivo	44
3.1.4. Přístroje.....	44
3.2. VÝPOČTY A VZORCE	45
3.3. KALIBRAČNÍ KŘIVKA	47
3.4. POSTUP BARVENÍ.....	48
3.4.1. Standardní barvicí postup pro Ostazinová barviva.....	48
3.4.2 Barvicí postup pro Ostazinovou modř VR a Ostazinovou oranž V-3R	49
3.5. POSTUP DESORPCE	51
3.6. STANOVENÍ STÁLOSTI V PRANÍ	52
4. VÝSLEDKY A GRAFY	53
4.1. SLEDOVÁNÍ MNOŽSTVÍ VYTAŽENÉHO BARVIVA A PROCENTA VYTAŽENÍ.....	53
4.1.1. Tabulky pro stanovení procenta vytažení – Ostazinová modř VR.....	54
4.1.2. Tabulky pro stanovení procenta vytažení – Ostazinová oranž V-3R.....	64
4.2. STANOVENÍ KONCENTRACE BARVIVA NA VLÁKNĚ A RYCHLOSTNÍ KONSTANTY	69
4.2.1. Kinetické modely – Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou modř VR.....	70
4.2.2. Kinetické modely – Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou oranž V-3R.....	74
4.3. GRAFY DESORPCE	76

Použité zkratky a značky

- Cs koncentrace barviva na substrátě [mg/g]
- Cl koncentrace barviva v barvicí lázni [mg/l]
- A absorbance [-]
- %N násadní procento [%]
- %E procento vytažení barviva na substrátě [%]
- %L procento barviva ve zbylé lázni [%]
- Z ředění vypočítané z poměrů objemu [-]
- Obr. obrázek
- Tab. Tabulka

Úvod

Již od pradávných dob člověk vnímal oděv jako synonymum krásy a jisté potřeby líbit se. Před tisíci lety, kdy lidé ještě nebyli uchváteni nadstandardem dnešní doby to byla právě zima, která nutila přijímat oděv jako nezbytnou součást života. Rovněž stud byl jednou z příčin jak být odlišen. Později to byl pocit někam patřit - patřit k určité sortě lidí, která o vás bude vědět, že jste to právě vy, který si zaslouží jejich přízeň. Jednoduše odívání bylo a bude jednou z nejnnutnějších věcí, které nikdy nebude dost ať už jako nutná potřeba každodenního života, tak i pro pocit že jste díky němu někdo výjimečný.

Tématem bakalářské práce jsou reaktivní barviva v aplikaci na bavlnu. První kapitola zahrnuje složení, morfologii, vlastnosti a použití bavlny. Dále se zmiňuje o chemickém složení celulóзовého vlákna a o jeho nejvýznamnějších reakcích.

Část druhá je věnována samotným reaktivním barvivům. Popisuje vznik tohoto barviva, jeho historii, druhy reaktivních systémů a barvicích způsobů. Rovněž pojednává o jeho aplikaci na celulóзовá vlákna.

Součástí třetí kapitoly jsou experimenty barvení bavlněného materiálu dvěma monofunkčními reaktivními barvivy vinylsulfonového typu – Reactive Blue VR a Reactive Orange V-3R. Bylo sledováno chování barviva při aplikaci na bavlnu způsobem all-in za použití různých násadních procent a rozdílných časů. Kvantifikovalo se množství barviva vázaného na substrátu kovalentně i substantivně a také se ověřovala stabilita kovalentní vazby mezi barvivem a bavlněným substrátem. Dalšími dvěma experimenty byla desorpce obarveného materiálu výše uvedenými reaktivními barvivy a stálobarevnost v praní.

Poslední část bakalářské práce obsahuje grafy pro stanovení procenta vytažení %E, grafy závislosti množství vytaženého barviva Cs [mg/g] a grafy desorpce, které byly na základě naměřených a vypočtených hodnot z předchozích pokusů vytvořeny.

1. Bavlník

Bavlník je rod dvouděložných rostlin s velkými žlutými, později nachovými květy a tobolkami. Existuje asi 67 druhů bavlníku, nejkvalitnější z nich je bavlník srstnatý, který se pěstuje jako jednoletý nebo dvouletý keř. Dosahuje do výšky 1,5 – 3 m. Na keři vyrůstají tobolky, ve kterých jsou semena, z nichž vyrůstají vlákna bavlny.

Obr. č. 1: *Tobolka dozrávající bavlny.*[11]



Tobolka má velikost vlašského ořechu a po jejím dozrání praskne a uvolní se z ní chomáčky bavlny, které jsou sbírány ručně nebo strojově. Potom se třídí podle délky vláken. Krátká vlákna se používají v hrubších přízích, papíru nebo jako výchozí surovina regenerovaného hedvábí. [18,11]

1.1. Druhy bavlníku

Bavlník má přibližně 40 druhů, z nichž má význam pouze pět základních druhů, z kterých jsou odvozovány nové odrůdy.

Nejpoužívanější bavlníky: [15]

- Bavlník keřovitý – *Gossypium barbadense*
- Bavlník srstnatý – *Gossypium hirsutum*
- Bavlník bylinný – *Gossypium herbeceum*
- Bavlník peruánský- *Gossypium peruvianum*
- Bavlník stromový – *Gossypium arboreum*

1.2. Historie bavlny

Bavlna patří mezi nejstarší a nejdůležitější textilní suroviny. Číňané znali bavlník již před 2500 let př. n. l. Pravděpodobně se bavlník rozšířil do světa z Indie. Na jih Pyrenejského poloostrova a Sicílii jej přivezli v 16. století Arabové. A do Mexika ho později přivezli Španělé. V této době se bavlna používala pro bohaté Aztéky. Ve válečných dobách se z bavlny vyráběla prošívaná látka. Byla nahrazena nepohodlnými drátěnými košilemi, protože silná látka zachycovala lépe šípy.

V roce 1764 byl v Anglii vynalezen stroj na předení, který odstartoval nástup bavlny jako konkurence vlny na místním trhu. Začátkem 20. století se z bavlny vyrábělo 80 % všech látek používaných ve světě. Dnes představuje 50 % všech tkanin, vlna tvoří pouze 4 % světového trhu s textilem.

Hlavními zeměmi, které pěstují bavlník jsou podle pořadí Čína, Spojené státy, Indie, Pákistán, Uzbekistán, Brazílie, Turecko, Austrálie, Turkmenistán, Egypt, Mexiko a Súdán. [11, 18]

1.3. Vlastnosti bavlny

- Délka bavlněného vlákna	12 – 55 mm	
- Jemnost vlákna	0,8 – 2,85 dtex	
- Pevnost za sucha	2 – 5 cN/dtex	
- Pevnost za mokra	120 % pevnosti za sucha	
- Tažnost za sucha	6 – 10 %	
- Tažnost za mokra	110 % tažnosti za sucha	
- Přiměřené prodloužení za sucha	6 – 10 %	
- Přiměřené prodloužení za mokra	7 -11 %	
- Obsah vlhkosti za běžných klimatických podmínek	7,5 – 8,5 %	
- Navlhavost v běžných podmínkách (65 % RH) je	7,5 %	
- Navlhavost ve vlhké atmosféře (95 % RH) je	24 – 27 %	[15]

➤ Kladné vlastnosti bavlny

- Dobře saje vlhkost proto se i dobře barví, je pružná, měkká, hřeje, a dobře snáší vysoké teploty, což je vhodné pro kvalitní údržbu.
- Dobře snáší alkalické prostředí a to jí umožňuje praní v mýdle.
- Má vyšší pevnost za mokra než za sucha.
- Má velmi dobré elektroizolační vlastnosti.

➤ Negativní vlastnosti bavlny

- Vysoká mačkavost, sráživost.
- Vlivem slunečního záření hnědne, křehne a snižuje se pevnost.
- Má nízkou odolnost proti plísním.

[11]

Vlivem alkálií dochází k bobtnání bavlněného vlákna. Průřez vlákna se zaoblí, lumen zúží, stužkovitý tvar se vyrovná a zvýší se lesk.

V závislosti na teplotě a koncentraci dochází vlivem minerálních kyselin k hydrolýze. [18]

1.4. Možnosti použití bavlny

Bavlna má víceúčelové použití. Patří mezi ně výrobky pro osobní potřeby (záclony, kapesníky, ručníky, dámské i panské šatovky atd.). Různé druhy pleteného zboží (bytové, dekorační potahové textilie, záclony). Nejrůznější zdravotnické potřeby jako jsou obvazy, vata, roušky.

Kromě textilního průmyslu je bavlna používána na vázání knih, na stany, na hasičské hadice, jako výroba rostlinného oleje, určitý druh potravin, obalové a filtrační tkaniny, popruhy, šicí nitě a izolační materiály.

1.5. Složení bavlněného vlákna po chemické stránce

Obsah určitých látek souvisí s půdou, kde byla bavlna pěstována a na případném napadení některými škůdci.

Tab. č. 1 : *Složení bavlněného vlákna* [16]

Bavlna	Složení bavlny	Obsah složek [%]
	Celulóza	88 – 96
	Pektiny	0,9 – 1,2
	Bílkoviny	1,1 – 1,9
	Vosky	0,3 – 1
	Organické kyseliny	0,5 – 1
	Minerální soli	0,7 – 1,6
	Cukry	0,3
	Ostatní	0,9

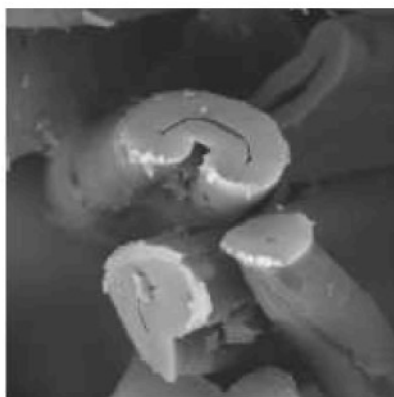
- **Celulóza** - je to hlavní stavební prvek vlákna zejména v sekundární stěně.
- **Pektiny** – kyselina polygalakturonová, její sůl s hořčíkem, metylester, xylózy – vše je v primární stěně.
- **Bílkoviny** – zbytky protoplazmy se nacházejí v lumenu a kyselina asparágová, glutamová a prolin v primární stěně..
- **Vosky** – jsou to vyšší jednomocné alkoholy – triaocanol, kyselina palmitová, olejová glycerin. Vyskytuje se na povrchu a v primární stěně.
- **Organické kyseliny** – jsou to soli kyseliny citrónové a L – maleinové.
- **Minerální soli** – chlornany, sírany, fosforečnany, kysličník křemíku, vápníku draslíku, hořčíku.
- **Cukry** – glukóza, galaktóza, fruktóza, pentóza. Jestliže je obsah cukru větší, došlo k napadení bakteriemi.
- **Ostatní** – z buněčné stěny bakterií se uvolňují endotoxiny. Další látky jsou vitamíny a pigmenty.

[16, 17]

1.6. Morfologie bavlněného vlákna

Vlákno je buňka, která vyrůstá z pokožky semene. Vyrůstá jako tenkostěnná trubička do délky, vyplněná protoplasmou po dobu 25 dnů. V třetím týdnu se objevují přírůstky prstenců – **lamel**. Počet lamel závisí na době zrání, bývá jich 25 – 30. Zbytky protoplazmy začínají vysychat hned po otevření tobolek, tím získávají svůj typický tvar zkroucené stužky a v příčném řezu fazolovitý tvar. Doba zrání bavlněného vlákna ovlivňuje její vlastnosti. Čím delší doba zrání tím větší tloušťka celulózové vrstvy a to dělá bavlněné vlákno kvalitnějším. [18]

Obr. č. 2: *vlákna bavlny* [14]



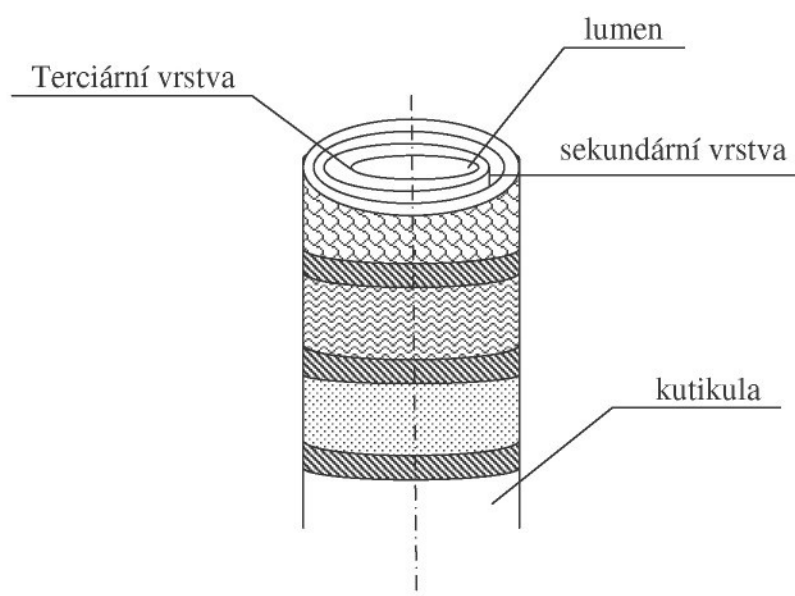
Vlákno je tvořeno:

- Primární stěnou kutikulou
 - Vnitřní sekundární stěnou
 - Terciární vrstvou
 - Lumenem
-
- **Primární stěna - kutikula:** její tloušťka je $0,1 \mu m$. Obsahuje tuky, vosky, pektiny a celulózu. Celulóza je ve stavu neuspořádaném. Směr fibril, tvoří strukturu točené spirály.
 - **Vnitřní sekundární stěna:** Sekundární stěnu tvoří tyto strukturní prvky: lamely, svazky fibril, makromolekuly v krystalitech, molekuly. Vnitřní sekundární stěna je

soustava prstenců (lamel) v podobě mřížkových útvarů celulózy. Dosahují tloušťky až $4\ \mu m$.

- **Terciální vrstva:** odděluje sekundární stěnu od dutiny (lumeny).
- **Lumen:** je vyplněn protoplazmou, která vyživuje vlákno a růst sekundární stěny. Po dozrání tobolek a jejím otevření protoplazma vysychá a tím se vlákna zplošťují. [18,16, 17]

Obr. č.3: *Struktura vlákna* [18]



Tab. č. 2: *Přehled strukturních prvků ve vlákně.* [18]

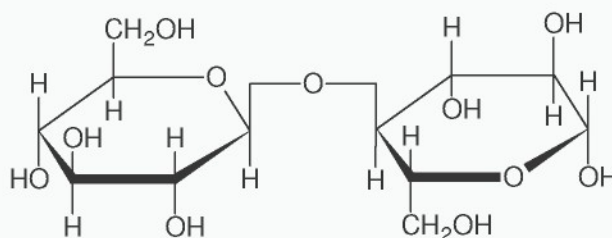
Strukturní prvek	Tloušťka [μm]	Délka [μm]
Primární stěny	0,5	0,1
Lamela	0,2	
Svazek fibril	0,2	
Základní fibrila	8 – 15	
Micela – část fibrily	6	
Molekula	0,45	

1.7. Celulóza

Celulóza neboli buničina je polysacharid jehož β glukopyranóza (β glukóza) je spojená do polymeru 1,4 – glykosilickými vazbami.

Základní strukturní jednotkou celulózy je disacharid cellobiózy.

Obr. č. 4: Disacharid cellobiózy [21]



Tvoří primární strukturu rostlinných buněčných stěn. Její elementární složení odpovídá vzorci $(C_6H_{10}O_5)_n$. Vzhledem k její molekulové hmotnosti jde o makromolekulární látku s vysokým polymeračním stupněm.

Při hydrolytickém štěpení celulózy vznikají různé štěpné produkty jako jsou cellopentosa, cellotetrosa, cellotriosa, cellobiosa až po glukózu. V přírodě se celulóza vyskytuje vždy s doprovodnými látkami jako je pektocelulóza, lignocelulóza, kute celulóza, glukóza. [21, 11]

Pojmy, které se v praxi v souvislosti s celulózou používají jsou uvedeny v následující tabulce.

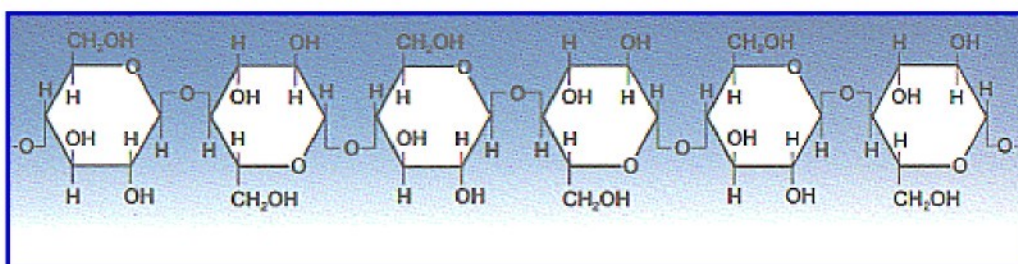
Tab. č. 3: Pojmy a základní údaje o celulóze. [21]

Název	Celulóza
Vzorec	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Triviální název	Celulóza, buničina
Skupenství (při 20°C)	Pevné
Nativní celulóza	Je získaná z přírodních zdrojů.
Regenerovaná celulóza	Celulóza vysrážená z nějakého roztoku.
Hydrocelulóza	Hydrolyticky degradovaná celulóza.
Oxycelulóza	Produkt oxidace celulózy.

1.7.1 Chemické složení celulózy

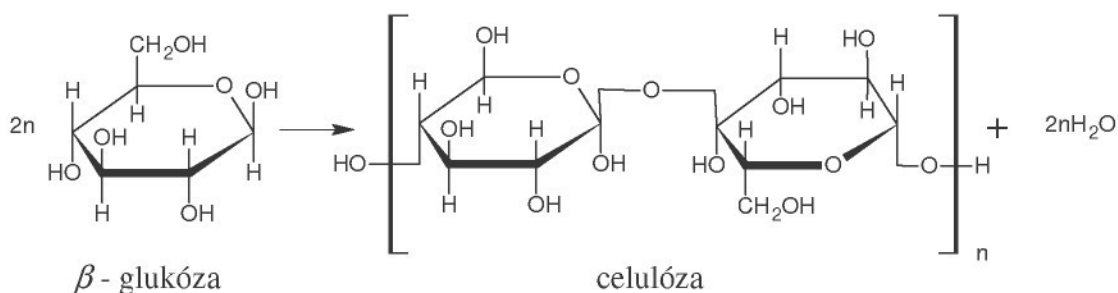
Celulóza patří mezi látky málo reaktivní a to je zapříčiněno jejím chemickým složením. Velký podíl na tom má i její struktura, neboť reakce probíhají velmi rychle v části amorfnní než v krystalické. Molekuly glukózy se spojují do dlouhých řetězců a vytvářejí polysacharid celulózy. Hodně volných –OH skupin poskytuje několik příležitostí pro vytvoření vodíkových vazeb mezi sousedícími molekulami celulózy. [16,17,7]

Obr. č. 5: Řetězec celulózy [20]



Celulóza je z chemického hlediska polyalkohol s jednou primární a dvěmi sekundárními –OH skupinami. Alkoholické skupiny –OH ovlivňují fyzikální, fyzikálně chemické a chemické vlastnosti celulózy. Spojením několika tisíců základních jednotek β -glukózy vzniká makromolekula celulózy v bavlňě. [16,17,7]

Obr. č.6: Vznik makromolekuly celulózy v bavlňě [5]



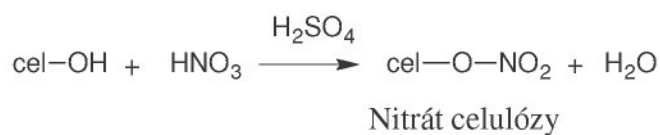
Mezi –OH skupinami vznikají vodíkové můstky, které způsobují tuhost makromolekul a nerozpustnost celulózy ve vodě a běžných rozpouštědlech. Pomocí vodíkových můstků jsou schopny volné alkoholové skupiny v oblastech vlákna poutat vodu a to je dělá hydrofilní. V tomto případě nedochází k rozpuštění celulózy, ale k jejímu bobtnání. V hlavním řetězci jsou éterové vazby C – O – C (cel-OH). [7]

1.7.2. Nejvýznamnější reakce celulózy

➤ Esterifikace a eterifikace skupin –OH

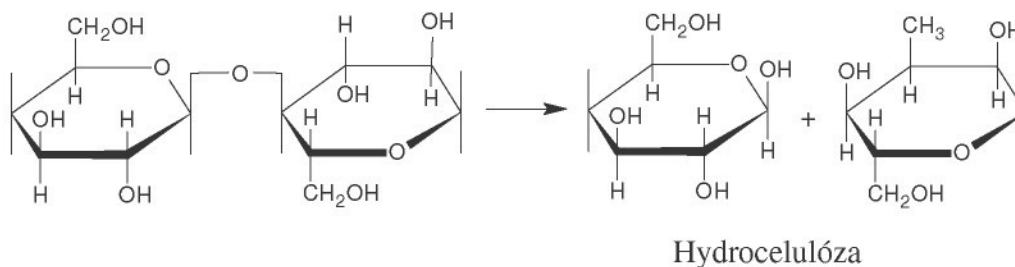
K esterifikaci dochází působením chladných koncentrovaných kyselin. Nejdůležitějšími estery celulózy jsou s kyselinou dusičnou a octovou – vznik nitrátů a acetátů: [21]

Obr. č.7: Vznik nitrátu celulózy [21]



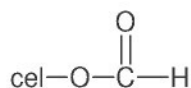
Hydrolyza celulózy probíhá ze všech polysacharidů nejobtížněji. Dochází k ní účinkem netěkavých koncentrujících se kyselin za tepla (pokles pevnosti, zvýšení křehkosti). Produktem je hydrocelulóza: [21]

Obr. č. 8: Vznik hydrocelulózy [21]



Rozštěpením glykosilické vazby vzniká poloacetálová hydroxiskupina na C₁ – nositelka redukčních vlastností. Vzniká aldehyd - redukční schopnost roste:

Obr. č. 9: Vznik aldehydu [17]



➤ Reakce s alkáliemi

Použitím koncentrovaných roztoků NaOH (18 – 25 %) dochází k silnému bobtnání a nevratným změnám fyzikálních vlastností. (proces mercerace).

Produktem této reakce je alkaliceululóza: [21]

Obr. č. 10: *Vznik alkaliceululózy* [21]



Reakcí s alkylhalogenidy vznikají ethery celulózy jako je například methylcelulóza, která je rozpustná ve vodě

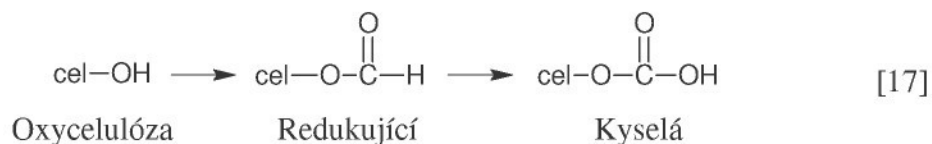
Obr. č. 11: *Vznik methylcelulózy*



➤ Oxidace

K této reakci dochází prakticky ve všech fázích zpracování celulózy. Produktem této reakce je oxycelulóza (není to jednotný produkt). K oxidaci dochází jak na primární alkoholické skupině tak i na sekundární alkoholické skupině. [21]

Obr.č. 12: *Vznik oxycelulózy*



- Redukující typ – vzniká mírnou oxidací.
- Kyselý typ – vzniká použitím silných oxidačních činidel v alkalickém prostředí.

[17]

1.8. Barvení celulóзовého materiálu.

Asi nejvíce barviv se používá k vybarvení textilií rostlinného a živočišného původu jako je bavlna, len, vlna, hedvábí. Dále pak k barvení vláken z regenerované celulózy

K barvení celulóзовého vlákna se nejvíce využívá barviv rozpustných ve vodě. Pro speciální způsoby barvení (regenerované celulózy) se používají ve vodě nerozpustná barviva (pigmenty) ve formě jemných disperzních suspenzí. [8]

Tab. č. 4: Přehled nejpoužívanějších barviv pro celulóзовá vlákna [8]

Barviva	Použití [%]	Vazba s vláknem
Reaktivní	19	Kovalentní vazba
Přímá	12	Vodíková vazba
Sírná	12	Tvoření vazby – fyzikálními silami
Kypová	6	Tvoření vazby – fyzikálními silami
Mořidlová	5	Kovokomplexní vazba + vazba iontová

1.8.1. Modifikace celulózy

Počet vazných míst na celulóze je omezen přístupností -OH skupin. Proto je snaha nějakým způsobem zvýšit počet těchto míst. Na materiálu obsahující amino skupiny se reaktivní barviva vážou lépe než na celulózu. Pomocí nukleofilních činidel se vytváří „reaktivní“ celulóza. Například padováním sulfatoethylpiperazinem. Nevýhodou tohoto způsobu modifikace je příprava bavlny, při níž je třeba silná zásada a při aplikaci mohou vznikat nefixované látky, které obsahují aminy. [22]

Další modifikací je N, A dimethylazetidinium chloridem (DMAAC). Voděropzpustné sloučeniny DMAAC se kovalentně vážou na bavlnu v alkalickém prostředí při Pad-Dry procesu, ionizace – OH skupin ve struktuře je usnadněna silným protonaktivním charakterem terciární aminoskupiny.[24]

1.8.2. Proces barvení celulózy reaktivními barvivy

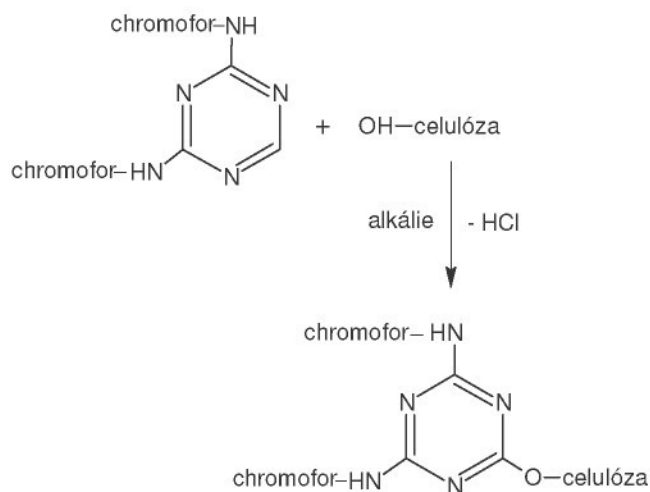
Barvení celulóзовého materiálu se provádí ve vodném roztoku barviva většinou za zvýšené teploty (do 100°C).

V procesu barvení se barvivo musí dostat do takové blízkosti makromolekul vlákna, aby se začaly uplatňovat přitažlivé síly mezi molekulami barviva a barveným vláknem. Přitažlivé síly, které působí mezi vláknem a barvivem jsou především vazby vodíkových můstků a vazby na základě Van der Walsových sil. Ve vodných barvicích lázních celulózová vlákna vykazují záporný povrchový potencionál, který lze stanovit zápornou hodnotou potencionálu vlákna. Barvivo je rovněž aniontového charakteru a nese záporný náboj. Přídavkem elektrolytu do barvicí lázně se kompromituje elektrická dvojvrstva celulóзовého vlákna, a tím dojde k poklesu záporné hodnoty jeho potenciálu. Přídavkem elektrolytu se současně sníží disociace molekul barviva a dojde k asociaci těchto molekul na vyšší asociáty. Dochází k převaze přitažlivých sil nad odpudivými mezi barvivem a vláknem – na povrch vlákna se sorbují molekuly barviva a důsledkem koncentračního spádu molekuly barviva difundují do vláken při dostatečně vysoké teplotě. Mezi vláknem a barvivem se současně vytvářejí vazebné interakce. [8, 7, 1]

Uplatňují se tyto vazebné interakce:

- Vazby vodíkových můstků a vazby na základě Van der Walsových sil.
- Mezi vláknem a barvivem se tvoří kovalentní vazba

Obr. č. 13: Kovalentní vazba s vláknem (vznik éteru) [8]



2. Reaktivní barviva

V této kapitole se bude hovořit o reaktivních barvivech v plné šíři. Jedná se o reaktivní barviva používaná ve větší míře pro barvení. Tato kapitola pojednává o vzniku barviv, jejich složení a o technologických postupech barvení.

2.1 Úvod

V roce 1884 byla objevena substantivní barviva, která se aplikovala přímo na bavlněný materiál. Zjednodušil se tak následující vývoj barvení celulóзовých vláken. Současně bylo zahájeno hledání nových postojů a technik, které měly splňovat požadavky spotřebitelů na barvený materiál. Měl to být materiál obarvený tak, aby vydržel běžné uživatelské podmínky jako je například stálost v praní.

Kypová, sirná a azová barviva byla objevena v následujících třech desetiletích od objevu prvního přímého barviva. Pracovalo se na různých technikách nerozpustných barviv uvnitř amorfni části celulóзовého polymeru. Koncem čtyřicátých let zůstaly pouze vhodné metody dosahující vysoké stálosti v praní celulóзовých textilií. Během této doby bylo provedeno mnoho podstatných prací na struktuře celulózy a její morfologii vláken.

Pro celulóзовá vlákna se tak stala reaktivní barviva přední třídou barviv. Pro svojí vysokou brilanci odstínů, výbornými mokřými stálostmi a dobrou egalizační schopností i když pouze při substantivní fázi barvení. Nejvíce používanou aplikační metodou jsou vytahovací postupy a postupy polokontinuální.

Jejich aplikace není složitá jak při lážňovém barvení tak i v textilním tisku není těžká. Reaktivní barviva nejsou vhodná pouze pro celulóзовá vlákna, ale i pro živočišná a polyamidová vlákna. Jejich výhoda je, že se mohou kombinovat a aplikují se různými druhy barvicích způsobů.

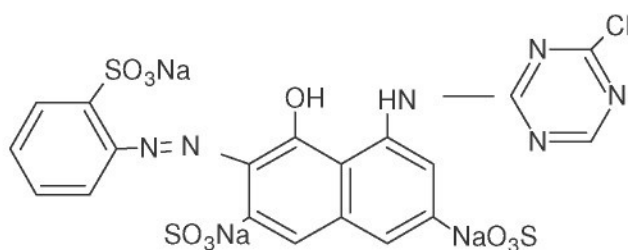
Náš barvářský průmysl uvádí reaktivní barviva na trh pod obchodním názvem Ostazinová barviva. [1]

2.2 Historie reaktivních barviv

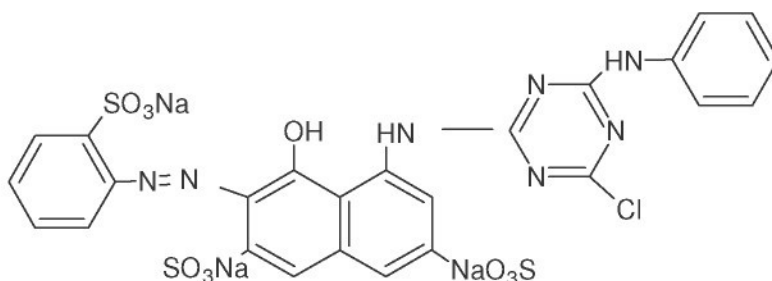
První reaktivní barviva byla uvedena na trh firmou ICI (Velká Británie) v roce 1956 a to jako reaktivní barviva na vlnu. Později se reaktivní barviva na vlnu přestala prakticky vyrábět a začala se převážně vyrábět reaktivní barviva pro celulózu vlákna, kde postupně začala dominovat a dodnes představují hlavní třídu barviv pro celulózu. Pracovalo se na nejrůznějších způsobech barvení. Bavlněné vlákno se předupravilo v alkálii a vysušilo předtím než se vložilo do roztoku s velmi reaktivním dichlortriazinovým barvivem. Kromě tohoto barviva roztok obsahoval elektrolyt, který zvyšoval substantivitu, snižoval pH a minimalizoval hydrolýzu.

V tomto období se nejvíce začalo používat dichlortriazinových reaktivních systémů a to vedlo k paralelnímu vývoji méně reaktivního monochlortriazinového barviva, které se snadno vyrábělo. Vytvářelo substituční reakci mezi arylaminem a dichlortriazinovým předchůdcem. Rovněž se v této době uplatňovala barviva aminochlortriazinového typu, která v kombinaci s různými alkáliemi umožňovala vývoj a možnosti nových barvicích metod. [1]

Obr. č. 14: *Dichlortriazinové barvivo Cl Reactive Red 1 [1]*



Obr. č. 15: *Aminochlortriazinové barvivo Cl Reactive Red 3 [1]*



V této době, byla technologie zaměřena a do jisté míry omezena na plynulé barvení. Objevily se požadavky na vývoj diskontinuálních metod pro reaktivní barviva. Ve velmi krátké době se dokázalo, že pomocí diskontinuálních metod se dalo dosáhnout optimálních teplot při barvení. Teploty mohly být rozdílné (40°C nebo níže pro dichlortriazinová barviva, 70°C nebo výše pro aminochlortriazinová barviva). Významným průlomem bylo zjištění, že v neutrálním (slaném) prostředí se dosáhne mírné absorpce, přísada alkálie podporovala pozdější vytažení při konstantní rychlosti určené pro reakci barviva s vláknem, která postupovala při optimálním alkalickém pH a teplotě.

V dalších desetiletích od komerčního představení reaktivních barviv jejich využití vzrostlo. Když se poprvé objevily, bylo předpovězeno, že reaktivní barviva by mohly s převahou nahradit azová barviva, přímá barviva a sirná barviva. Uvažovalo se o vyřazení kypových barviv z prodeje, které by mohly dominovat barvivům na celulózu vlákna. Tento nápad se neuskutečnil a nejvíce užívaných barviv bylo stále přímých a sirných. Užívání těchto barviv činilo kolem 30% a u reaktivních barviv to bylo méně, něco kolem 10%. V USA se používala převážně kypová barviva pro jejich rychlé barvení bavlny, ale čím dále více se prosazovaly s oblibou reaktivní barviva z důvodů požadavku na brilantnost odstínu, kterou reaktivní barviva splňovala.

Barvicí cykly u přímého a reaktivního barviva jsou si velmi podobné. Významnější rozdíl mezi nimi nastává tehdy, když se usazený hydrolyzovaný podíl nahromadí po barvení na substrátu, který musí být důkladně vyprán a mydlen, za účelem dosažení požadovaných mokré stálosti. Při vypírání dochází až k 50%-nímu vyplavení barviva do odpadních vod. Další nedostatky mohou být způsobeny omezenou stabilitou určitých typů barviva nebo vazbou mezi barvivem a vláknem.

Během posledních let se reaktivní barviva začala řadit na první příčky nejpoužívanějších barviv a neustále se pokračuje v hledání nových reaktivních systémů a aplikačních metod. Tvoří s celulózou pevnou kovalentní vazbu. V tom se liší od ostatních tříd barviv. Právě díky tomu mají také dobré mokré stálosti a vytlačují tak z trhu barviva přímá, která mají tyto stálosti značně horší. Další výhodou reaktivních barviv je jednoduchá aplikace (ve srovnání s kypovými barvivami).[1]

2.3 Základní vlastnosti reaktivních barviv

Reaktivní barviva jsou schopna reagovat s vlákny: s $-OH$ a $-ONa$ skupinami celulóзовých vláken nebo s $-NH_2$ skupinami vlny, přírodního hedvábí a polyamidu. Kovalentně vázané barvivo vykazuje maximální odolnost vůči působení vodných lázní i za extrémních podmínek. Lze dosáhnout stálostního stupně 4-5 při praní za teploty $95^{\circ}C$. Stálost na světle je pouze střední – je dána odolností molekuly barviva vůči fotolýze. Poněvadž nejčastěji jde o azobarviva, jejichž světlostálost jen výjimečně převyšuje stupeň 6, nemohou v tomto směru RB nahradit barviva kypová, i když výjimky existují. Výzkum zaměřený na zlepšení této slabiny je velmi intenzivní.

Reaktivní barviva měla v mnoha směrech dobrou uplatnění. Nejen, že měla dobrou stálost na světle, ale rovněž se uplatňovala v tisku celulóзовých vláken. Asi nejvýhodnější začala být jejich cena, která nepřevyšovala v průměru cenu přímých barviv. Odhaduje se, že více než polovina (v kg) veškerých barvených textilií se barví barvivy reaktivními – a uplatnění stále mírně roste. Příznivou okolností je také nekomplikovaný postup barvení.

Reaktivní barviva jsou anionická- strukturně velmi podobná kyselým a jednodušším přímým barvivům. Kromě chromoforů a sulfoskupin však jejich molekuly navíc obsahují jeden nebo dva reaktivní atomy nebo skupiny – chlor, méně často fluór, vinylovou skupinu a jiné. Poměrně malé molekuly reaktivních barviv (ve srovnání s většinou přímých barviv se výhodně projevují vyšší spektrální čistotou – tj. brilantnějšími odstíny základních pestrých barev (reaktivní systémy nejsou zapojeny do konjugace dvojných vazeb s barvonosným systémem – jsou odděleny takzvaným můstkem – většinou $-NH-$ skupinou apod.).

Takzvaný můstek odděluje reaktivní skupinu od barvonosného systému (funguje jako elektronový izolant – přerušuje konjugaci dvojných vazeb) To se projevuje i významnou výhodou: při zreagování s vláknem (kdy se reaktivní systém výrazně mění) téměř nedochází ke změně odstínu. [1, 3]

2.4 Reaktivní systémy

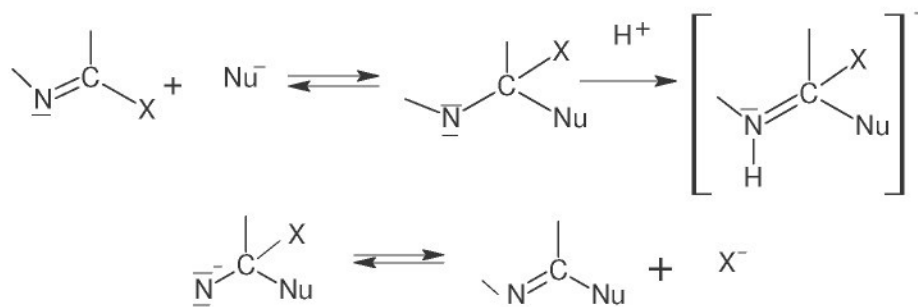
Existují dva základní reakční principy. Jde o reakce založené na:

- Nukleofilní aromatická substituce – reagují halogentriazinové skupiny (vznikají estery celulózy – teoreticky jde o estery s kyselinou kyanurovou, jejichž chlorid zde reaguje)
- Nukleofilní adice - reagují vinylsulfonové skupiny (vznikají étery celulózy) [3,]

2.4.1 Barviva reagující mechanismem nukleofilní aromatické substituce

Základem mechanismu je nejprve specificky bázičky katalyzovaná adice nukleofilní skupiny substrátu ($\text{NuH} = \text{OH}, \text{NH}_2$) na elektrofilní centrum reaktivní skupiny, následovaná eliminací odstupující nukleofilní skupiny ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$, atd.). [8]

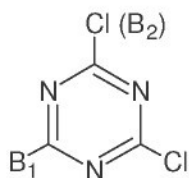
Obr.č. 16: Adičně - eliminační mechanismus nukleofilní substituce. [8]



Jsou-li poměry při barvení takové, že rychle narůstá koncentrace aduktu, potom se jedná o reakci obecně bázičky katalyzovanou.

Reaktivní systémy jsou založeny na heterocyklech, zejména **1,3,5 triazinu** (výchozí komponentou syntézy je kyanurchlorid – tj. trichlorid kyseliny kyanidové), na jehož jeden nebo dva C - atomy jsou vázány Cl – atomy, případně F – atomy: [8, 3]

Obr. č. 17: 1, 3, 5 Triazin [3]



Substituent B_1 a B_2 představuje „barvonosnou“ část molekuly se sulfoskupinami - umožňují molekule rozpustnost ve vodě. Často jde o azová barviva. [3]

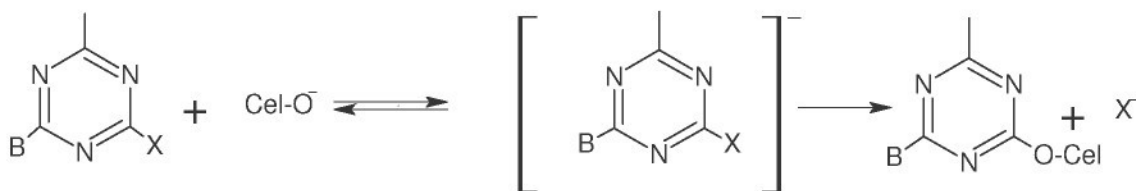
C – N vazby atomu uhlíku jsou polarizovány v triazinovém cyklu za vzniku parciálního kladného náboje na C – atomu nesoucím „reaktivní“ chlorový atom. Do tohoto místa s nízkou hustotou elektronů vstoupí prostřednictvím elektronového páru „nukleofilní činidlo“ – tj. ionizovaná celulóza, konkrétně alkoholátový iont vzniklý z – OH skupiny celulózy v alkalickém prostředí. [3]

Obr. č. 18: Ionizovaná celulóza [3]



Velmi silným nukleofilním činidlem je natrium – celulózy – je to disociovaný aniont. než „původní“ cel – OH skupin, a využívá se k alkalizaci lázně k urychlení reakce – nukleofilní substituce. Obecně reakční schéma nukleofilní substituce:

Obr. č. 19: Reakční schéma nukleofilní substituce [3]



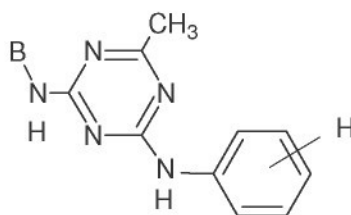
U těchto reaktivních skupin platí, že čím je heterocyklus elektro- negativnější (čím více odtahuje elektrony), tím nukleofilní skupina X^- snadněji odstupuje.

Proto u dichlortriazinových barviv první chlor odstupuje při cca. 40°C (a je nahrazen elektron-donorní skupinou), zatímco druhý až při cca. 90°C. Z téhož důvodu fluortriazinová barviva jsou reaktivnější než chlortriazinová. [3, 8]

2.4.1.1. Různé heterocyklické reaktivní systémy

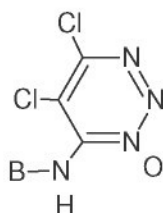
- Triazinové heterocykly: Reaktivita monochlortriazinových barviv je oproti dichlortriazinových o tři řády nižší. Jestliže se v triazinovém cyklu na místě Cl – atomu použije fluor, reaktivita se zvýší. Je potřeba ji zmírnit dalšími substituenty, jinak by mohlo dojít ke značně vyšší hydrolyze i při nezvýšené teplotě. [3]

Obr. č. 20: Fluor – triazinová barviva [3]

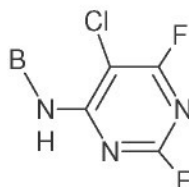


- Pyrimidinová barviva: záměnou chloru s fluorem se reaktivita zvýší takže optimální fixační teplota je 40 – 50°C. Při láznovém barvení reaguje 1 atom chloru a při termofixaci 2 atomy chloru. [3]

Obr. č. 23: 2,4,5 – trichlorpyrimidinová barviva [3]

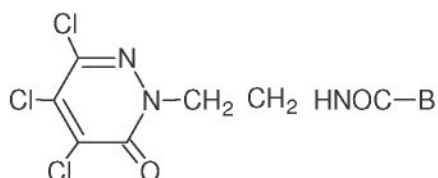


Obr.č. 24: 5 – chlor – 2,6 – difluorpyrimidinová barviva [3]



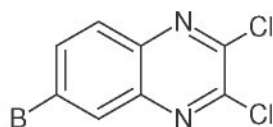
- Piridazonová barviva: na čtvrtém uhlíku je reaktivní chlór.

Obr. č. 25: systém 1,2 diazin [3]



- Dichlochinoxanilová barviva: reaktivita 1,4 – diazoniového cyklu je vyšší než 1,3 diazinového cyklu. Při láznovém barvení zreaguje s celulóзовým vláknem jeden atom chloru, při termofixaci oba atomy chloru. [3]

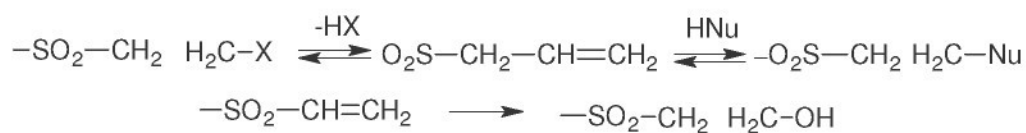
Obr. č. 26: 2,3 – dichlor – 1,4 – diazonová barviva [3]



2.4.2. Barviva reagující eliminačně - adičním mechanismem (nukleofilní adice)

Mechanismus je popsán jako obecně bázičky katalyzovanou eliminací odstupující nukleofilní skupiny, následovaná specificky bázičky katalyzovanou adicí nukleofilní funkční skupiny (HY) substrátu. [8]

Obr. č. 27: Eliminačně - adiční mechanismus nukleofilní substituce [8]



Vinylsulfon je velmi reaktivní, a proto se převádí na ester s kyselinou sírovou: sulfatoethylsulfon. Dochází zde k substantivnímu natahování před vlastní reakcí podobně jako u triazinových barviv. Nereaktivní forma barviva se převede na reaktivní vinylsulfonovou formu přidavkem alkálie. Vinylsulfonová forma reaguje s OH – skupinami celulózy. Jde o mechanismus eliminačně adiční (nukleofilní adice). [3]

[illegible]

Jejich nízká reaktivita je zařazuje, do aminochlortriazinových skupin nebo trojbarevných – chlorpyrimidinových skupin. Zreagování funkčních skupin závisí na pH lázni, teplotě a množství elektrolytu NaOH. Použití těchto barviv umožňuje využití různého množství dávky sody. Funkce primární skupiny zvyšuje rozpustnost ve vodné lázni. [3, 8]

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{D}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array} & \xrightarrow{\text{NaOH}} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Sulphatoethylsulfonové} & & \text{Vinylsulfonové} \\ \text{Barvivo} & & \text{barvivo} \end{array}$$

2.4.3. Reaktivní bifunkční barviva

U tohoto typu reaktivního barviva je typické, že jedna molekula RB obsahuje dva reaktivní systémy. Dělí se na stejné (homobifunkční) nebo různé (heterobifunkční) reaktivní barviva. Pokud mají dvě různé reaktivní skupiny, pak se jim říká **heterobifunkční**. Heterobifunkční barviva obecně jsou méně citlivá na podmínky barvení, hlavně pak na teplotu barvení.

Vazba s vláknem je silnější pokud může molekula reaktivního barviva nabídnout k vytvoření kovalentní vazby ještě další skupinu. [3]

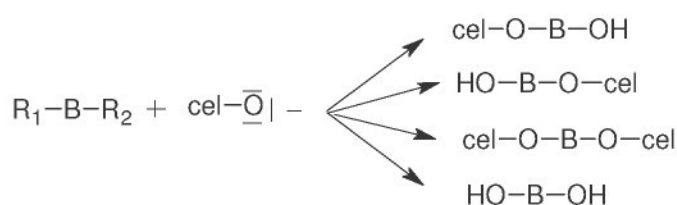
Barvivo může být vázáno buď:

- Využitím jednoho reaktivního systému.
- Využitím druhého reaktivního systému
- Využitím obou reaktivních systémů

Pro dosažení vysokých stálostí stačí jeden z těchto systémů. Jen u extrémních podmínek jako je třeba vysoká teplota vyhovuje pouze případ s využitím obou reaktivních systémů. Stačí pouze jedna vazba pro dosažení dané stálosti. Pro dosažení vyššího procenta vytažení je výhodnější barvivo se dvěma reaktivními skupinami, tím se dosáhne i menšího zhydrolyzovaného podílu.

Při fixaci reagují obě skupiny současně, rychlostí odpovídající jejich reaktivitě. Reaktivnější skupina ukazuje cestu průběhu reakce. U funkčních barviv se vazba mezi barvivem a celulózou může tvořit několika způsoby: [3, 4]

Obr. č. 30: Vazba tvořena několika způsoby u funkčních barviv [4]



- barvivo se váže přes skupinu R_1 , když druhá reaktivní skupina je hydrolyzovaná
- barvivo se váže přes skupinu R_2 , když je první reaktivní skupina zhydrolyzovaná
- barvivo je vázáno přes obě reaktivní skupiny
- barvivo se již neváže s celulózou, neboť jsou hydrolyzovány obě skupiny

Reaktivní skupiny v molekule reagují samostatně. Záleží na jejich reaktivitě na pH lázně a teplotě. Největší nezávislost reakce vykazují heterobifunkční barviva. Vinylsulfonová skupina začíná reagovat již při 25 – 30°C a monochlortriazinová skupina začíná reagovat při 60°C. Při barvení je důležitá alkalizace již při 30°C a teplota se pomalu zvyšuje až na 60°C a při této teplotě alkalická fixace pokračuje dalších 45 min.

Pokud homobifunkční barviva obsahují dvě málo reaktivní monochlortriazinové skupiny, při láznové technologii se musí fixovat při teplotě 70 -80°C. Nízká reaktivita má svůj výhodu a to je vyšší stabilita alkalizovaných lázní.

Nejvíce používaná barviva jsou heterobifunkční barviva, která poskytují mnoho výhod oproti monobifunkčním reaktivním barvivům. Mají dvě reaktivní skupiny, které mají různou reaktivitu. Jsou méně citlivá na teplotu barvení a mohou se aplikovat širokém teplotním rozsahu (50 – 80°C) než jiná reaktivní barviva. Jsou méně citlivá na anorganické soli a na alkálie a skoro vůbec nejsou ovlivňována změnami poměru lázně.

Ve srovnání s triazinovými barvivými o stejné substantivitě se heterobifunkčních barviva snadněji vypírají. [3, 4]

2.4.3.1 Druhy reaktivních bifunkčních barviv

➤ Bis aminochlortriazinová barviva

Reaktivní barviva se dvěma reaktivními systémy a stejného konstrukčního typu byla objevena v roce 1970. Od jejich objevení začala být řazena do komerčních barviv. Cílem bylo produkovat dvojfunkční barviva, která měla značně vyšší substantivitu a fixaci ve srovnání s monofunkčním aminochlortriazinovým barvivem.

Molekuly těchto bifunkčních barviv jsou dvakrát větší než molekuly monofunkčního barviva. Jejich vysoká substantivita jim umožňuje dosažení vysokého vybarvení při teplotě 80°C a vede k vysokému vytažení až 70 – 80%. Pro optimální

výtěžek členové řady Procion Navy H - ER, vyžadují při barvení vysokou koncentraci sole, která se pohybuje kolem 100g/l. Vysoká teplota zajistí stabilní vyrovnaní vybarvení, vyšší vytažení a vede k nižší hydrolyze barviva a tím i k menšímu znečištění odpadních vod. Hydrolyzovaný podíl se bohužel hůře vypírá. [1]

➤ **Aminochlortriazin – sulphatoethylsulfonové barvivo**

Reakce dichlortriazinového barviva s arylaminem obsahuje 2–sulphatoethylsulfony, který se váže k různým bifunkčním barvivům a ty jsou schopny reagovat s celulórou buď s monochlortriazinovou částí nebo s vinylsulfonovou primární skupinou. Oba reaktivní systémy mohou přispět k vyššímu vytažení barviva, i když většina reaguje spíše s primární vinylsulfonovou skupinou. Další výhodou tohoto konstrukčního typu je vysoká substantivita přispívající triazinem vázající se na sulphatoethylsulfon.

Přítomnost dvou reaktivních skupin, které se liší svou reaktivitou způsobují menší citlivost při láznovém barvení než typicky monofunkční reaktivní barviva. Mohou se barvit při různých teplotách od 50- 80°C. Mají minimální citlivost k elektrolytickým úpravám. Při barvení za nízkých teplot začínají reagovat vinylsulfonové primární skupiny a při přechodu k vyšším teplotám dochází k vytažení barviva chlortriazinovými skupinami. [1]

➤ **Bis aminonicotinotriazinová barviva**

Aminochlortriazinové barvivo reaguje s terciárním aminem za podmínek, kdy atom dusíku tvořit kvartérní amonný iont. Kladný náboj přenášený kvartérním atomem dusíku zvyšuje polaritu C-N vazby, která se pojí s triazinem. Během několika let se vytvořilo několik typů reaktivních barviv s terciárním aminem, které se používaly jako katalyzátory napomáhající při zvýšení fixace. Šlo o úspěšnou snahu vazby mezi celulórovým vláknem a chlortriazinovým barvivem. Vhodné terciární aminy zahrnují trimethylamin, N, N - dimethylhydrazino pyridin , 1,4 – Diazabicycol.

Těmito barvivy se dosahuje různých reaktivit mezi aminochlorem a dichlortriazinovým barvivem aniž by ztrácely stabilitu a pevnost vazby mezi vláknem a barvivem za kyselých podmínek, které jsou charakteristické pro aminochlortriazinové konstrukční typy. Bohužel kvůli nepříjemnému zápachu, který se uvolňoval z terciárního aminu při reakci u fixace se nepoužívá. [1]

➤ Aminofluortriazin – sulphatoethylsulfonová barviva

Začátkem 1988 Ciba - Geigy vymyslela řadu bifunkčních barviv s názvem Cibacron – C, které obsahovaly nové alifatické vinylsulfonové systémy a to buď primární monofluortriazinové skupiny nebo arylvinylsulphon. Charakterizuje je nízká afinita, snadné vypírání a vysoké vytažení barviva na vlákne. Mají výjimečnou stálost v praní a vysokou fixaci jim dodá barvení způsobem Pad – batch.

Důležitým rysem bifunkčního systému Sumifix Supra je rozdíl mezi reakcemi aminochlorotriazinu a značně více reagující primární vinylsulfonové skupinoy. V barvení způsobem pad- batch se jeví značná nedokonalost a to taková, že při barvení nedochází k plnému zreagování obou konstrukčních typů. Je to kombinací aminofluortriazinu a vinylsulfonu v Cibacron C systému. Dohromady tyto skupiny dosahují téměř dostatečně efektivní fixace za stejných podmínek. Využívá se pojem bifunkční = efektivnější. Důkazem bylo barvení bavlny třemi dostupnými reaktivními barvivy. Barvilo se 6 hodin pod relativně mírnými podmínkami způsobem pad- batch. Několik bifunkčních systémů se chovalo více méně jako monofunkční vinylsulfonové barvivo, pouze synchronizovaný Cibacron systém C (CGI) prokázal opravdové byifunkční technické parametry. [1]

2.4.3.2. Rozdělení nejdůležitějších bifunkčních reaktivních barviv

Tab. č. 5: Přehled bifunkčních reaktivních barviv. [20]

Systém	Název barviva	struktura
Bis-monochlórtriazin	Procion H E	
Monochlórtriazin-sulfatoethylsulfonan	Sumifix Supra	

2.4.4 Monofunkční reaktivní systémy

Jedny z nejdůležitějších monofunkčních systémů obsahují pouze jedno vhodné reaktivní ložisko a tím je halogenový substituent ve vinylsulfonovém systému. Jiné obsahují dva různé ekvivalenty, ty jsou nahraditelné halogenovými substituenty. Nahrazují se dichlorotriazinem, difluoropirimidinem nebo dichloroquinoxalinem – jsou to heterocyklické systémy. [1]

2.4.4.1 Druhy reaktivních monofunkčních barviv

➤ Dichlortriazinová barviva

V typickém barvivu tohoto konstrukčního typu jako je například CI reaktivní červeň 1, je částečně polarizovaná vazba $C=N$ a $C-Cl$. Je to díky vyšší záporné elektronegativitě atomů N a Cl, kteří vytvářejí na 2 a 4 atomu chloru nukleofilní posun, ke kterému je atom chloru citlivý. Tyto vlivy jsou potlačované zpětnou vazbou $-NH$ skupin spojující triazin s phenilazonaphthyl chromoforu. Tyto barviva jsou stabilní v neutrálním prostředí.

Dichlortriazinová barviva jsou vysoce reaktivní a rychle se vážou k celulóзовým materiálům při barvení způsobem pad-bach za nízkých teplot a pomalým zvyšováním teploty až k 30 - 40°C. I při velmi nízkých teplotách jsou tyto barviva schopny se vázat na celulóзовý materiál. Některá dichlortriazinová barviva zejména červená barviva (CI reaktivní červeň 1) mají kyselý základ a při velmi nízkém pH dochází u nich k rozpadu vazby, což vede k nechtěné hydrolyze a k nízké pevnosti materiálu.

Při reakci základního dichlortriazinového barviva se tvoří buď aminy nebo etanoly a to vede k tvoření dvou dalších samostatných monofunkčních tříd barviv -2 - amino - 4-chloro a 2 alkoxy- 4- chlorotriazin. Tím se stávají více reaktivní než někdejší dichlortriazinová barviva, ale méně reaktivní než základní dichlorotriazinové konstrukční typy. [1]

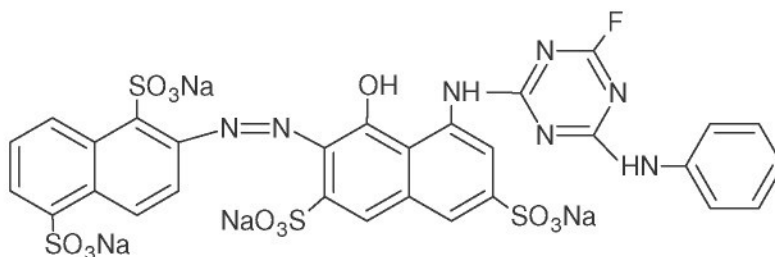
➤ Aminochlortriazinová barviva

Reakce dichlorotriazinového barviva s aminem se projevuje již při nižších teplotách 25 - 40°C. Docíleného vytažení se získá s postupným navýšením teploty až k 80°C. Používá se diskontinuálního způsobu a barví se v zásaditém prostředí. Pro dostatečnou fixaci barviva na celulóзовá vlákna je třeba použít pH 11. Postupné studie ukázaly o struktuře a substantivitě aminochlortriazinového barviva, že -NH skupiny vážou barvonosnou část a substituent arylamin k heterocyklu. Dochází tak k zlepšení barvicí schopnosti. Nahrazením primární -NH skupiny za N- methylimino můstek vede k snížení substantivity na celulóзовá vlákna. Použitím sulfonového aryl - aminu k tvoření neobarveného 2- arylainu - substituentu monochlortriazinového barviva vede ke zvýšení rozpustnosti a ke zpomalení průběhu barvení. [1]

➤ Aminofluortriazinová barviva

Atom fluoru patří do skupiny Cibacron F (CGY) řady 2 - amino - 4- fluortriazinových barviv. Zvýšená elektronegativita fluoru je srovnatelná s chlorem díky tomu má značně vyšší schopnost reaktivity než obdoba typu - 2 - amino - 4-chlor . Substantivita a rozpustnost barviva musí být upravována se značnou opatrností. Upravuje se zaváděním vhodných substituentů. Aminofluortriazinové barvivo. [1]

Obr. č. 31: Aminofluortriazinové barvivo [1]

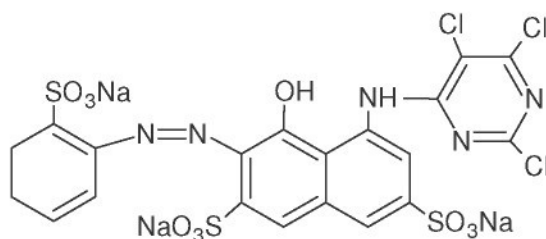


➤ Trichlorpyrimidinová barviva

Více aktivních chlórů poskytuje 1,3 diazinový systém než 1,3,5 - triazinový systém. Vlákno se fixuje za varu při 80°C. Barví se diskontinuálním způsobem, který je výhodnější pro aminochlortriazinová barviva. Vazba mezi barvivem a vláknem se tvoří

pomocí diazinového cyklu, který je více stabilní než cykl triazinový . Studium relativních reaktivit atomu chloru v tetrachlorpyrimidinu s arylaminy ukazuje, že vytvoření trichlorpyrimidinového barviva se uskuteční nukleofilní substitucí 4 - chlor substituentu a vytvoří vazbu mezi -NH skupinou a barvonosnou částí, jak je uvedeno v uspořádání CI reaktivní Červeně 17. [1]

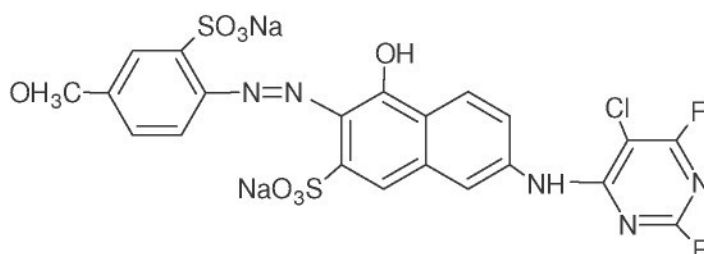
Obr. č. 32: CI reaktivní Červeně 17 [1]



➤ Chlordifluorpyrimidinová barviva

Dalšími velmi důležitými reaktivními barvivy jsou halopyrimidinová barviva, která ve svém centru mají spíše fluor než chlor. Stejně jako u fluortriazinových barviv tak i tady má toto za následek značně vyšší reaktivitu. Drimaren K (S) a Levafix E-A jsou oba založeny na 5 - chlor- 2,6 difluorpyrimidinových reaktivních systémech. Optimální teplota barvení u těchto barviv je 40 - 50°C. Vazba mezi barvivem a vláknem je spíše tvořena reakcí celulózy s vysoce reaktivními difluorpyrimidinovými systémy, (které jsou více stabilní v kyselých podmínkách) než s konkurenčními dichlortriazinovými systémy. Bohužel to vede k oxidačnímu štěpení. K oxidaci dochází rychleji vystavením světlu a v přítomnosti peroxosměsi. [1]

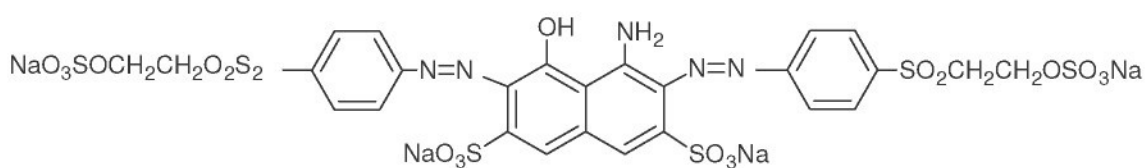
Obr. č. 33: Drimaren K (S) Založen na 5 - chlor- 2,6 difluorpyrimidinových reaktivních systémech [1]



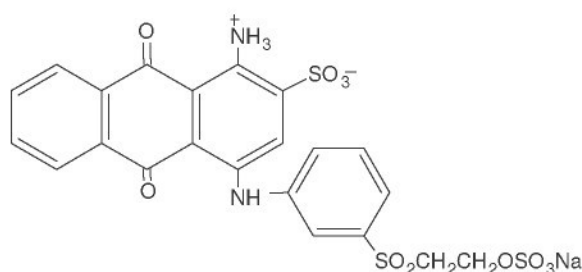
➤ Sulfatoethylsulfonová barviva a sulfonamidová barviva

Remazol (HOE) – vinylsulfonová barviva, jsou tvořena -2-sulphatoethylsulfonylovými skupinami. Patří mezi středně reaktivní barviva. Řadí se mezi vysoce reaktivní systémy jako jsou dichlortriazinová nebo difluorpyrimidinová barviva a nízko reaktivní systémy jako jsou aminochlortriazinová nebo trichlorpyrimidinová barviva. Barví se v rozmezí 40 a 60°C, v závislosti na pH a chloridu sodném, který způsobuje alkalickou hydrolyzu výchozího sulfátového esteru. Těmito barvivy se barví různými technologickými procesy. Substantivita mnoha z těchto barviv je značně nižší než u typických haloheterocyklických barviv. Vinylsulfonová skupina má nejen nestejněměrné heterocykly, ale i do značné míry mají nižší afinitu k celulóзовým vláknům. Koncová sulfonová skupina umožňuje snadnější rozpuštění barviva ve vodném prostředí. Na rozdíl od haloheterocyklických systémů, vazba vlákna s barvivem u vinylsulfonových barviv je tvořena v alkalickém prostředí. Po tři desetiletí se používaly dvě nejznámější reaktivní barviva: Remazol Black B a Remazol Brilliant Blue R. CI Reactive Black je tvořen čtyřmi skupinami, které usnadňují rozpuštění barviva ve vodném prostředí. Toto barvivo má velmi dobrou rozpustnost, ale neobvykle nízkou substantivitu. Mají vynikající fixační vlastnost v alkalických podmínkách.

Obr. č. 34: *CI Reactive Black* [1]



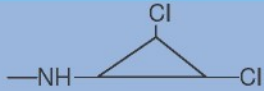
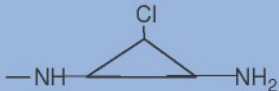
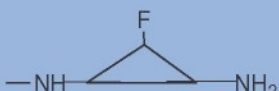
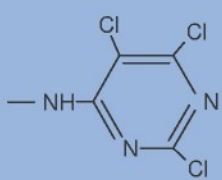
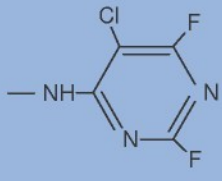
Obr. č. 35: *CI Reactive Blue* [1]



Dalším reaktivním barvivem je CI Reactive Blue. Má velmi lesklý odstín a vysokou stálost na světle. Rozpustnost tohoto barviva není příliš vysoká a záleží na vazbě 1 - aminu, - 2 - sulfonových vazbách a odštěpení sulfonového esteru. Tento problém se stal příčinou nízké reprodukce, ale přesto zůstalo jako druhý hned za CI Reactive Black 5 nejpoužívanějším. [1]

2.4.4.2. Rozdělení nejdůležitějších monofunkčních barviv

Tab. č. 6: Přehled monofunkčních barviv [1]

Systém	Název barviva	Struktura
Dichlortriazin	Procion MX	
Aminochlortriazin	Procion H	
Aminofluortriazin	Cibacron	
Trichloropyrimidin	Drimarene X	
Chlordifluorpyrimidin	Drimarene K	
Sulfatoethylsulfonan	Remazol	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$
Sulfatoethylsulfoamid	Remazol D	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$

2.5 Struktura a vlastnosti reaktivních barviv

Čtyři charakteristické rysy molekuly reaktivního barviva jsou:

- Barvonosná část (chromogen)
- Solubilizační skupiny (sulfoskupiny)
- Můstek
- Reaktivní systém
- Reaktivní atom nebo skupina

Barvonosná část

Dříve užíváno jako chromogen. Je nositelem barevnosti a tvoří vlastní barevnou část molekuli barviva. [4]

Solubilizační skupiny

Jejich základní vlastnost je rozpouštění barviva ve vodné fázi. Nejčastější solubilizační skupiny je sulfoskupina $-SO_3H$ - většinou ve formě sodné soli $-SO_3Na$, která je umístěna většinou na chromogenu. U některých typů reaktivního barviva tato skupina je umístěna též na reaktivní skupině (u vinylsulfonových barviv), při reakci barviva s vláknem se odstraní a tím se stává barvivou méně rozpustný. [1, 4]

Můstek

Můstek spojuje nosič reaktivního atomu s chromogenem. Jsou to většinou amino nebo sulfoamino skupiny. Můstek ovlivňuje vlastnosti barviva: stálost vazby s celulórou, substantivitu a rychlost hydrolýzy barviva. [4]

Reaktivní systém

Je to skupina, která nese reaktivní atom a vytváří vazbu mezi vláknem a barvivem. Ovlivňuje chování barviva, pevnost vazby a konečné stálosti vybarvení. [4]

Reaktivní atomy

Nejčastěji používanými reaktivními atomy jsou halogeny nebo sulfoethylsulfonová skupina, která se působením alkálie aktivuje na reaktivní vinylsulfonovou skupinu. [4]

Typické pro monofunkční reaktivní barviva jsou čtyři charakteristické vlastnosti. Obsahují barvonosnou část, reaktivní systém, jsou schopny tvoření můstků a vlastní nejméně jednu primární solubilizační skupinu. Kombinované bifunkční struktury mají nejméně dvě z těchto vlastností včetně barvonosné části. V bis aminochlortriazinovém barvivu nebo v bis aminonicotinotriazinovém barvivu se mohou vyskytovat i dvě barvonosné části. Neexistuje ideální struktura, která by splňovala ideální vlastnosti v barvení. Získání vyšší rozpustnosti barviva zapříčiní extra sulfoskupina, která bohužel může snížit afinitu k celulóзовým vláknům. Zvýšením substantivity se dosáhne vysokého vytažení ale, může se snížit migrace nebo může dojít k špatné vypratelnosti. Vysoká reaktivita nabízí možnost rychlé fixace ale skladováním může být nepříznivě ovlivněna. [1,4]

2.5.1. Faktory řízení absorpce reaktivního barviva

Všechny běžně užívané reaktivní barviva na celulóзовá vlákna, bez ohledu zdali reagují nukleofilní adicí, substituční metodou nebo použitím obou mechanismů - závisí na reaktivitě celulóзовých aniontů. Reakce mezi barvivem a celulóзou vznikne tehdy, když je barvivo absorbováno do nitra celulóзовého vlákna. Ovlivňuje to rychlost absorpce barviva, pH a rychlostní konstanta, která je důležitá pro reakci barviva s vláknem.

Efektivita fixace se dosáhne působením:

- Vztahu konstantní rychlosti vůči fixaci a hydrolýze.
- Relativní koncentrací barviva absorbované uvnitř substrátu a zbylého barviva v barvicí lázni.
- Koeficient difúze barviva na substrátu.
- Velikostí povrchové plochy substrátu pro absorpci barviva.

Nejvýznamnějším faktorem efektivity fixace je substantivní podíl. Barviva s vyšší substantivitou difundují pomaleji než barviva se substantivitou nižší. Změny podmínek v barvicí lázni mají vliv na substantivitu, která vede ke snižování difúzního koeficientu. Snižování poměru lázně se projeví příznivě na efektivitě fixace. Úplného efektu nelze

dosáhnout, protože zvyšování koncentrace barvicí lázně ve vodném prostředí snižuje substantivní podíl. Zbytky substantivního podílu se ustálí přibližně kolem pH 11, při kterém se výrazně snižuje substantivita zvláště u sulfonových barviv. Při použití vyšší koncentrace barviva se efektivita fixace snižuje. Používá se u hodně sytých odstínů, vyžadující delší dobu barvení pro dokončení reakce. Tím se procento fixace značně sníží. Zvýšení teploty barvení snižuje substantivitu a urychluje hydrolýzu barviva, oba z těchto efektů snižují fixaci. Oba tyto faktory jsou ku prospěchu fixace barviva a vytvářejí velmi intenzivní difúzi do vlákna. Zvýšení koncentrace elektrolytu zvyšuje substantivitu a barvivo do určité míry rozpouští. [1, 3]

2.6 Barvení celulóзовých vláken reaktivními barvivy

Jedná se o nejpoužívanější aplikačně – barvířskou oblast se stále se zdokonalujícím rozvojem. Vývoj reaktivních barviv je zejména zaměřen na zvýšení fixovatelnosti a na možnosti snížit dávky neutrálního elektrolytu při barvení.

2.6.1 Vytahovací způsob barvení cel-vláken reaktivními barvivy

Nejpoužívanější způsoby láznového barvení reaktivními barvivy jsou založeny na primárních substantivních vytažení reaktivních barviv na materiál, později se teprve lázeň alkalizuje.

Alkalizuje se jednorázově nebo v několika dávkách z důvodů :

- Upřednostňování reakce s $cel - O^-$ na místo OH^-
- Egální vytažení co největšího podílu reaktivních barviv z lázně na vlákno, včetně migračního vyrovnání počátečních neegalit. [3]

Mechanismus barvení ve dvou stádiích:

- V první fázi dochází k fyzikální adsorpci barviva na vlákno působením neutrálního elektrolytu v barvicí lázni. Tuto fázi nazýváme primárním natahováním.
- V druhé fázi probíhá další sorpce a fixace barviva na vlákno působením alkálie v barvicí lázni. Tuto fázi nazýváme sekundárním natahováním. [3]

2.6.1.1. Obecně o barvení reaktivními barvivy

Afinita přímých barviv je daleko vyšší k celulóзовým vláknům nežli u reaktivních barviv. Důvodem je množství elektrolytu (Na_2SO_4 , $NaCl$), který se u reaktivních barviv používá v daleko vyšších dávkách. Množství elektrolytu u reaktivních barviv je o jeden řád vyšší než u přímých barviv. U tmavých odstínů přísada činí až 100g/l neutrální soli, které novější reaktivní barviva mají strukturu se zvýšenou substantivitou a ty nevyžadují vyšší přísady soli, ale bohužel dochází ke zhoršení vypratelnosti hydrolyzovaných zbytků barviva ze zboží po barvení.

Vysoké dávky soli a alkálie, které jsou nezbytné pro barvení reaktivními barvivy často končí v odpadních vodách a to je podnětem ekologických námitek proti aplikování reaktivních barviv láznovým způsobem.

- Teplota substantivního „přebarvení“: z počátku se barví za nízkých teplot a postupně se zvyšuje a zahřívá na optimální teplotu pro alkalickou fixaci. Z důvodů:
 - počáteční sorpce je pomalejší při nižší teplotě
 - mírné zvýšení afinity s klesající teplotou se dosáhne vyššího procenta primárního vytažení před přidáním alkálie.
- Na substantivní barvení navazuje alkalizace lázně, která vyvolává chemickou reakci reaktivního barviva s celulózou – fixace.

Napomáhá tomu:

- teplota alkalizované lázně závisí na reaktivnosti barviva a na druhu použité alkálie.
- doba fixace se pohybuje v mezích od 40 – 100 minut. U sytých odstínů čas může být i delší.

- alkálie se do lázně přidává jednorázově nebo v několika dávkách po 10 – 20 minutách po té fixace probíhá dalších 30 – 60 minut
- použití kombinace alkálií: jako první se přidává slabší alkálie ($NaHCO_3$), po 15 – 30 minutách silnější alkálie (Na_2CO_3)

[3]

2.6.2. Problematika aplikace reaktivních barviv při barvení

S aplikací reaktivních barviv jsou spojeny tři základní problémy, které jsou obecné pro všechny druhy reaktivních barviv, včetně barviv na celulóзовá vlákna.

- Prvním problémem je afinita barviva k vláknu, která nesmí být ani malá ani velká. Malá afinita barviva k substrátu by způsobila, že hydrolýza reaktivní skupiny by byla preferována oproti fixační reakci (reakce mezi barvivem a vláknem vedoucí ke vzniku kovalentní vazby). Naopak vysoká afinita by jednak způsobila, že barvivo by bylo fixováno hlavně na povrchu vlákna, dále pak že zhydrolyzované barvivo by díky své vysoké afinitě k vláknu nešlo vyprat na konci barvicího procesu. To by následně způsobilo nízké stálosti v praní u zákazníka.
- Druhým problémem je stupeň fixace barviva, kde nežádoucí paralelní reakcí je hydrolýza barviva. Požadavek na současná barviva je, aby stupeň fixace byl přes 90%. Zbývajících 10% je barvivo buď zhydrolyzované a nebo nezreagované.
- Je-li substrátem celulóza, musí kovalentní vazba být pevná v silně alkalickém prostředí (při teplotách barvení). [3, 4]

Jedním z problémů při barvení je i reprodukovatelnost odstínů. Ta může být výrazně zlepšena výběrem a uvážením kompatibility barviv. Pro definování optimálního barvicího profilu může být použit systém RCM (Reactive Dye Kompatibility Matrix. Tento systém je vhodný i pro určení migrace barviva, stupně kontroly procesu potřebné k dosažení reprodukovatelnosti odstínu a úrovně barvicího výkonu, indexu reaktivity barviva. RCM může identifikovat barviva se stejnými vlastnostmi pro použití do kombinací. To může snížit náklady a ekologický odpad. Také může být použit při návržení nové aplikační techniky. [23]

Ke snížení obsahu soli je vhodné používat barviva homobifunkční s monochlortriazinovými RS, protože mají vyšší afinitu k celulóze díky jejich řetězce jsou dosti dlouhé a schopny tvoření vodíkových můstků. [22]

2.6.3. Hydrolýza reaktivního barviva

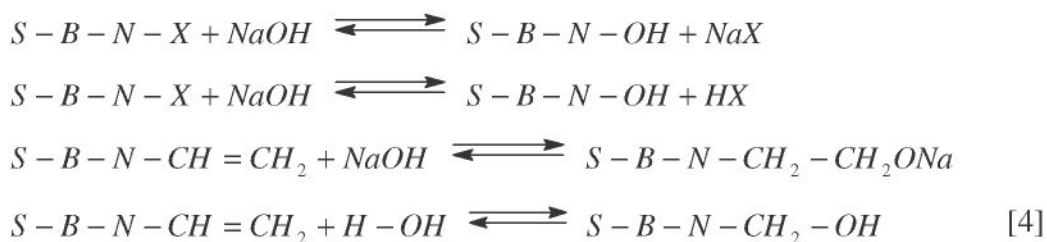
Jedna z negativních vlastností tohoto barviva je, že podléhá hydrolýze a to i při jeho skladování. Nepříznivou okolností je to že, v alkalizované lázni je dostatek iontů OH^- , které jsou přibližně stejně silnými nukleofily jako $cel-O^-$ a proto se stejnými předpoklady pro zahájení reakce „napadají“ elektrofilní C – atom v polarizovaném heterocyklu barviva. Výsledkem je nežádoucí hydrolýza „reaktivního místa“, to je substituce Cl- nebo F- a tomu za OH^- skupinu:

Obr. č. 36: Hydrolýza barviva [4]



Barvivo ztrácí svou reaktivitu a stává se pouhým přímým barvivem. Substantivita hydrolyzovaného barviva je velmi nízká oproti přímým barvivům je poloviční. Jeden z důvodů je také ten, že molekula reaktivního barviva je velmi malá a nemá správnou konstituci pro substantivní sorpci.

Během barvení jsou reaktivní barviva schopna reagovat s jakoukoliv volnou OH^- alkálií, do určité míry i vody při vyšších teplotách a delší době barvení. [4]



- S – solubilizační skupina
- B – chromogen včetně můstku
- N – nosič reaktivního atomu či skupiny
- X – reaktivní atom či skupina

2.6.3.1. Možnost hydrolytického omezení

- Hydrolyza se nedá zcela potlačit, lze ji pouze omezit docílením co nejvyšší primární substantivní sorpce na vlákno a použitím co nejmenšího objemu vodné fáze – barvením při minimálním poměru lázně.
- Jelikož je substantivita i reaktivního barviva velmi malá je třeba použít pro dostatečné primární vytažení vysoké dávky neutrálního elektrolytu. Dávka se zvyšuje s procentem vytažení. [3]

2.6.4. Kontinuální a polokontinuální barvicí postupy s reaktivními barvivy

Nejvýhodnější aplikace reaktivních barviv je klocovací způsob. Není třeba žádné substantivity k celulóзовým vláknům. Pro tento způsob se používá fulár, který nanese barvicí lázeň na suchý materiál předem rovnoměrně předupravený, aby nedocházelo k nelegalitám. Do klocovací lázně se přidává smáčecí prostředek, který musí snášet silně alkalické prostředí. Dále se přidává alkálie u méně reaktivních barviv a močovina umožňující vyšší rozpustnost barviva a urychlení difúze barviva do vlákna. Naklocovaná textilie se suší a pak fixuje horkým vzduchem při teplotách 150 – 210°C 1 až 3 minuty. Po naklocování se textilie zpracovává některými z níže uvedených klocovacích metod.[1, 3, 4]

- Pad – Dry : zasušení i fixace probíhá najednou a to na fuláru s navazující sušárnou. Doba průchodu tepelnou zónou se pohybuje kolem 4 – 5 minut.
- Pad – Steam : Tkanina se klocuje roztokem barviva s močovinou, po té se zasuší a napustí na fuláru roztokem s alkálií. Ve finále se paří sytou parou.
- Pad – Batch : klocovací roztok obsahuje močovinu, elektrolyt, alkálii a barvivo. Po naklocování se navine textilie na velkonábal a obmotá se fólií proti zasychání. Nechá se odležet při nezvýšené teplotě několik hodin podle reaktivity barviva.
- Pad-Roll : obdobný způsob jako u Pad – Batch. Nábal se umísťuje do vyhřívané komory. Čas aplikace je kratší než u Pad – Batch.
- Pad – Jig : tkanina je naklocována roztokem obsahující smáčedlo vždy bez alkálie. Fixace probíhá na džigru zpracováním v alkalické lázni. Alkalická lázeň obsahuje značnou dávku elektrolytu, který zabraňuje desorpci barviva do lázně.

2.6.5. Závěrečné zpracování celulóзовých vláken po barvení reaktivními barvivy mydlením

Reaktivní barviva jsou charakterizována jako barviva s dobrými mokřými stálostmi o stupni 5. Jejich kovalentní vazba je v běžných uživatelských i technologických lázních nerozložitelná. Bohužel zdaleka nevykazují takovou stálost (zejména zapouštění na doprovodný celulóзовý materiál). Příčinou je ulpělé hydrolyzované reaktivní barvivo, které je udržováno na vlákne jen slabými fyzikálními silami. Afinita hydrolyzovaného reaktivního barviva je asi poloviční než u přímých barviv. Odstranění hydrolyzátu reaktivního barviva je zdlouhavé, neboť substantivita poněkud zpomaluje vypírání tohoto nežádoucího podílu reaktivního barviva na vlákne.

Hydrolyzované barvivo se odstraňuje vyvařením v čisté vroucí vodě opakovaným vyměňováním znečištěné vody barvivem za čistou vodu až do chvíle kdy prací lázeň nejeví známky barviva. Pro vypírání hydrolyzovaného barviva z textilie se používá kontinuálních strojů s protiproudovým praním, silnými turbulencemi, cirkulací lázně, vybrací apod. [1, 2, 3]

Technologicky se skládá závěrečné zpracování z těchto dílčích na sebe navazujících bodů.

- Pečlivé vyplachování studenou vodou za účelem odstranění co největšího množství přísad jako je neutrální elektrolyt, který by zpomaloval vypírání hydrolyzovaného barviva.
- Důkladné vyprání v teplé vodě při 70 – 80°C
- Mydlení za varu, které by se mělo opakovat tolikrát kolik dovolují technologické možnosti
- Závěrečné oplachování teplou a studenou vodou.

K zlepšení mokřých stálostí se používá k ustalování zbytků hydrolyzovaného barviva kationický ustalovací přípravek.

U vytahovacích způsobů se u závěrečného zpracování používají kontinuální širokoproudící stroje. Většinou jde o stroje s 1 – 3 lázněmi na vanách za sebou následujících, celá linka pak má například 8 – 12 van, mezi nimiž bývají dvojce válců pro odždímání. [3, 20]

3. Praktická část

Tato kapitola zahrnuje, postup barvení celulóзовého materiálu reaktivním barvivem, grafické vyhodnocení experimentů, použití chemikálií a zařízení při aplikaci.

Účel experimentu byl:

Sledování chování reaktivního barviva aplikovaného na bavlněný materiál způsobem all-in v různých časech a za použití různého násadního procenta. Na základě experimentů jsou vypočítány hodnoty a graficky zobrazeny.

Zjištění desorpce u již obarvených bavlněných materiálů vypíráním a určení jejich stálosti v praní.

3.1. Použité suroviny a přístroje při barvení

3.1.1. Materiál

Byl použit neupravený bavlněný materiál plátňové vazby o hmotnosti 2,5g. Plošná hmotnost tohoto materiálu je 136,7 g /m. Dostava osnovy $D_0 = 29$ nití /cm a dostava útku $D = 20$ nití /cm.

3.1.2. Chemikálie

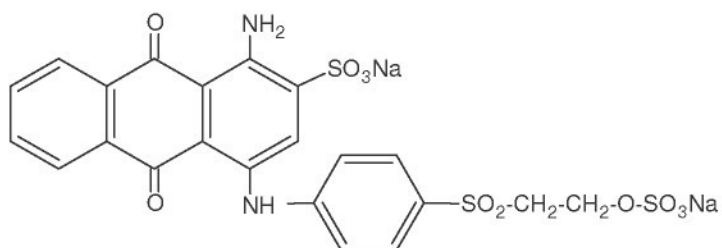
Chemikálie které byly použity:

- | | |
|--|---------------------------------|
| - Barviva | Ostazinová modř VR |
| | Ostazinová oranž V-3R |
| - Chlorid sodný (neutrální elektrolyt) | NaCl |
| - Uhličitan sodný (alkálie) | Na ₂ CO ₃ |
| - Voda | H ₂ O |

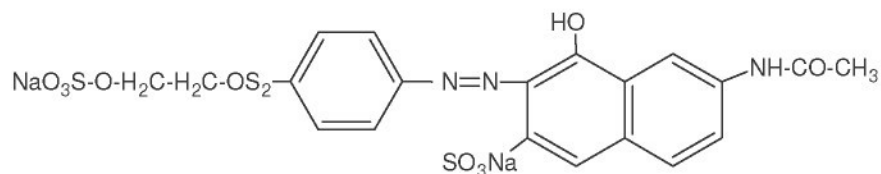
3.1.3. Barvivo

K experimentu byly použity dvě reaktivní azobarviva monofunkčního typu. Obě barviva obsahují jednu vinylsulfonovou skupinu. Název těchto barviv je Ostazinová modř VR (Reactive Blue 19) a Ostazinová oranž V-3R (Reactive Orange 16).

Obr.č. 37: *Strukturní vzorec Reactive Blue 19*



Obr.č. 38: *Strukturní vzorec Reactive Orange 16*



3.1.4. Přístroje

Přístroje které byly použity:

- Rotační barvicí aparát Linitest
- Digitální váhy Kern 770
- Spektrofotometr Specol firmy Jena Carl Zeiss

Obr. č. 39: Digitální váhy Kern 770



Obr.č. 40: Spektrofotometr Specol



3.2. Výpočty a vzorce

Koncentrace barviva na vlákne se stanovila změřením absorbance na spektrofotometru ze zbylých lázní po barvení a pracích lázní. V experimentu pro barvivo Ostazinová modř VR bylo stanoveno absorpční maximum $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$. Pro barvivo Ostazinová oranž V-3R bylo stanoveno absorpční maximum $\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$.

Změřením absorpčních hodnot se stanovilo procento vytažení barvicí lázně $\%E$, které bylo zjištěno z procenta barviva zbylého v lázni po barvení a prací lázni $\%L_{1,2}$. Procento vytažení bylo v tomto případě chápáno jako procento fixace $F\%$.

Podle vzorce:

$$\%L_{1,2} = \frac{A_x \cdot Z_x}{A_0 \cdot Z_0} \cdot 100 \quad (1)$$

- $\%L_1$ značí zbylé barvivo v lázni po barvení.
- $\%L_2$ značí zbylé barvivo v prací lázni.
- A_0 je změřená absorbance zředěné původní barvicí lázně před barvením.
- A_x je změřená absorbance zředěné barvicí lázně po barvení.
- Z_0 značí ředění původní lázně před barvením.

- Z_x značí ředění barvicí lázně po barvení.

Z_x a Z_0 jsou vypočítané z tohoto vztahu:

$$Z = \frac{V_{celek}}{V_{odebran.lázně}} \quad (2)$$

- $V_{odebran.lázně}$ je objem vzorku odebraného pro měření
- V_{celk} je objem na který byl tento vzorek doplněn (naředěn) vodou.

Procento vytažení barvicí lázně $\%E$ se vypočítá ze vztahu:

$$\%E = 100 - \%L_1 \quad (3)$$

Koncentrace barviva na materiálu C_s se určí podle tohoto vztahu:

$$C_s = \frac{n.\%E}{10} \quad [mg / g] \quad (4)$$

- n je násadní procento barviva (udává koncentraci barviva v procentech).
- $\%E$ je vytažení barviva z barvicí lázně.

Koncentrace barviva ve zbylé lázni C_l se vyjádří vztahem:

$$C_l = \frac{100.n.L\%}{P} \quad [mg / l] \quad (5)$$

- P značí délku lázně (1:P).
- $\%L$ značí barvivo zbylé v lázni po barvení.
- n je násadní procento barviva – značí se také jako $\%N$.

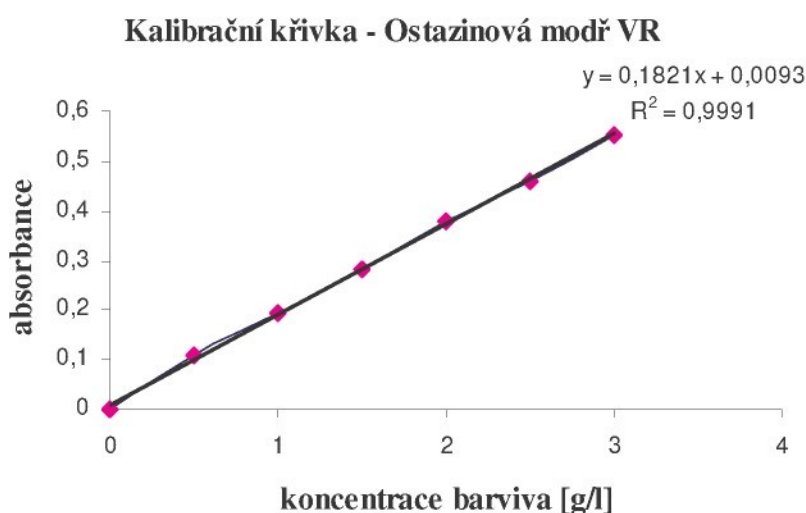
3.3. Kalibrační křivka

Kalibrační křivkou se zjistí zdali se vytváří linearita mezi absorbancí a koncentrací barviva, která je důležitá pro výpočet %L.

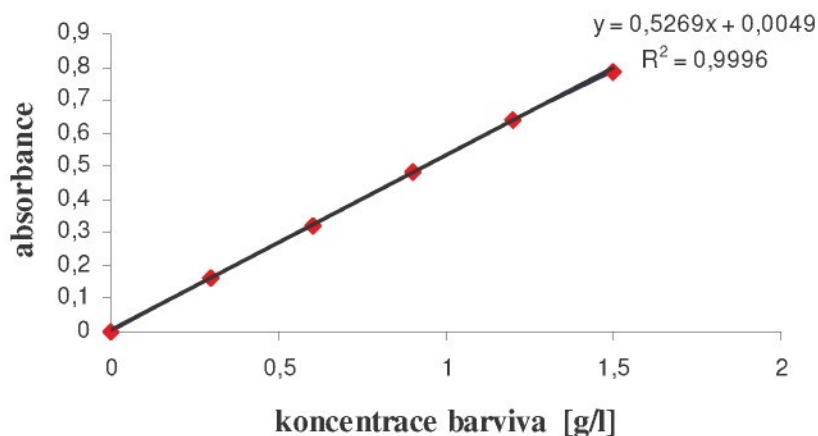
Stručný postup vytvoření kalibrace:

Pro vytvoření kalibrační řady bylo třeba změřit absorbanci barvicí lázně, která se vytvoří smísením barviva, sody, neutrálního elektrolytu a destilované vody. Do pěti odměrných baněk o objemu 50 ml byla odpipetována po půl mililitrech barvicí lázně. Baňky obsahovaly v pořadí za sebou 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 2,5 a 3 ml barvicí lázně. Poté odměrné baňky byly doplněny po risku destilovanou vodou. Barvicí lázně pak byly proměřeny na spektrofotometru o dané vlnové délce (pro Ostazinovou modř VR - $\lambda = 595 \text{ nm}$ a Ostazinovou oranž V-3R $\lambda = 492 \text{ nm}$). Pomocí naměřených hodnot byl vytvořen graf kalibrační přímky.

Obr. č. 41: Kalibrační přímky pro Ostazinovou modř VR a Ostazinovou oranž V-3R.



Kalibrační křivka - Ostazinová oranž V-3R



- **y** značí rovnici regrese
- **R** značí hodnotu spolehlivosti

3.4. Postup Barvení

3.4.1. Standardní barvicí postup pro Ostazinová barviva

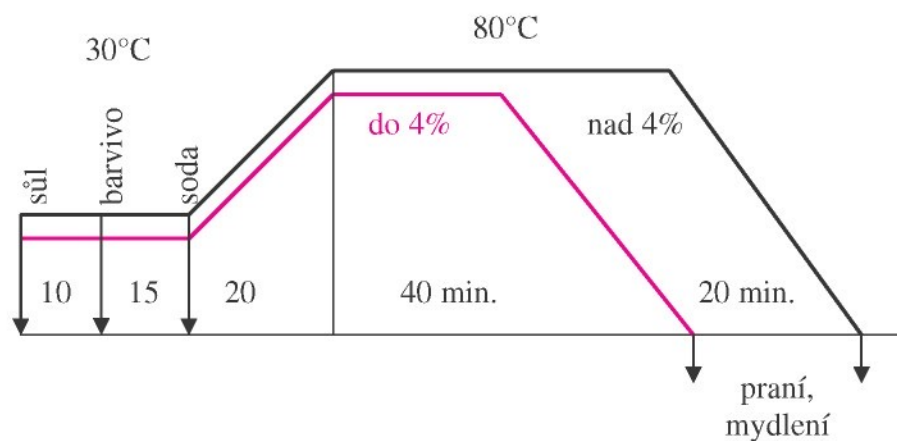
Doporučeným postupem barvení pro reaktivní Ostazinové barvivo je vytahovací způsob. Charakteristické pro tento barvicí postup je přidávání alkálie v několika dávkách po 10 – 20 minutách. Postupný přidávání alkálie je výhodnější z egalizačních důvodů.

Z počátku se barví při teplotě 30°C s přidavkem soli. Po 10 minutách se přidává barvivo a po 15 minutách soda. Dále se teplota mírně zvyšuje až k 80°C, materiál se dobarvuje dalších 20 minut. Poté se materiál vyjme, vypere ve vroucí vodě a mydlí. Tento postup je znázorněn na obrázku č 42.

Složení barvicí lázně:

- Neutrální elektrolyt NaCl 50 g/l
- Uhličitan sodný Na₂CO₃ 20 g/l

Obr. č. 42: Vytahovací způsob pro Ostazinová barviva. [9]



3.4.2 Barvicí postup pro Ostazinovou modř VR a Ostazinovou oranž V-3R

V tomto experimentu byl použit barvicí způsob **all-in**, který byl již několikrát vyzkoušen a uveden v diplomových prací právě v aplikaci na reaktivní barviva. Pro tento barvicí postup je charakteristické, přidání veškerých přísad potřebných k barvení najednou ihned z počátku barvení. [21]

Složení barvicí lázně pro barvení s Ostazinovou modří VR:

- | | |
|---|----------------------------|
| - Neutrální elektrolyt NaCl | 50 g/l |
| - Alkálie Na ₂ CO ₃ | 10 g/l |
| - Barvivo | 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7% |
| - Bavlněný materiál | 2,5g |
| - Délka lázně | 1:40 |

Podmínky při barvení:

- | | |
|-----------|------------------------------|
| - Teplota | 80°C |
| - Čas | 5, 10, 15, 30, 60 a 90 minut |

Složení barvicí lázně pro barvení s Ostazinovou Oranží V-3R:

- Neutrální elektrolyt NaCl	50 g/l
- Alkálie Na ₂ CO ₃	10 g/l
- Barvivo	1%, 3%, 7%
- Bavlněný materiál	2,5g
- Délka lázně	1:40

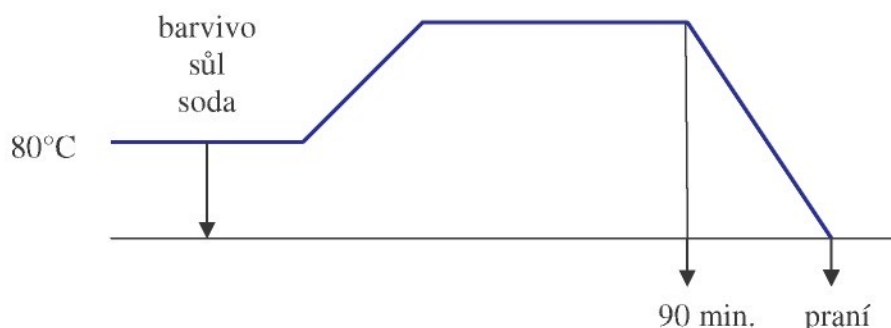
Podmínky barvení - byly stejné jako u barvení s Ostazinovou modří VR

Stručný postup barvení barvicím způsobem all-in

Bylo barveno 6 vzorků bavlněného materiálu o hmotnosti 2,5g v lázni obsahující chlorid sodný, uhličitan sodný, barvivo (Ostazinová modř VR a Ostazinová oranž V-3R) a vodu.

Vzorky materiálu byly vloženy do kovových patron i s barvicí lázní a barveny v rotačním barvicím aparátu Linitest při 80°C. Bavlněné vzorky byly postupně vytahovány vždy v časech 5, 10, 15, 30, 60 a 90 minutách, poté byly prány ve čtyřech vodních lázních, kde čtvrtá, tedy poslední prací lázeň, již nejevila známky barviva. Z původní barvicí lázně před barvením, bylo odpipetováno několik ml, které byly zředěny. Proměřením této zředěné lázně na spektrofotometru Specol firmy Jena Carl Zeiss se určila koncentrace barviva v lázni. Koncentrace barviva na vlákne byla zjištěna proměřením nefixovaného barviva v barvicí lázni spektrofotometricky.

Obr. č. 43: Barvicí způsob all-in pro Ostazinovou modř VR i Ostazinovou oranž V-3R.



3.5. Postup desorpce

Desorpce byla provedena dvěma způsoby a to vypíráním v destilované vodě a vypíráním ve slepé lázni při 80°C. Oba způsoby byly aplikovány na čtyřech bavlněných vzorcích z nichž dva byly obarveny barvivem Ostazinová modř VR ($N\% = 7$) a další dva byly obarveny Ostazinová oranž V-3R ($N\% = 7$).

Složení lázně:

Slepá lázeň obsahovala:

- alkálii Na_2CO_3 10g/
- neutrální elektrolyt NaCl 50 g/l
- vodu
- bavlněný vzorek o hmotnosti 2,5g
- poměr lázně 1:40

Lázeň obsahující: - destilovaná voda

Stručný postup desorpce:

Jeden bavlněný vzorek obarvený reaktivním barvivem Ostazinovou modří VR a jeden obarvený Ostazinovou oranží V-3R o násadním procentu $N=7$ byly desorbovány ve slepé lázni, která obsahovala neutrální elektrolyt NaCl a alkálii Na_2CO_3 . Zbylé dva vzorky se desorbovaly v destilované vodě.

Desorpce byla prováděna na aparátu Linitest při 80°C. Vzorky byly vyjímány po 30 minutách a zbylá lázeň byla proměřována spektrofotometricky na spektrofotometru Specol firmy Jena Carl Zeiss.

Bylo provedeno 14 cyklů pokaždé s čistou lázní. Na základě vypočtených hodnot byly zhotoveny grafy, které jsou zobrazeny na straně 74.

3.6. Stanovení stálosti v praní

Stálost v praní aplikovaná na vzorky použité při desorpci, byla určena podle české státní normy ČSN EN 20105 – C03.

Princip:

Zkušební bavlněný vzorek (vzorek, který byl použit při desorpci) spolu se dvěma specifikovanými doprovodnými tkaninami se mechanicky pohybuje při určeném času a teploty v mýdlovém roztoku, máchá a suší. Změna odstínu se nakonec měří podle šedé stupnice..

Složení lázně:

- Syntapon ABA 5g/l
- Na₂CO₃ 2g/l
- voda
- poměr lázně 1:50
- hmotnost vzorku 1g

Stručný postup:

Na bavlněné vzorky, které byly desorbovány ve slepé lázni, bylo aplikováno domácí praní. Každý vzorek byl sešit po čtyřech stranách s doprovodnými tkaninami (vlna, bavlna) a vložen do lázně obsahující Syntapon ABA a Na₂CO₃

Vzorky byly prány v rotačním aparátu Linitest při 60°C a po 30 minutách vyjmuty. Ze vzorků se odstranily stehy a po vysušení byly porovnány s šedými stupnicemi. Porovnávalo se s šedou stupnicí pro hodnocení změny odstínu podle ISO 105 – A02 a pro hodnocení zapouštění podle ISO 105 – A03

4. Výsledky a grafy

V následující kapitole jsou vytvořeny grafy a uvedeny hodnoty vypočítané na základě vzorců, které byly zmíněny v kapitole 2.

4.1. Sledování množství vytaženého barviva a procenta vytažení.

Jak už bylo v předchozí kapitole zmíněno, barvilo se barvivem Ostazinová modř VR a Ostazinová oranž V-3R bavlněný materiál barvicím způsobem all-in při teplotě 80°C za použití různého násadního procenta. Vzorky byly v časech 5, 10, 15, 30, 60 a 90 minutách vyjímány.

Barvicí lázeň před samotným barvením byla proměřena spektrofotometricky, a tím se zjistila původní koncentrace barviva v lázni.

Proměřením barvicí a prací lázně po barvení byla zjištěna koncentrace barviva na vlákne

4.1.1. Tabulky pro stanovení procenta vytažení – Ostazinová modř VR

V tabulkách jsou uvedené vypočtené hodnoty pro stanovení procenta vytažení %E v závislosti na čase t [min.]. Tabulky zahrnují:

- t čas v minutách.
- %L značí zbylé barvivo v lázni po barvení v procentech.
- %E procento vytažení barvicí lázně v procentech.
- Cl koncentrace barviva ve zbylé lázni g/l.
- Cs koncentrace barviva na substrátu v mg/g.

Tab. č. 8: Stanovení procenta vytažení u 1%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	%L	%E	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	66	33	165	3,4
10	51	48	129	4,9
15	51	48	128	4,9
30	49	50	123	5,1
60	49	50	124	5,0
90	50	50	122	5,0

Tab. č. 9: Stanovení procenta vytažení u 2%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	68	31	343	6,3
10	63	36	315	7,4
15	59	40	299	8,0
30	51	48	257	9,7
60	43	56	216	11,3
90	42	57	213	11,4

Tab. č. 10: Stanovení procenta vytažení u 3%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	67	32	503	2,5
10	64	35	486	10,6
15	59	40	447	12,1
30	56	43	422	13,1
60	48	51	363	15,5
90	47	52	354	15,8

Tab. č. 11: Stanovení procenta vytažení u 4%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	77	22	770	9,16
10	72	27	727	10,9
15	69	30	680	12,4
30	62	37	621	15,1
60	55	44	556	17,7
90	53	46	536	18,5

Tab. č. 12: Stanovení procenta vytažení u 5%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	81	18	1217	11,3
10	75	24	1132	14,7
15	69	30	1046	18,1
30	60	39	907	23,7
60	53	46	802	27,9
90	52	47	783	28,6

Tab. č. 13: Stanovení procenta vytažení u 6%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

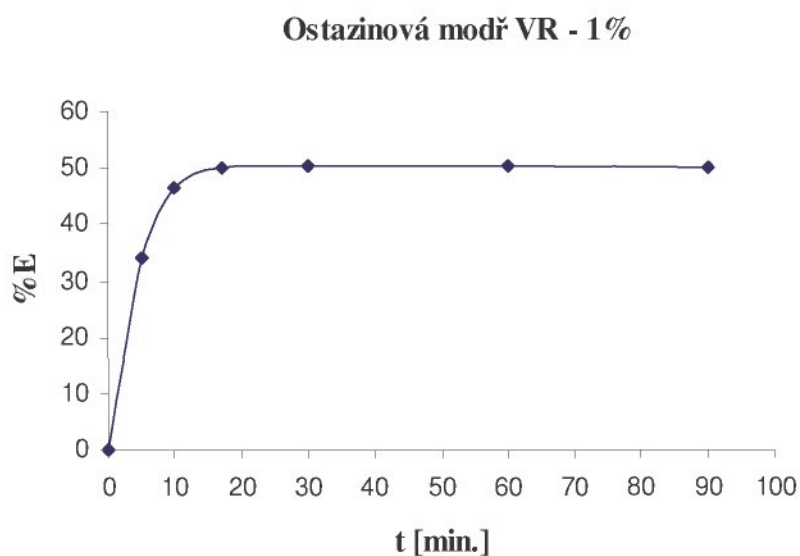
t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	80	19	1417	13,3
10	79	20	1383	14,7
15	65	34	1145	23,6
30	60	39	1060	27,6
60	59	40	1036	28,6
90	57	42	997	30,1

Tab. č. 14: Stanovení procenta vytažení u 7%-ního vybarvení Ostazinová modř VR.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	56	43	845	26,18
10	51	48	775	28,97
15	47	52	706	31,75
30	41	58	614	35,36
60	39	60	595	36,19
90	39	60	590	36,39

4.1.1.1. Grafy závislosti procenta vytažení %E na době barvení – Ostazinová modř VR

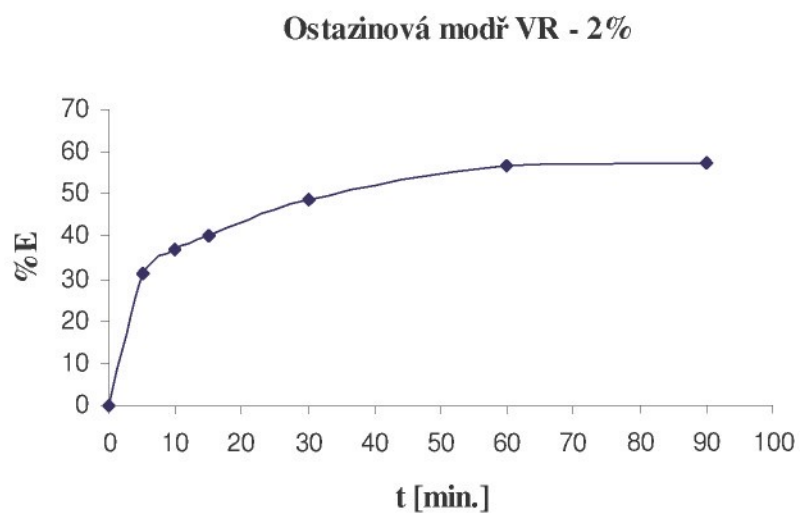
Graf č. 1: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou modř VR. – 1% - ní vybarvení.



Tab.č. 15:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	33
10	48
15	48
30	50
60	50
90	50

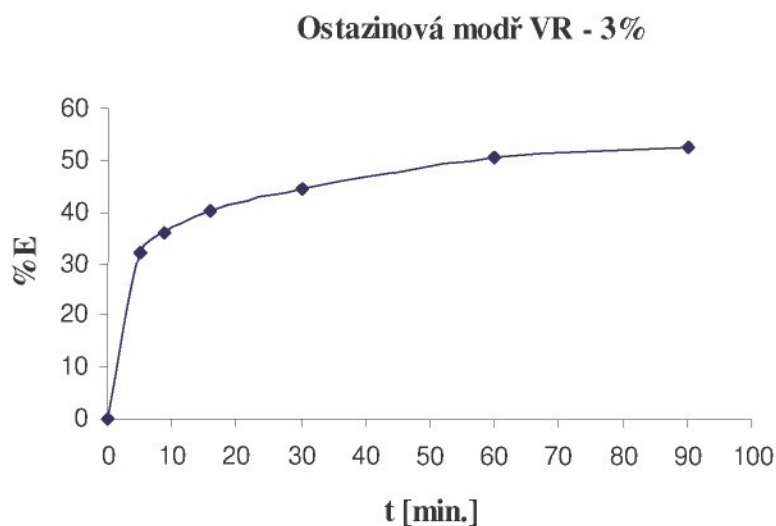
Graf č. 2: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou modř VR – 2% - ní vybarvení.



Tab.č. 16:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	31
10	36
15	40
30	48
60	56
90	57

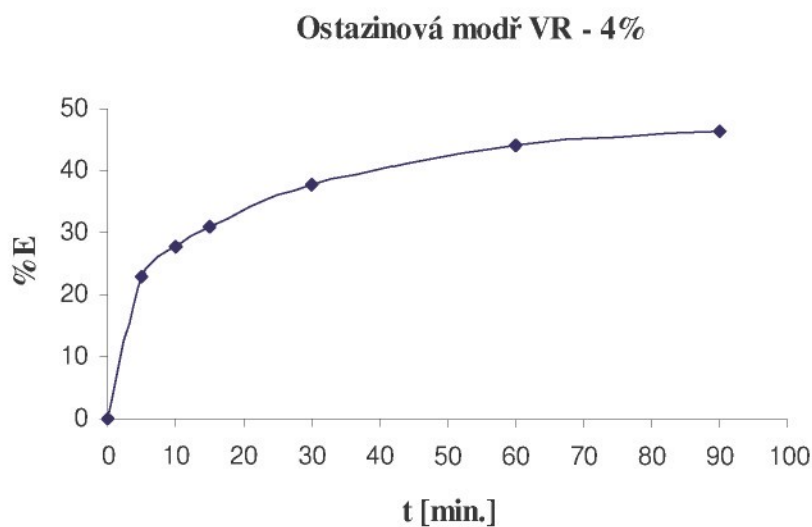
Graf č. 3: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro
Ostazinovou modř VR – 3% - ní vybarvení.



Tab.č. 17:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	32
10	35
15	40
30	43
60	51
90	52

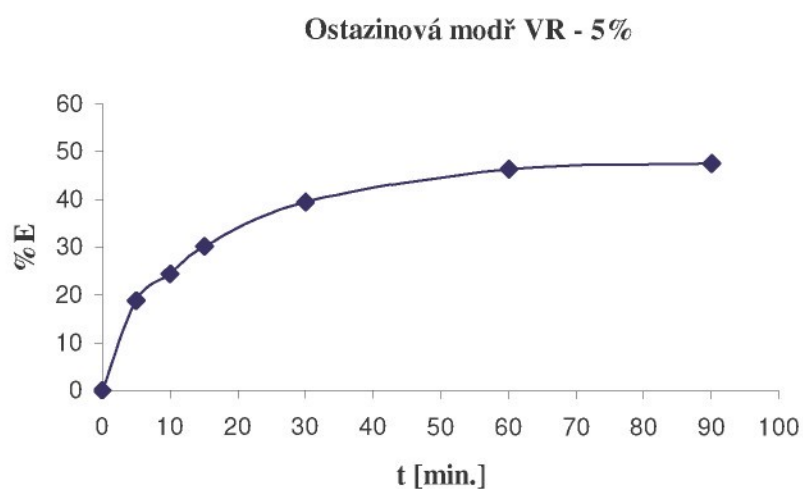
Graf č. 4: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro
Ostazinovou modř VR. – 4% - ní vybarvení.



Tab.č. 18:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	22
10	27
15	30
30	37
60	44
90	46

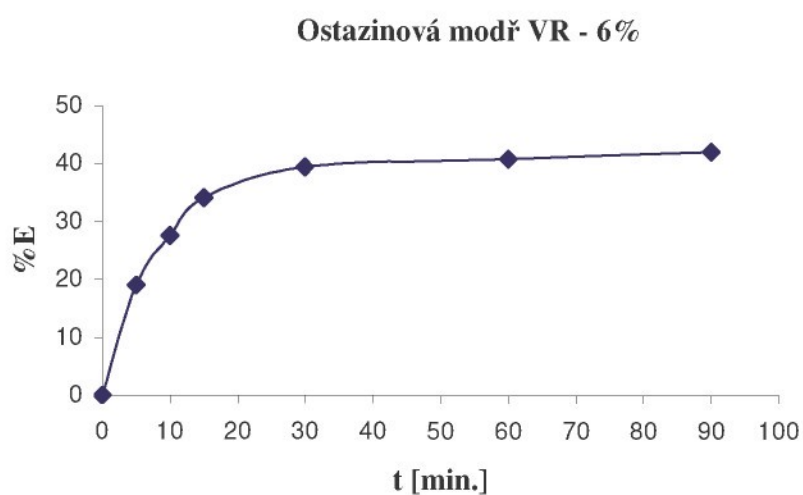
Graf č. 5: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro
Ostazinovou modř VR. – 5% - ní vybarvení.



Tab.č. 19:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	18
10	24
15	30
30	39
60	46
90	47

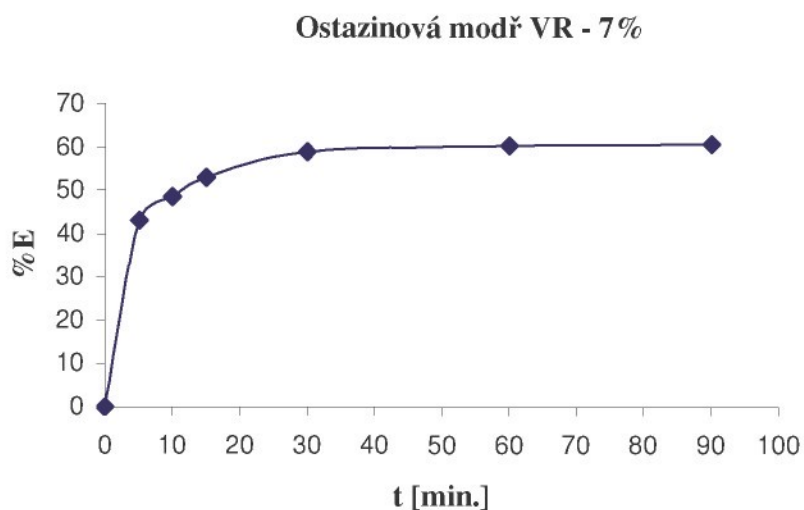
Graf č. 6: Závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro
Ostazinovou modř VR. – 6% - ní vybarvení.



Tab.č. 20:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	19
10	20
15	34
30	39
60	40
90	42

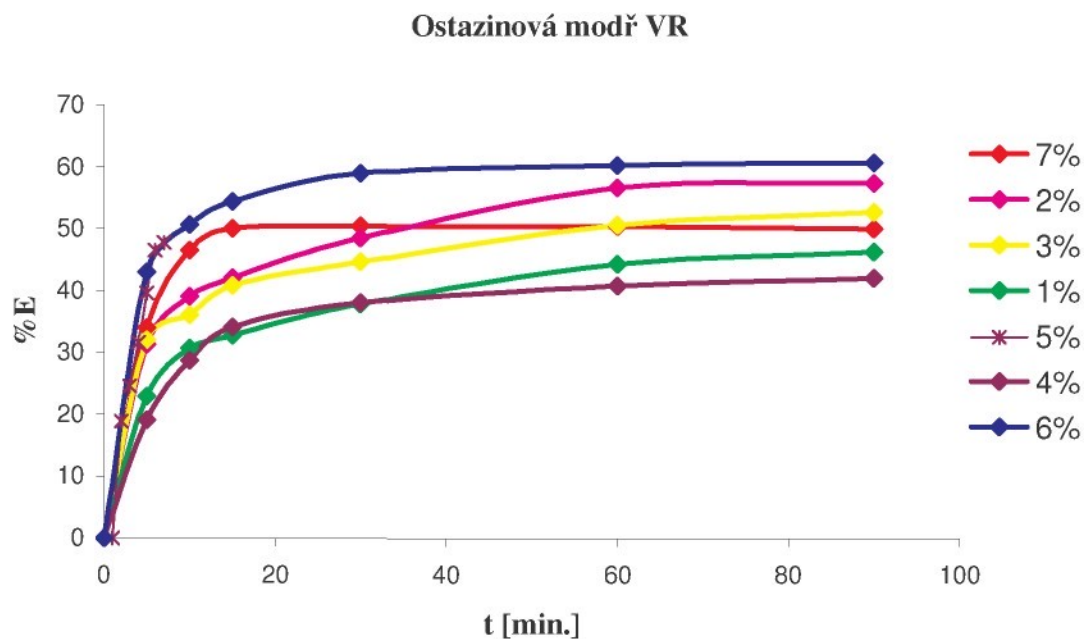
Graf č. 7: Závislost procenta %E vytažení na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou modř VR*. – 7% - ní vybarvení.



Tab.č. 21:
Hodnoty %E

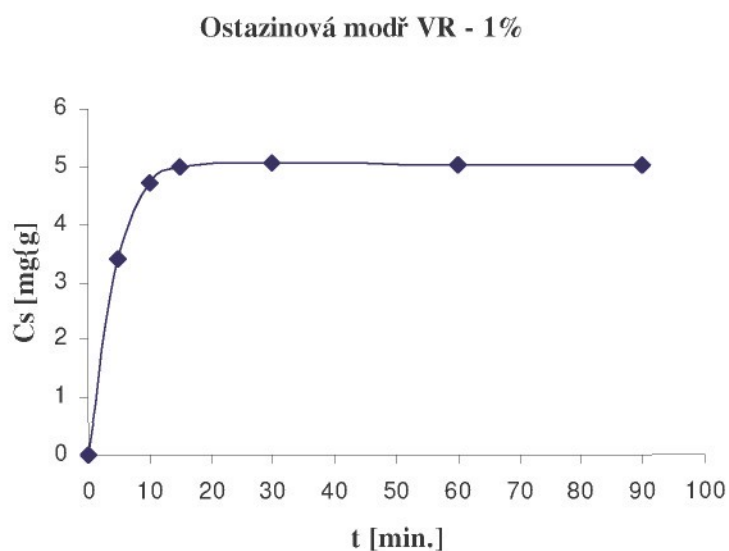
t [min.]	%E
5	43
10	48
15	52
30	58
60	60
90	60

Graf č. 8: Grafické znázornění závislosti procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro všechna násadní procenta – *Ostazinová modř VR*.



4.1.1.2. Grafy závislosti množství vytaženého barviva na době barvení – Ostazinová modř VR

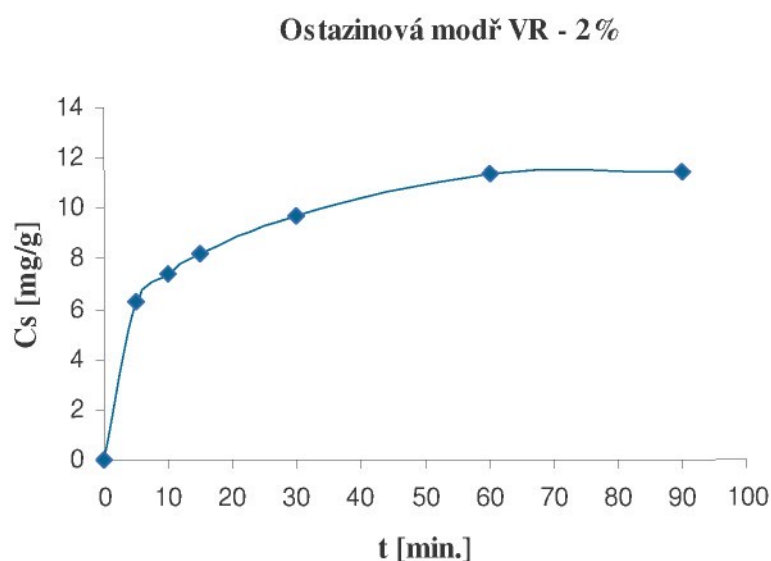
Graf č. 9: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou modř VR. – 1% - ní vybarvení.



Tab.č. 22:
Hodnoty Cs [mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	3,4
10	4,9
15	4,9
30	5,1
60	5,0
90	5,0

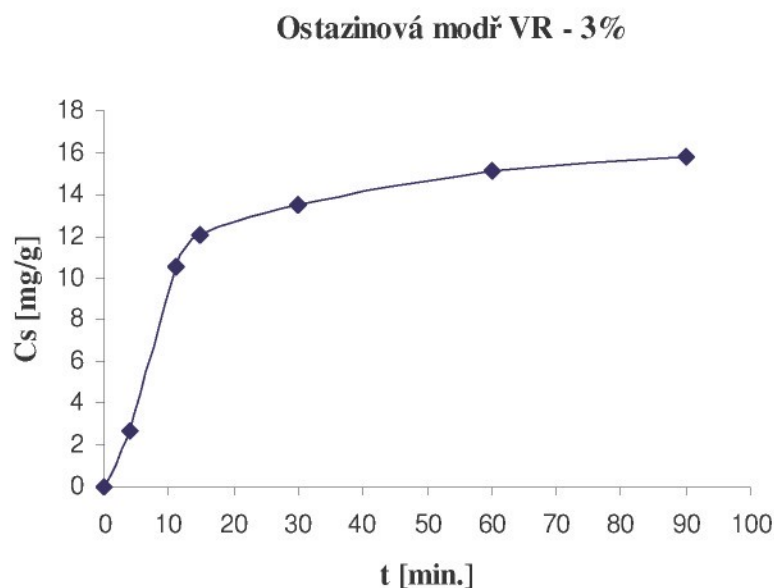
Graf č. 10: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou modř VR. – 2% - ní vybarvení.



Tab.č. 23:
Hodnoty Cs [mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	6,3
10	7,4
15	8,0
30	9,7
60	11,3
90	11,4

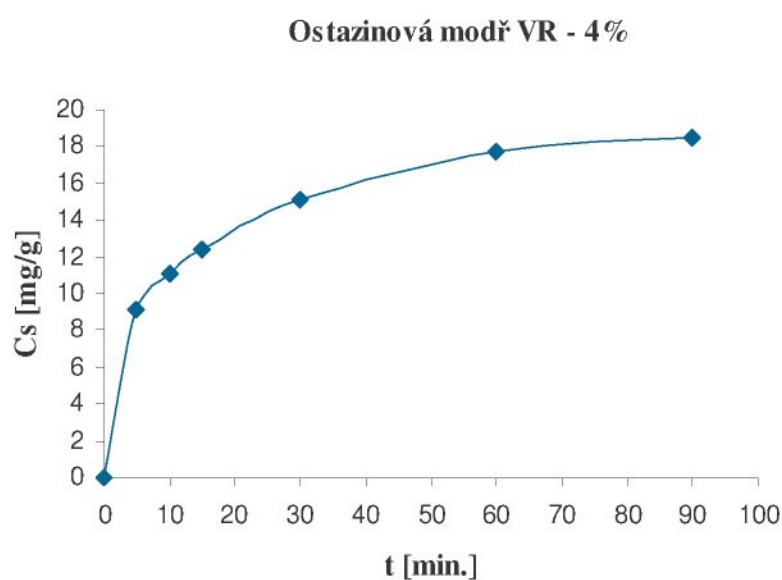
Graf č. 11: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou modř VR*. – 3% - ní vybarvení.



Tab.č. 24:
Hodnoty Cs [mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	2,5
10	10,6
15	12,1
30	13,1
60	15,5
90	15,8

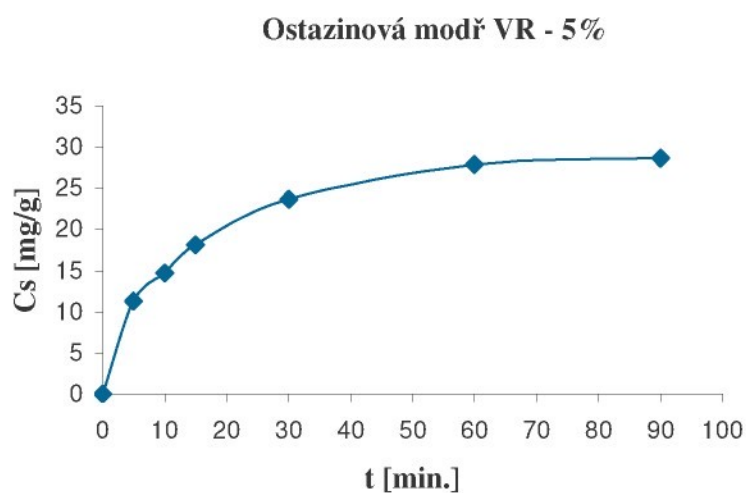
Graf č. 12: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou modř VR*. – 4% - ní vybarvení.



Tab.č. 25:
Hodnoty Cs [mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	9,16
10	10,9
15	12,4
30	15,1
60	17,7
90	18,5

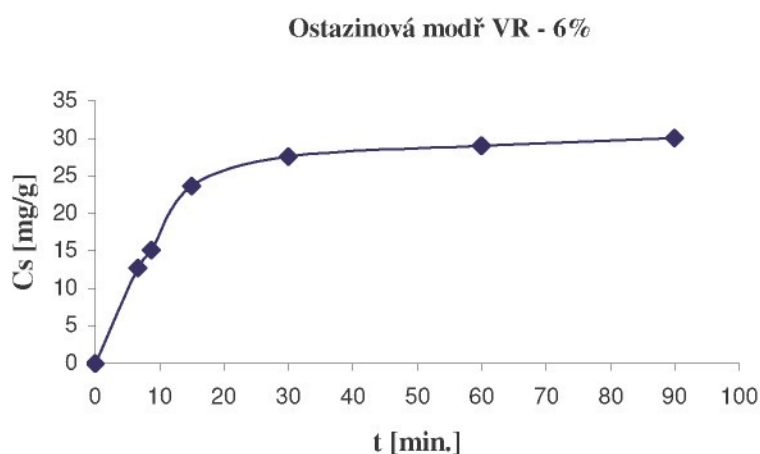
Graf č. 13: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou modř VR*. – 5% - ní vybarvení.



Tab.č.26:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	11,3
10	14,7
15	18,1
30	23,7
60	27,9
90	28,6

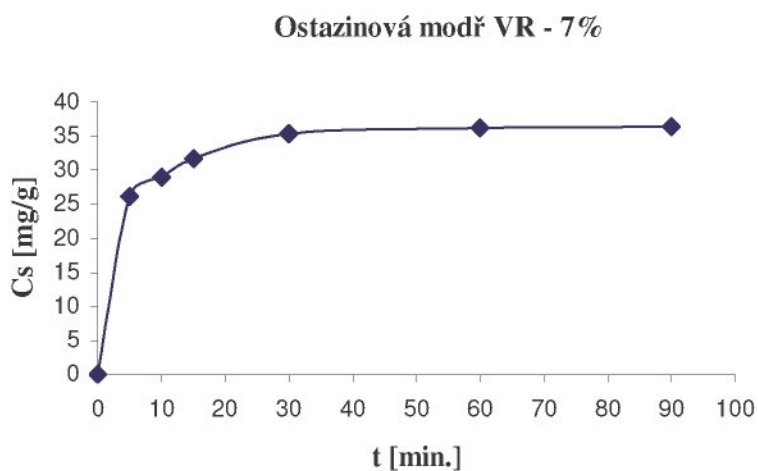
Graf č. 14: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou modř VR*. – 6% - ní vybarvení.



Tab.č. 27:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	13,3
10	14,7
15	23,6
30	27,6
60	28,6
90	30,1

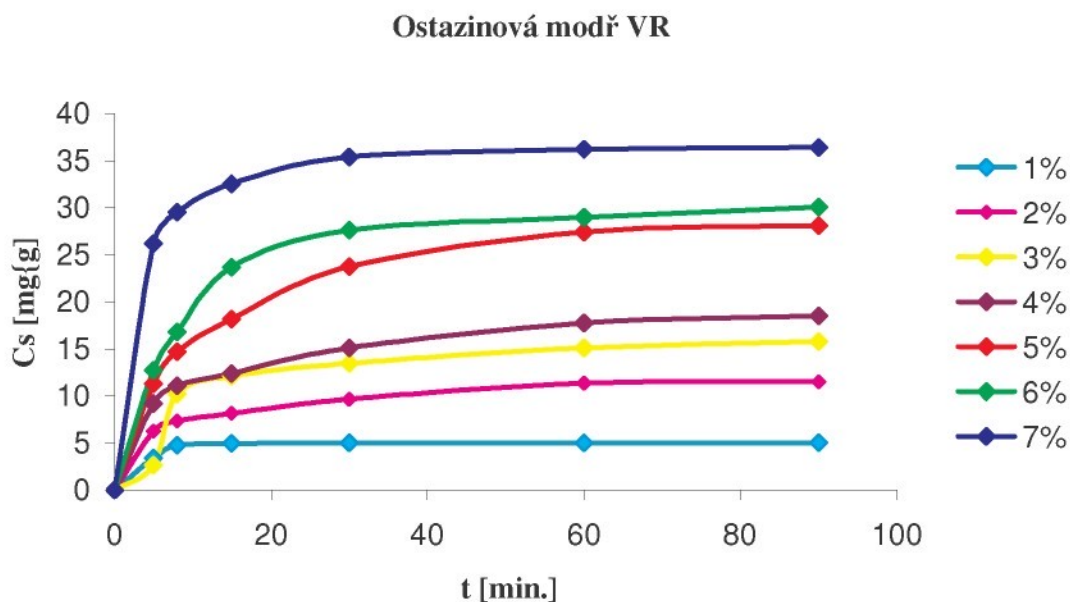
Graf č. 15: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou modř VR. – 7% - ní vybarvení.



Tab.č. 28:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	26,2
10	28,9
15	31,8
30	35,4
60	36,2
90	36,4

Graf č. 16: Grafické znázornění závislosti množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro všechna násadní procenta – Ostazinová modř VR.



Shrnutí:

Ze znázorněných grafů závislosti procenta vytažení %E na čase, nám vyplývá, že rovnováha barvení se ustálila přibližně kolem 80 minuty barvení způsobem all-in.

4.1.2. Tabulky pro stanovení procenta vytažení – Ostazinová oranž V-3R.

Tabulky zahrnují vypočtené hodnoty pro stanovení procenta vytažení %E v závislosti na čase t [min.].

Následující strany zahrnují grafy znázorňující závislost procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou oranž V-3R při násadních procentech 1, 3 a 7%.

Tab. č. 29: Stanovení procenta vytažení u 1%-ního vybarvení - Ostazinová oranž V-3R.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	81	19	203	1,9
15	75	24	189	2,4
30	75	25	187	2,5
60	76	23	192	2,3
90	77	22	194	2,2

Tab. č. 30: Stanovení procenta vytažení u 3%-ního vybarvení – Ostazinová oranž V-3R.

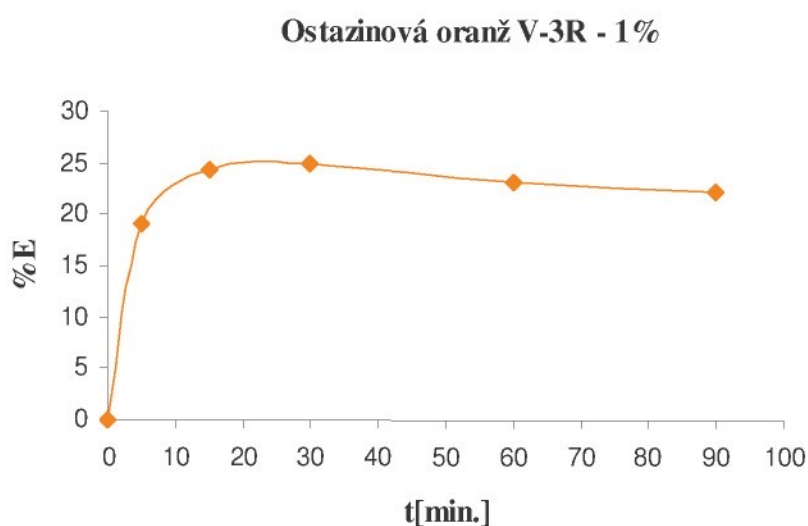
t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	91	8	684	2,6
15	82	17	620	5,2
30	76	23	576	6,9
60	82	17	622	5,1
90	83	16	629	4,8

Tab. č. 31: Stanovení procenta vytažení u 7%-ního vybarvení – Ostazinová oranž V-3R.

t [min.]	L [%]	E [%]	Cl [mg/l]	Cs [mg/g]
5	96	10	1563	7,5
15	95	17	1445	12,2
30	94	23	1338	16,5
60	92	17	1442	12,3
90	91	15	1486	10,5

4.1.2.1. Grafy závislosti procenta vytažení %E na době barvení – Ostazinová oranž V-3R

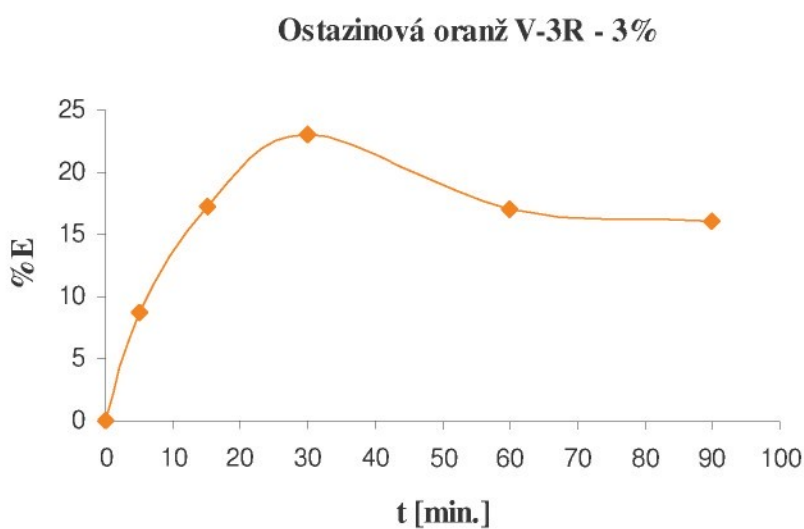
Graf č. 17: Závislost procenta %E vytažení na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou oranž V-3R – 1% - ní vybarvení.



Tab.č. 32:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	19
15	24
30	25
60	23
90	22

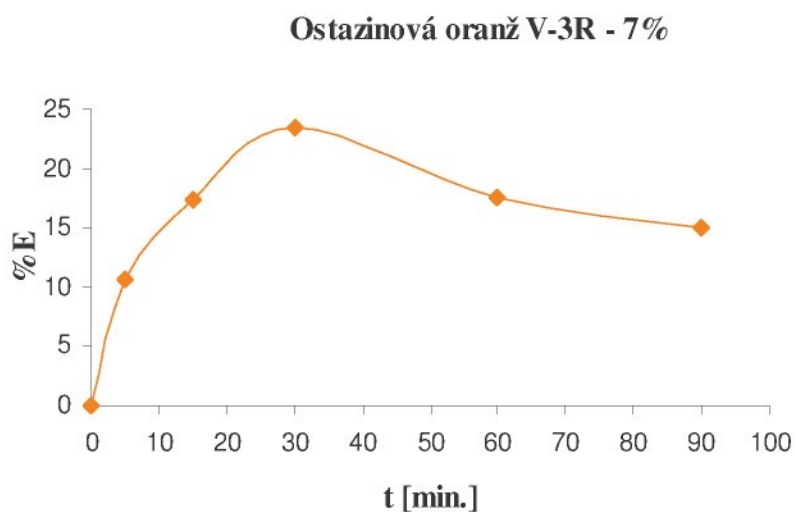
Graf č. 18: Závislost procenta %E vytažení na době barvení, barvicím způsobem all-in pro Ostazinovou oranž V-3R – 3% - ní vybarvení.



Tab.č. 33:
Hodnoty %E

t [min.]	%E
5	8
15	17
30	23
60	17
90	16

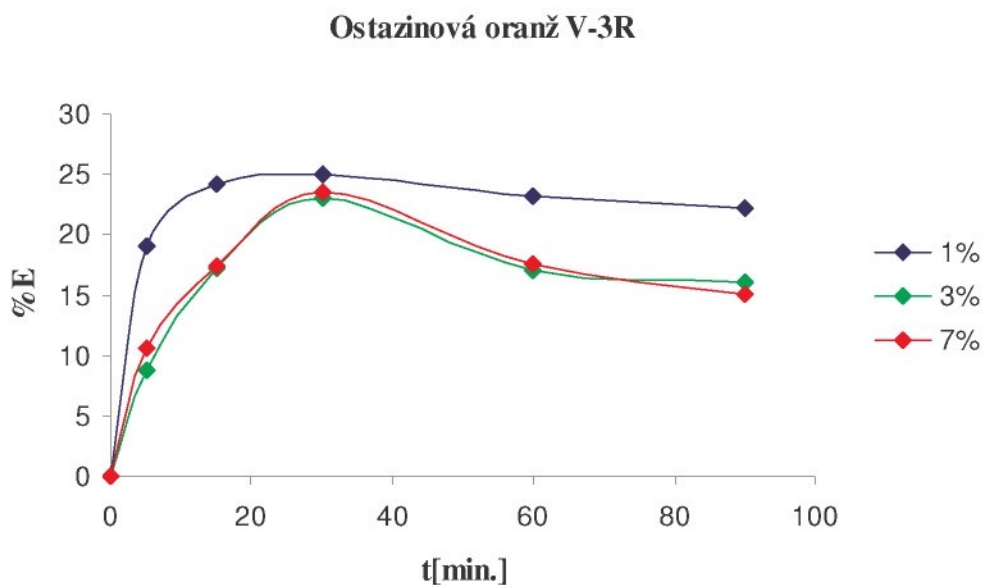
Graf č. 19: Závislost procenta %E vytažení na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou oranž V-3R* – 7% - ní vybarvení.



Tab.č. 34:
Hodnoty %E

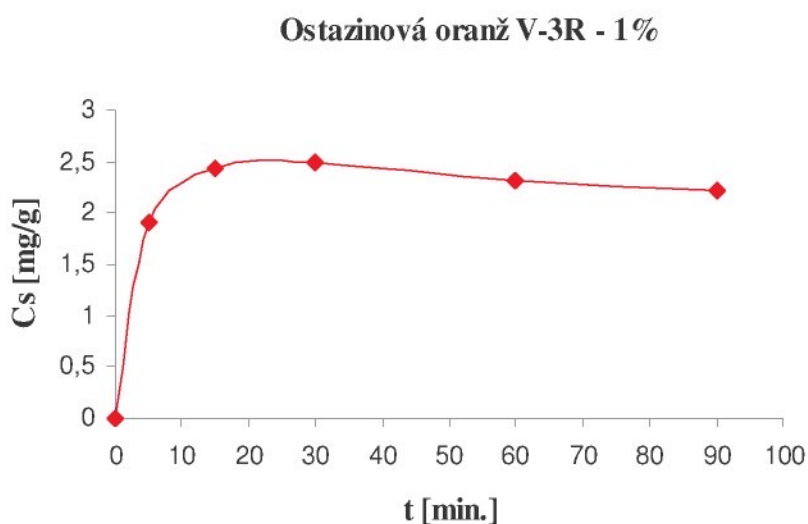
t [min.]	%E
5	10
15	17
30	23
60	17
90	15

Graf č. 20: Grafické znázornění závislosti procenta vytažení %E na době barvení, barvicím způsobem all-in pro všechna násadní procenta – *Ostazinová oranž V-3R*.



4.1.2.2. Grafy závislosti množství vytaženého barviva na době barvení –Ostazinová oranžV-3R

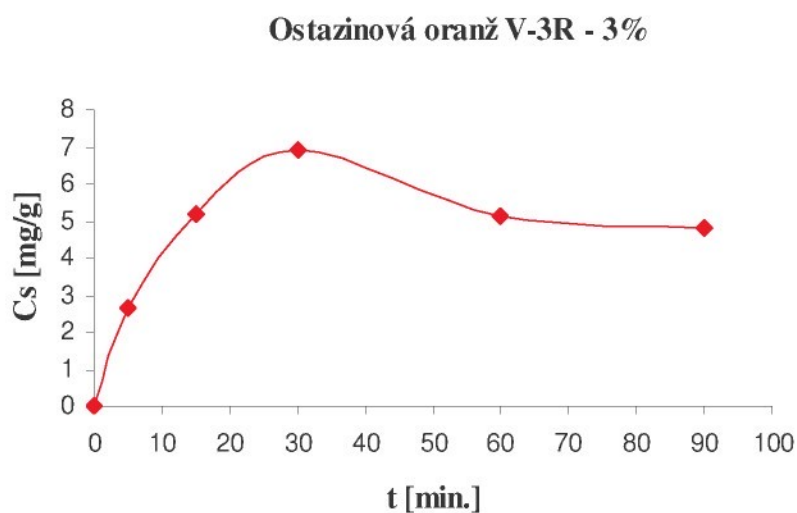
Graf č. 21: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou oranž V-3R – 1% - ní vybarvení.*



Tab.č. 35:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	1,9
15	2,4
30	2,5
60	2,3
90	2,2

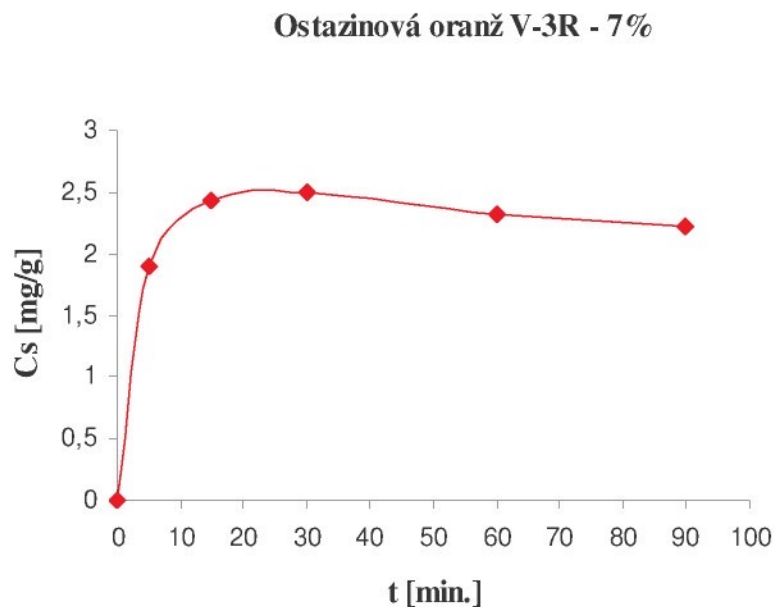
Graf č. 22: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou oranž V-3R – 3% - ní vybarvení.*



Tab.č. 36:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	2,6
15	5,2
30	6,9
60	5,1
90	4,8

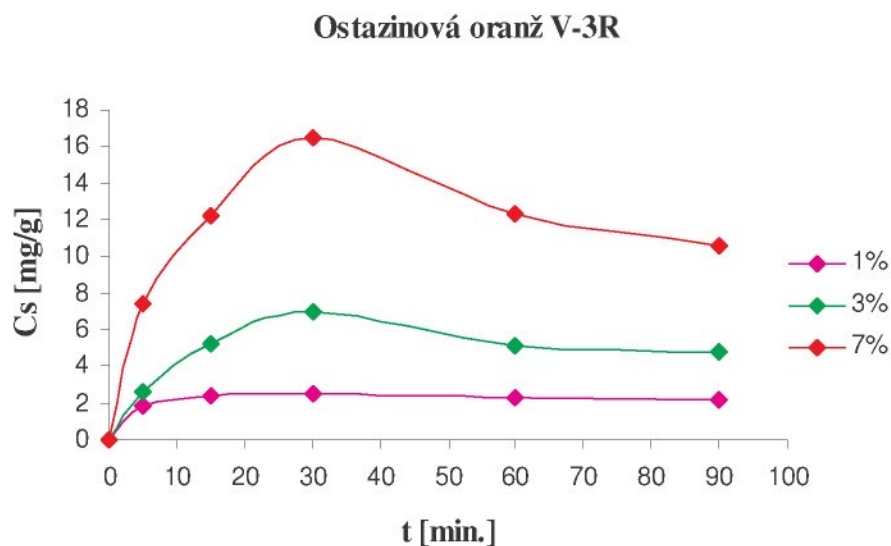
Graf č. 23: Závislost množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro *Ostazinovou oranž V-3R – 7% - ní vybarvení.*



Tab.č. 37:
Hodnoty Cs
[mg/g]

t [min.]	Cs [mg{g}]
5	7,5
15	12,2
30	16,5
60	12,3
90	10,5

Graf č. 24: Grafické znázornění závislosti množství vytaženého barviva Cs [mg/g] na době barvení, barvicím způsobem all-in pro všechna násadní procenta –*Ostazinová oranž V-3R.*



Shrnutí:

Na grafech znázorňující závislost procenta vytažení na době barvení pro *Ostazinovou oranž V- 3R* je zřejmé, že rovnováha barvení se neustálila naopak, docházelo k uvolňování barviva zpět do lázně.

4.2. Stanovení koncentrace barviva na vláknech a rychlostní konstanty

Stanovení koncentrace barviva na vláknech v rovnovážném stavu C_∞ (vyznačuje rovnováhu mezi vláknem a barvivem) a rychlostní konstanty K lze stanovit z verifikace Vickerstaffovy funkce.

Vickerstaffova rovnice je navržena pro popis průběhu barvení. Vychází z diferenciální rovnice:

$$\frac{dC_t}{dt} = K.(C_\infty - C_t)^2 \quad (6)$$

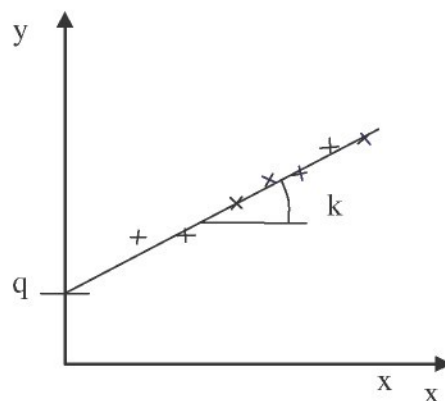
Po integraci a úpravě se dojde ke vztahu:

$$K.t = \frac{1}{C_\infty - C_t} - \frac{1}{C_\infty} \quad (7)$$

Po linearizaci je vztah převeden na tuto rovnici:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{K.t.C_\infty^2} + \frac{1}{C_\infty} \quad (8)$$

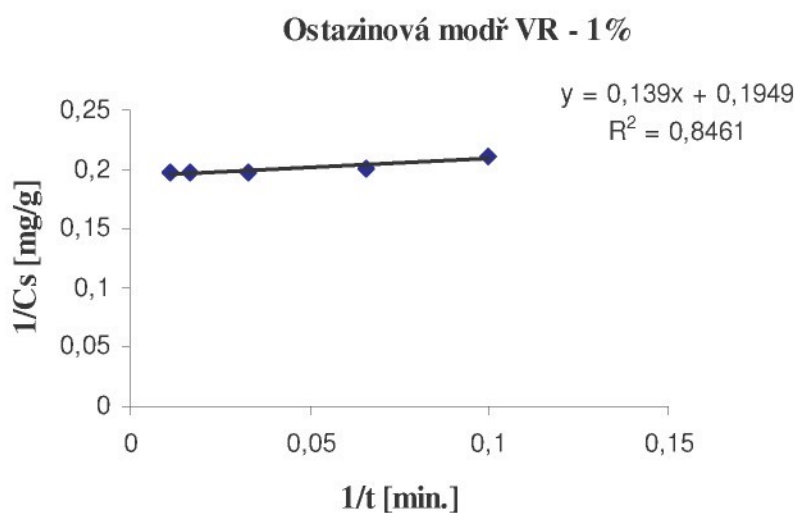
- C_t – koncentrace barviva na substrátu
- K – rychlostní konstanta
- C_∞ – rovnováha mezi barvivem a vláknem



$\frac{1}{K.C_\infty^2}$ tento vztah vyjadřuje směrnici přímky. Z takto určeného vztahu byla vypočítaná rychlostní konstanta **K**.

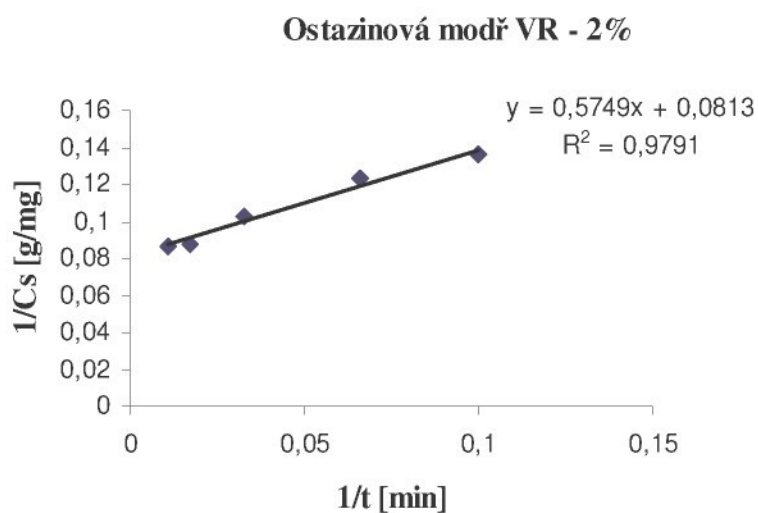
4.2.1. Kinetické modely – Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou modř VR

Graf č. 25: Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou modř VR u 1% a 2% - ního vytažení.



Tab.č. 38:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,211
0,066	0,201
0,033	0,198
0,017	0,198
0,011	0,198



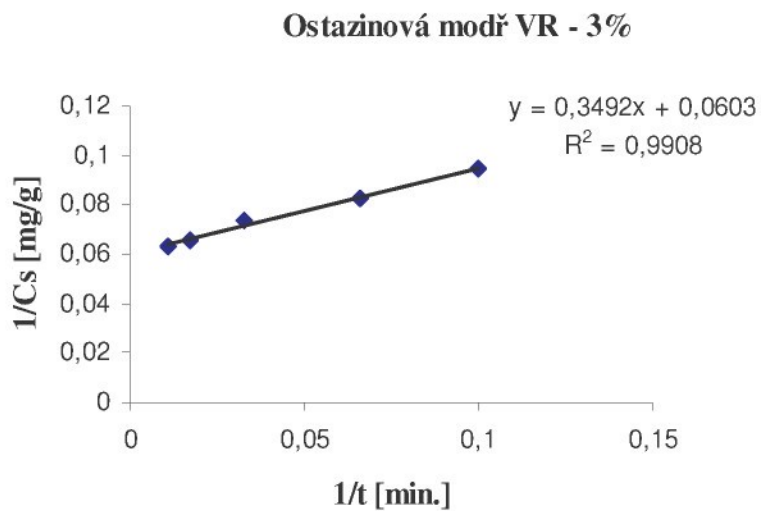
Tab.č. 39:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,136
0,066	0,123
0,033	0,103
0,017	0,088
0,011	0,087

Tab. č. 40: Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

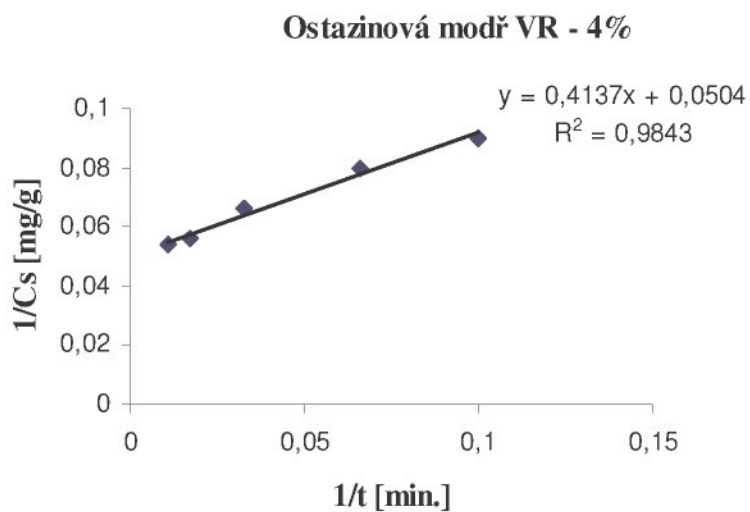
%N	c_{∞} [mg/g]	K
1%	5,1308	0,2733
2%	12,3001	0,0115

Graf č. 26: Vickerstaffova funkce pro Ostazinová modř VR u 3% a 4% - ního vytažení.



Tab.č. 41:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,095
0,066	0,083
0,033	0,074
0,017	0,066
0,011	0,063



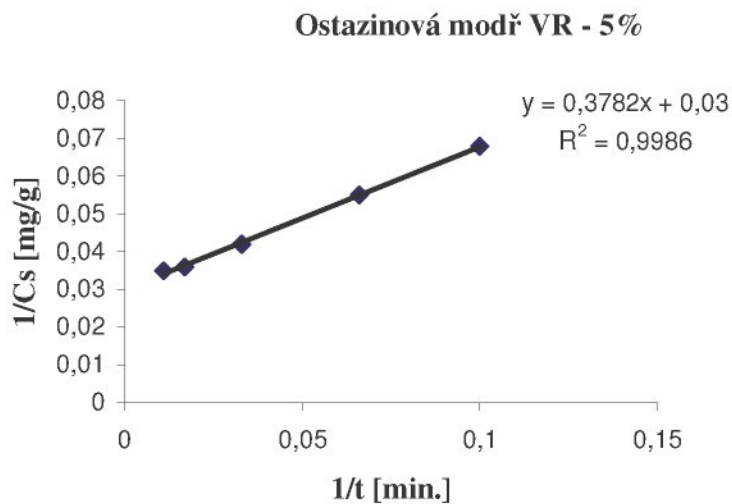
Tab.č. 42:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,090
0,066	0,080
0,033	0,066
0,017	0,056
0,011	0,054

Tab.č. 43: Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

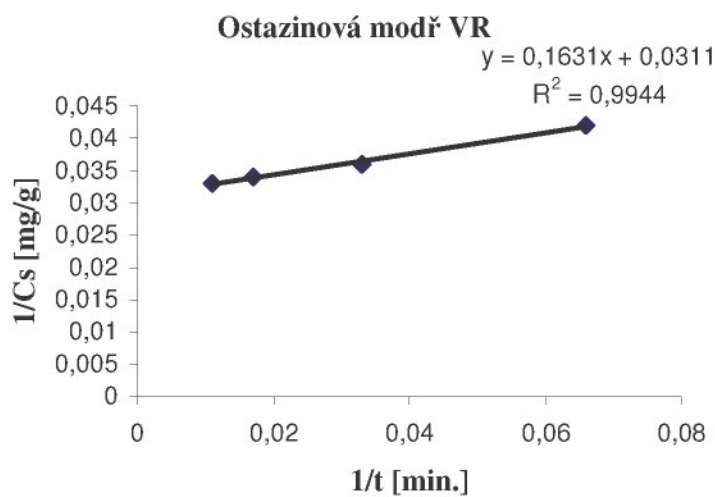
%N	c_{∞} [mg/g]	K
3	16,5837	0,0102
4	19,8412	0,0061

Graf č. 27: Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou modř VR u 5% a 6% - ního vytažení.



Tab.č. 44:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,068
0,066	0,055
0,033	0,042
0,017	0,036
0,011	0,035



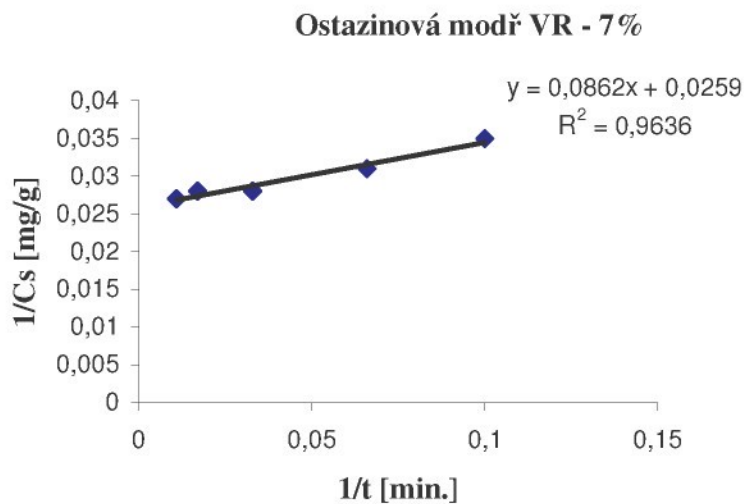
Tab.č. 45:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,066	0,042
0,033	0,036
0,017	0,034
0,011	0,033

Tab.č. 46: .Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

N%	c_{∞} [mg/g]	K
5	33,3333	0,0023
6	32,1543	0,0059

Graf č. 28: Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou modř VR u 7%- ního vytažení.



Tab.č. 47:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,1	0,035
0,066	0,031
0,033	0,028
0,017	0,028
0,011	0,027

Tab.č. 48: .Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

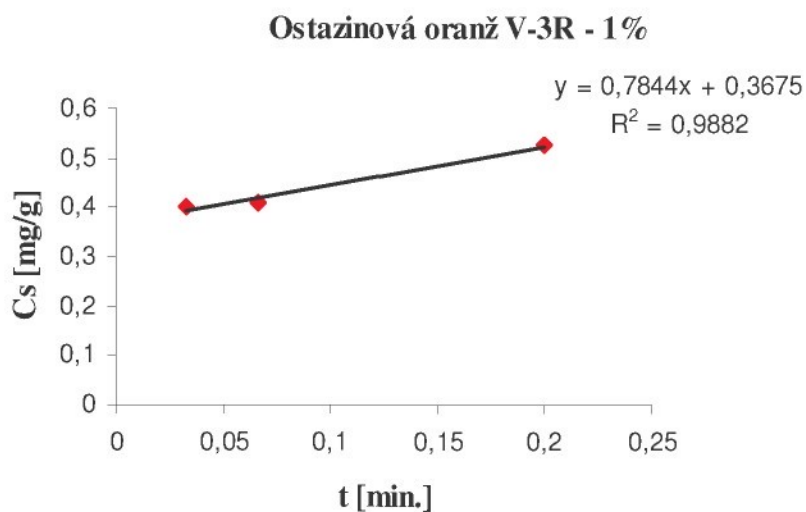
7%	c_{∞} [mg/g]	K
Vickerstaff	38,6100	0,0078

Tab.č. 49: Hodnoty podle Vickerstaffovy funkce pro všechna násadní procenta –
Ostazinová modř VR.

N%	c_{∞} [mg/g]	K
1	5,1308	0,2733
2	12,3001	0,0115
3	16,5837	0,0102
4	19,8412	0,0061
5	33,3333	0,0023
6	37,7358	0,0020
7	38,6100	0,0078

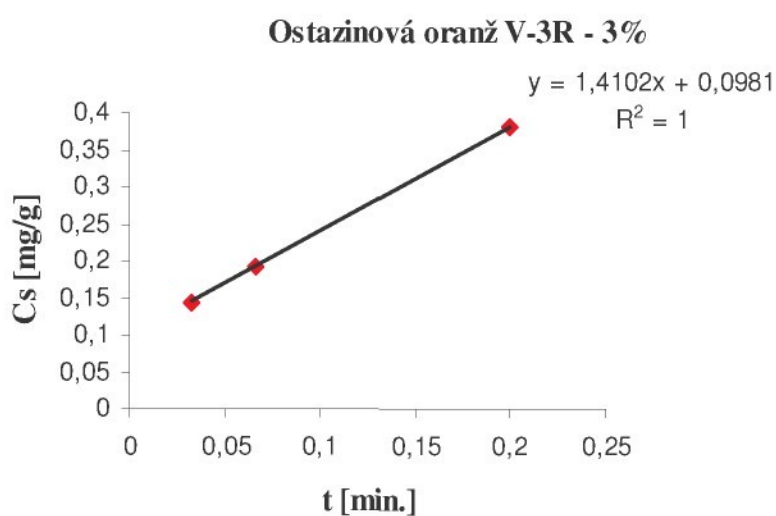
4.2.2. Kinetické modely – Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou oranž V-3R

Graf č. 29: Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou oranž V-3R u 1% a 3% - ního vytažení



Tab.č. 50:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,2	0,526
0,066	0,411
0,033	0,400



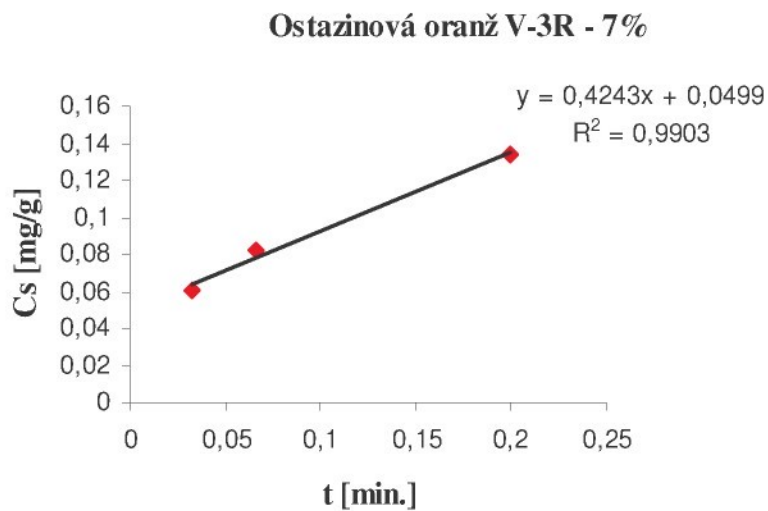
Tab.č. 51:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,2	0,380
0,066	0,192
0,033	0,144

Tab.č. 52: .Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

N%	c_{∞} [mg/g]	K
1	2,7210	0,1721
3	10,1937	0,0068

Graf č. 30: Vickerstaffova funkce pro Ostazinovou oranž V-3R u 7%- ního vytažení



Tab.č. 53:
Hodnoty podle
Vickerstaffovy
funkce

1/t [min.]	1/Cs [mg{g}]
0,2	0,134
0,066	0,082
0,033	0,0607

Tab.č.54: Hodnoty podle Vickerstaffovy
funkce.

7%	c_{∞} [mg/g]	K
Vickerstaff	20,0400	0,0058

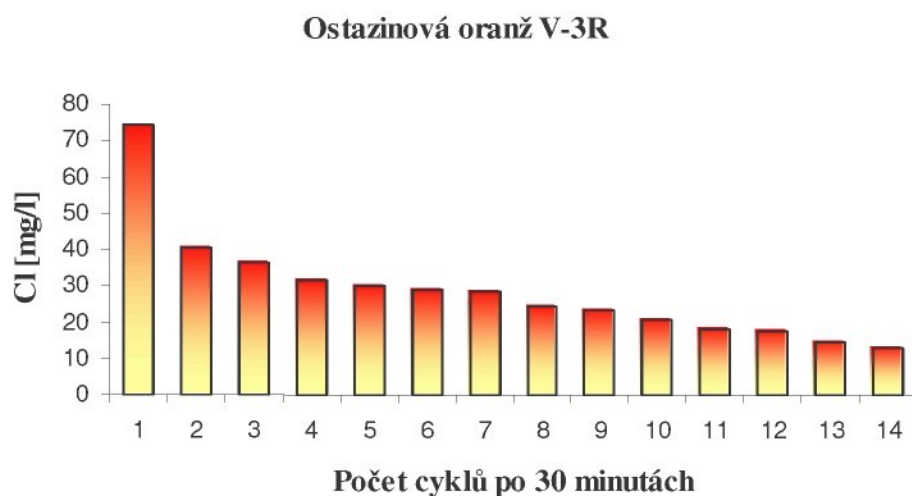
Tab.č. 55: Hodnoty podle Vickerstaffovy funkce pro všechna násadní procenta –
Ostazinová oranž V-3R.

N%	c_{∞} [mg/g]	K
1	2,7210	0,1721
3	10,1937	0,0068
7	20,0400	0,0058

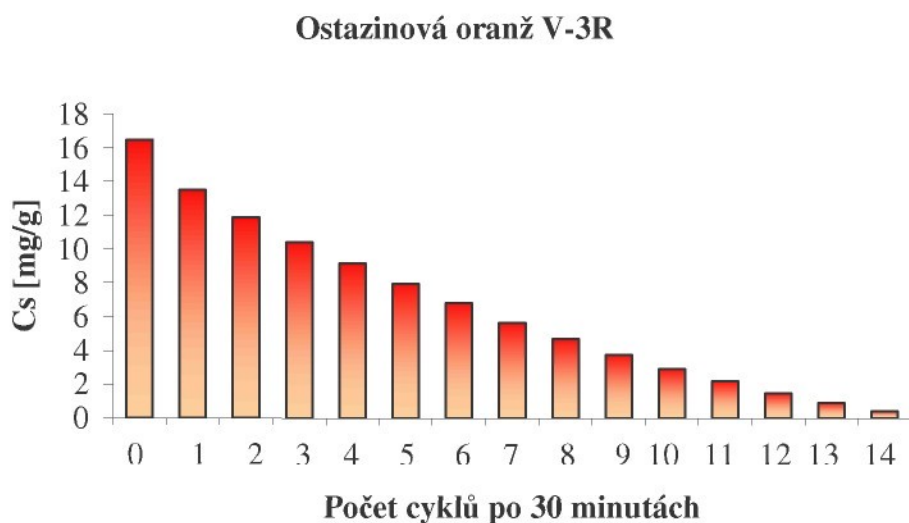
4.3. Grafy desorpce

Grafy znázorňují průběh desorpce v cyklech po 30 minutách. Na desorpci byly použity vzorky obarvené Ostazinovou oranží V-3R a Ostazinovou modří VR. U obou barviv bylo násadní procento $N\% = 7$. Pro Ostazinovou modř VR byl nejsytěji vybarvený vzorek barvený 90 minut a pro Ostazinovou oranž V-3R to byl vzorek barvený 30 minut.

Graf. č. 31: *Graf znázorňující koncentraci barviva v lázni Cl [mg/l] při desorpci pro Ostazinovou oranž V-3R (aplikace ve slepé lázni).*



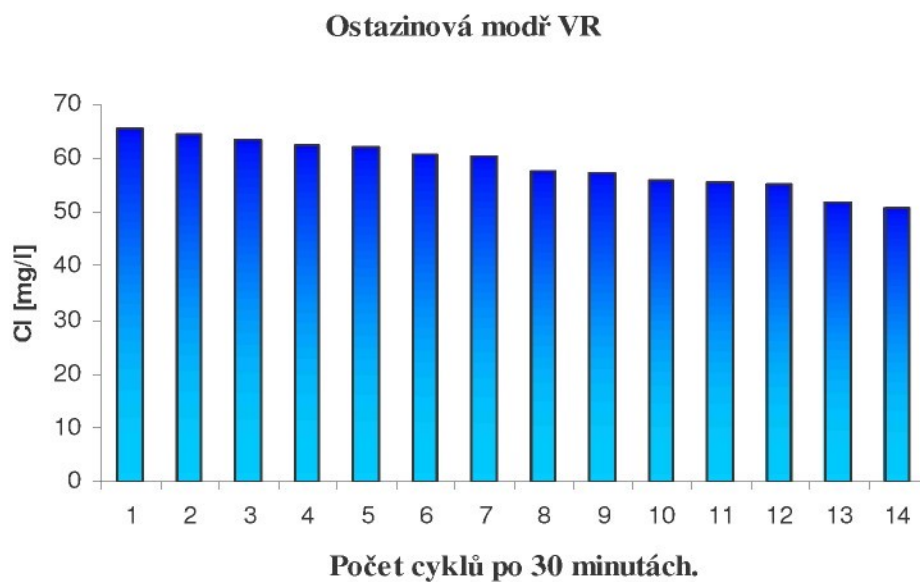
Graf. č. 32: *Graf znázorňující koncentraci barviva na substrátu Cs [mg/g] při desorpci pro Ostazinovou oranž V-3R (aplikace ve slepé lázni).*



Tabulka. č. 56: Hodnoty C_l [mg/l] a C_s [mg/g] pro Ostazinovou oranž V-3R

Cykly	t [min.]	C_s [mg/g]	C_l [mg/l]
0	-	16,5	-
1	30	13,52	74,39
2	60	11,90	40,50
3	90	10,45	36,33
4	120	9,19	31,61
5	150	7,98	30,14
6	180	6,82	29,25
7	210	5,66	28,81
8	240	4,69	24,38
9	270	3,77	23,20
10	300	2,93	20,84
11	330	2,20	18,34
12	360	1,50	17,55
13	390	0,92	14,65
14	420	0,40	13,03

Graf. č. 33: Graf znázorňující koncentraci barviva v lázni C_l [mg/l] při desorpci pro Ostazinovou modř VR (aplikace ve slepé lázni).



Graf. č. 32: Graf znázorňující koncentraci barviva na substrátě C_s [mg/g] při desorpci pro Ostazinovou modř VR (aplikace ve slepé lázni).



Tabulka. č. 57: Hodnoty Cl [mg/l] a C_s [mg/g] pro Ostazinovou modř VR.

Cykly	t [min.]	C_s [mg/g]	Cl [mg/l]
0	-	40	
1	30	39,01	65,47
2	60	36,43	64,61
3	90	33,90	63,32
4	120	31,40	62,46
5	150	28,92	62,03
6	180	26,49	60,73
7	210	24,07	60,30
8	240	21,76	57,72
9	270	19,48	57,29
10	300	17,24	56,00
11	330	15,01	55,56
12	360	12,81	55,13
13	390	10,74	51,69
14	420	8,71	50,83

Závěr

Účelem práce bylo aplikování monofunkčního reaktivního barviva vinylsulfonového typu způsobem all-in na celulózu za použití různých násadních procent a rozdílných časů. Množství barviva vázaného na vlákno bylo hodnoceno na základě analýzy koncentrace zbylého barviva v barvicí lázni a oplachovacích vodách. Pro hodnocení sorpce barviva na vlákno byly použity rovnice chemické kinetiky. Část pokusů byla zaměřena na sledování stability kovalentní vazby mezi barvivem a bavlněným substrátem.

V praktické části této bakalářské práce při aplikaci reaktivních barviv barvicím způsobem all-in se zjistilo, že se zvyšujícím se časem barvení dochází k poklesu koncentrace kovalentně vázaného barviva na substrátu. Tento jev nebyl dosud popsán a proto mu byla věnována v rámci práce značná pozornost.

Bavlněné obarvené vzorky byly podrobeny desorpci v destilované vodě a ve slepé lázni (roztok uhličitanu sodného) za teploty 80°C opakovaně po dobu 30 min. Tímto pokusem bylo zjištěno, že se reaktivní barvivo uvolňovalo do alkalické lázně neomezeně a jeho množství bylo přibližně úměrné celkové koncentraci barviva na vlákne. Vzorky v destilované vodě barvivo neuvolňovaly což dokazuje, že nedošlo k špatnému odstranění barviva při praní a že již neobsahovaly žádný hydrolyzát. Vzhledem k výsledkům pokusů se můžeme domnívat, že v alkalické lázni dochází ke štěpení esterových vazeb mezi barvivem a substrátem. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky stálostních zkoušek.

Seznam použité literatury

- [1] Shore, J. Cellulosics dyeing, SDC, Bradford, 1995
- [2] Shore, J. Colorants and auxiliaries, SDC, Bradford, 1990
- [3] Kryštůfek, J. Barvení textilií, elektronický dokument, TUL, 2002/2003
- [4] Pastrnek, R – Kryštůfek, J – Wiener, J. Barvení textilií, návody na cvičení, TUL, 2002/2003
- [5] Machaňová, D. Předúprava textilií, skriptum, TU Liberec, 2000
- [6] Beech, W. F. Fibre reactive dyes, Logos Press Limited, 1970
- [7] Kryštůfek, J – Machaňová, D – Odvárka, J – Prášil, M. Technologie zušlechťování, skripta, TUL Liberec, 2002
- [8] <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm> [13. 5. 2006]
- [9] <http://www.synthesia.cz/cs/produkty/podle-sbu/pigmenty-a-barviva/barviva/ostazin-v/2764-ostazinova-modr.html>, [11.5. 2006]
- [10] <http://www.jagson.com>. [11.5. 2006]
- [11] <http://www.celuloza.navajo.cz> [6. 5. 2006]
- [12] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Celul%C3%B3za>. [25. 4. 2006]
- [13] <http://www.infovek.sk/predmety/biologia>. [3. 4. 2006]
- [14] http://www.centrum.vslib.cz/vl%C3%A1kna_p%C3%ADze. [2. 5. 2006]
- [15] Militký, J. Textilní vlákna, skripta, TUL Liberec, 1995
- [16] Militký, J. Textilní vlákna klasická a speciální, TUL, 2002
- [17] Militký, J. Přednášky – Textilní vlákna speciální vlákna, elektronický dokument TUL, 2005
- [18] Staněk, J – Hynčicová, J – Kovačič, V. Nauka o textilních materiálech díl 1, TUL, 1986
- [19] Dvořáček, V. Dosažení tmavých odstínů pomocí reaktivních barviv, Diplomová práce, 2000
- [20] Vaňková. Diplomová práce, 2005
- [21] Ostazin ., Vzorkovnice, 1983
- [22] Tailor, J. A. –Pasha, K, Philips D.A.S., Dyes and Pigments, 2-3/200, str 145
- [23] Bradbury, M. J., Collishaw, P. S., Moorhouse S. – AATCC Review, 8/1995, str. 19
- [24] Sekar, N. : Colourage, 6/1999, str. 29