

## 2 BARVIVA

Barviva se rozdělují do četných skupin, resp. tříd, a to podle dvou zásadně odlišných přístupů.

Z chemického hlediska, tj. podle **chemické struktury** barviv (typický je zde zejména tzv. chromofor), jejich chemických vlastností a způsobu aplikace dělíme barviva do několika **chemických skupin**, z nichž některé jsou: nitrobarviva a nitrosobarviva; **azobarviva**; anthrachinonová barviva; **kypová barviva – indigoidní a anthrachinoidní**; sirná barviva; ftalocyaninová barviva; thiazinová barviva. U jednotlivých skupin jsou společné nebo velmi podobné výrobní syntézy a pak i jejich chemická odolnost, např. všechna azobarviva jsou snadno rozložitelná redukcí. Pro uživatele barviv mají kromě odstínu zásadní význam **koloristické**, tj. technologické, aplikační **vlastnosti** barviv – rozpustnost, chování v roztocích a v procesech barvení. Proto se v praxi daleko více používá klasifikace do **koloristických tříd** podle použití barviv, která umožňuje dostatečnou orientaci při aplikaci barviv na textilních, popř. jiných materiálech. Společným rysem je zde podstata vazebných sil s vlákny, tedy stejný způsob barvení.

Jedna koloristická třída, např. barviva přímá či kyselá, kationická nebo kypová, může však obsahovat barviva z různých chemických skupin – jen „vazné skupiny“ musí být stejné. Jedna chemická skupina barviva se může vyskytovat ve více koloristických třídách, např. azobarviva jsou mezi přímými, reaktivními, kyselými, kovokomplexními, disperzními i kationaktivními barvivy.

Z koloristického hlediska rozdělujeme tedy textilní barviva do těchto technologických, tj. koloristických tříd: substantivní čili přímá barviva; sirná barviva; **kypová barviva; vyvíjená na vlákně**; kyselá barviva; kyselá kovokomplexní barviva; **reaktivní barviva; disperzní barviva**; kationaktivní čili bazická barviva; pigmenty; (opticky zjasňující prostředky); dále jsou to barviva se speciálními účely, jako jsou barviva rozpustná v tucích a voscích, barviva pro barvení usní a kožešin, poživatin, kovů, dřeva apod.

### 2.1 Reaktivní barviva

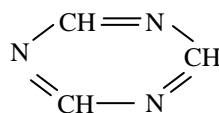
Významnou skupinou barviv pro barvení celulósových a v menší míře i vlněných a polyamidových vláken, jsou **reaktivní barviva**. Jsou to aniontová (anionická) barviva, podobná kyselým či přímým barvivům. Reaktivní barviva obsahují v molekule jednu nebo dvě **reaktivní** skupiny nebo atomy, které jsou schopny chemicky reagovat s –OH skupinami celulósových vláken nebo s –NH<sub>2</sub> skupinami vlněných a polyamidových vláken a vytvářet tak pevnou **kovalentní vazbu**.

Reaktivní barviva se vyznačují vysokou brilancí odstínu, jednoduchou aplikací a vysokými mokrymi stálostmi, které jsou mj. dány právě kovalentní vazbou reaktivního barviva s celulózou, příp. s keratinem vlny či s polyamidem.

Pro reakci reaktivního barviva se substrátem a pro jeho rozpustnost ve vodě, tj. možnost barvení reaktivními barvivy z vodných lázní, jsou důležité tyto základní části reaktivního barviva:

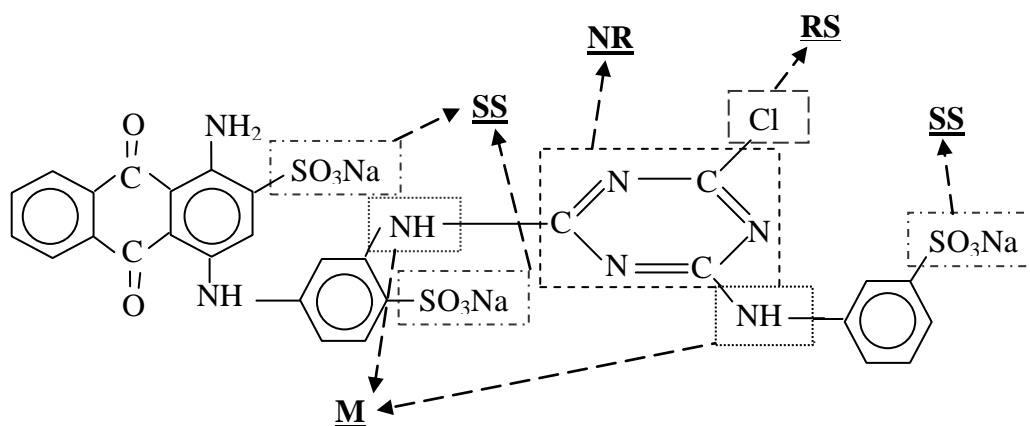
**RS** – reaktivní skupina (nebo atom), která je schopna reakce se substrátem – u tuzemských reaktivních barviv *Ostazin* je to většinou jeden (*Ostazin H*) nebo dva atomy chloru (*Ostazin S*), v některých případech vinylsulfonová skupina – SO<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub> (*Ostazin V*)

**NR** – nosič reaktivních atomů nebo skupin; nejběžnější systém je založen na heterocyklech, zejména na 1,3,5-triazinu



**M** – **můstek** spojující nosič reaktivních atomů s částí molekuly barviva nesoucí jeho barevnost (dříve zv. chromogen); chemický můstek je v molekule reaktivního barviva kvůli oddělení např. reaktivní skupiny od barvonosné části molekuly, aby reaktivní skupina netvořila s touto částí jeden konjugovaný systém, tj. proto, aby reakcí s vláknem nedocházelo ke změnám barevnosti.

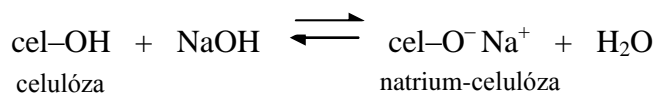
**SS** – **solubilizační** skupiny, které způsobují rozpustnost barviva ve vodě, zejména sulfoskupina  $-\text{SO}_3\text{H}$  ve formě sodné soli, tedy  $-\text{SO}_3\text{Na}$ . Tato skupina po disociaci ve vodné lázni dodává barevnému iontu aniontový charakter díky aniontu  $-\text{SO}_3^-$ .



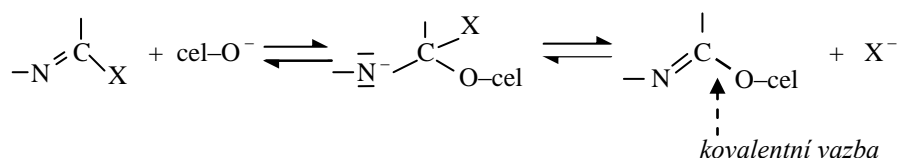
Obr.2.1 Vyznačení základních částí reaktivního barviva tuzemské výroby Ostazinové modře H-BR (C.I. Reactive Blue 5)

Mechanismus barvení reaktivními barvivy lze popsat následovně.

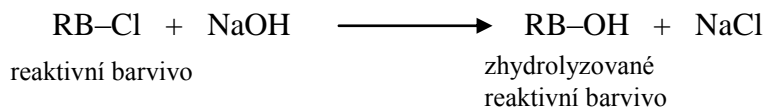
Atomy dusíku v triazinovém cyklu silně polarizují vazby  $\text{C}=\text{N}$  za vzniku značného parciálního kladného náboje na atomu uhlíku, který nese reaktivní atom chloru. Do tohoto místa s nízkou hustotou elektronů vstoupí prostřednictvím elektronového páru nukleofilní činidlo – ionizovaná celulóza, tj. konkrétně alkoholátový iont  $-\text{O}^-$  vzniklý z  $-\text{OH}$  skupiny celulózy v alkalickém prostředí



Disociovaný aniont tzv. natrium-celulózy  $\text{cel-O}^-$  je mnohem silnějším nukleofilním činidlem než původní  $-\text{OH}$  skupina celulózy, a proto se využívá alkalizace lázně k urychlení reakce – tzv. **nukleofilní substituce**



Barvení celulózy reaktivními barvivy probíhá v alkalickém prostředí, které je vytvářeno vhodnou alkálií (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apod.). V přítomnosti alkálie probíhá však současně i nežádoucí reakce, a to hydrolýza reaktivního barviva



Zhydrolyzované barvivo si zachovává rozpustnost ve vodě, neobsahuje již však reaktivní atom chloru a tudíž se nemůže vázat s celulózu pevnou kovalentní vazbou. Proto lázeň pro barvení reaktivními barvivy nelze připravovat předem a textilní materiál je vhodné do ní vkládat ihned po její přípravě. Přesto u určitého podílu reaktivního barviva dojde k jeho hydrolýze. Z tohoto důvodu je nutné zařadit po každém barvení reaktivními barvivy důkladný oplach, praní, tj. tzv. mydlení za varu a opět oplach. To je důležité proto, aby vysoká stálost vybarvení nebyla kažena jen labilně nereaktivně adsorbovaným podílem barviva.

### **Experiment:**

Připravte 50 ml barvicí lázně o složení:

- 1 % reaktivního bifunkčního (se 2 reaktivními skupinami) barviva, např. Ryvalon
- 25 g.l<sup>-1</sup> chloridu sodného NaCl (elektrolyt)
- 20 g.l<sup>-1</sup> sody kalc. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (alkálie)
- 1 g.l<sup>-1</sup> Spolionu 8 (smáčedlo) nebo jiný smáčecí prostředek odolný vůči alkalickému prostředí

Paralelně připravte lázeň stejného složení, ale bez alkálie.

Alkálie se přidává až těsně před barvením, a to tak, aby byla ve styku s barvivem co nejkratší dobu, neboť reaktivní barvivo se v alkalickém prostředí rychle hydrolyzuje, ztrácí tak reaktivitu pro celulózu a stává se vlastně obyčejným tzv. přímým barvivem; ke ztrátě reaktivity dochází přibližně už za 30 minut po přidání alkálie k roztoku reaktivního barviva.

Obarvěte dva vzorky bavlněné tkaniny každý o hmotnosti 1 g v lázni o objemu 50 ml, tj. při délce lázně 1:50, a to jeden v barvicí lázni s alkálií a druhý v lázni bez alkálie. Barví se při teplotě 60 °C po dobu 20 minut.

Po barvení následuje praní studenou a teplou vodou, mydlení za varu v lázni obsahující 2 g.l<sup>-1</sup> Syntaponu ABA a následuje opět praní v teplé a studené vodě. Zásadou při vypírání reaktivního barviva je, že další operace následuje až po té, kdy je prací voda z předcházející operace čistá. (Kontrola: Mokrý odstřížek zpracovávaného materiálu se žehličkou vysuší mezi dvěma odstřížky bílé bavlněné tkaniny nebo mezi filtračními papíry; je-li materiál dobře vypraný, přiložená tkanina či papír se nezabarví.)

Usušené vzorky barvené s alkálií a bez alkálie adjustujte do protokolu a písemně posuďte vliv alkálie na jejich vybarvení.

## 2.2 Syntéza azobarviva na vlákne

Nerozpustná azobarviva se vyvíjejí na vlákne obvykle tím způsobem, že na naftolovaný textilní materiál (většinou jde o celulósová vlákna) se kopuluje diazotovaný aromatický amin (báze, vývojka) v tzv. vyvíjecí lázni.

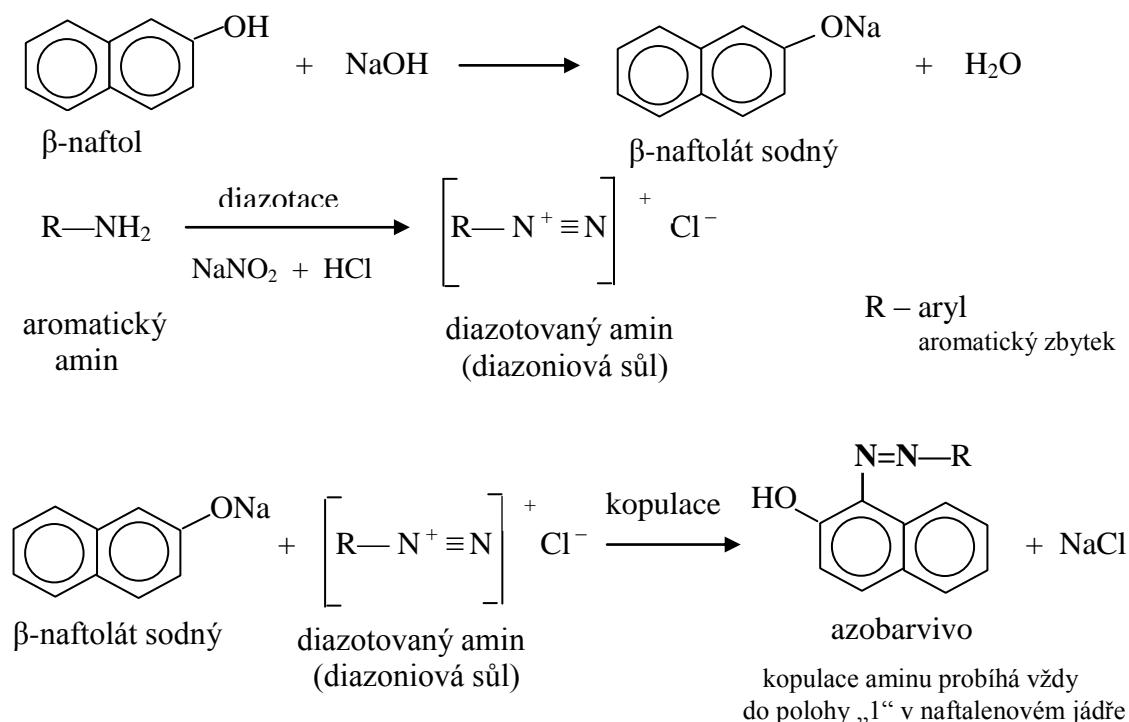
Textilní materiál nelze obvykle naftolovat základními naftoly ( $\alpha$ - nebo  $\beta$ -, tj. v poloze 1 nebo 2), protože jejich naftoláty nejsou substantivní k celulóze a nenatahují na ni z lázně. Používá se proto derivátů  $\beta$ -naftolu, tzv. **Naftolů AS**, které v důsledku své větší molekuly jsou mírně, některé i více, substantivní. Vykazují také určitou barevnost, většina z nich je žlutá.

Základní Naftol AS (tuzem. název **Ultrazol I-AS** – C.I. Azoic Coupling Comp. 2) je odvozen od  $\beta$ -naftolu.

Před syntézou barviva je nutno připravit druhou reakční komponentu **diazotací** aromatického aminu, což je vlastně reakce aminu s kyselinou dusitou, která vzniká z dusitanu sodného  $\text{NaNO}_2$  a kyseliny chlorovodíkové  $\text{HCl}$ . V molekule primárního aminu se vytvoří z aminoskupiny  $-\text{NH}_2$  skupina se dvěma dusíkovými atomy, tzv. diazonium  $-\text{N}^+ \equiv \text{N}$ ; vzniká diazotovaný amin, tzv. diazoniová sůl.

Tato skupina pak při tzv. **kopulaci** vytvoří spojku mezi aminem, tzv. aktivní komponentou, a naftolem, tzv. pasivní komponentou. Vzniká **azobarvivo** charakterizované funkční skupinou  $-\text{N}=\text{N}-$ , tzv. azoskupinou.

Reakce probíhající při barvení Naftoly AS lze popsat následujícími rovnicemi (pro zjednodušení je uveden pouze případ s  $\beta$ -naftolem):



Tyto reakce jsou základem výroby všech azobarviv. V případě, že výsledná molekula obsahuje skupinu způsobující rozpustnost ve vodě, např. sulfoskupinu  $-\text{SO}_3\text{H}$  či  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , získá se barvivo rozpustné ve vodě – kyselé nebo substantivní, např. výroba Oranže II apod. Tato rozpustná azobarviva jsou velmi rozšířená.

### Experiment:

#### Rozpouštění naftolu a naftolování

- 1,5 g Ultrazolu I-AS se natěstí, tj. rozmíchá, s tzv. ochranným koloidem, tj. se
- 2 g Synferolu AH ex. a rozmíchá se se
- 3 ml horké vody (ohřáté ve zkumavce), pak se přidá
- 1 ml NaOH 38 °Bé a
- 15 ml vařící vody ; roztok se povaří, až je čirý – tmavohnědý

Vzniklý roztok naftolátu se vlije do 70 ml studené vody, do které se předem přidal 1 ml NaOH 38 °Bé.

V takto připravené lázni naftolujeme cca 3 g bavlněného materiálu za nezvýšené teploty po dobu 5 minut, pak přidáme pro zvýšení substantivity 4 g NaCl (předem rozpuštěného v malém množství vody) a pokračujeme v naftolování dalších cca 10 minut. Potom materiál vyjmeme z lázně a odmačkneme ve filtračním papíru nebo mezi válci laboratorního fuláru.

#### Příprava vyvíjecí lázně stabilizovaných diazoniových solí aminů

Stabilizované diazoniové soli stačí rozpustit v okyselených lázních s příslušnými přísadami:

- 0,5 g stabilizované diazoniové soli se natěstí s
- 1 ml vodného roztoku dispergátoru Slovatonu O o koncentraci 5 g.l<sup>-1</sup> a teplotě 20÷30 °C a přelije se 10 ml vlažné vody; tento roztok diazoniové soli se vlije do lázně vzniklé smísením
- 6 ml octanu sodného CH<sub>3</sub>COONa o konc. 100 g.l<sup>-1</sup> a
- 20 ml chloridu sodného NaCl o konc. 100 g.l<sup>-1</sup>

Do takto připravené vyvíjecí lázně se vloží vzorek a vyvíjí se za studena po dobu 10 minut.

#### Mydlení po barvení

Po vyvinutí odstínu se vybarvené materiály properou vodou a krátce se „vymydlí“ v cca 100 ml lázně obsahující

- 4 g.l<sup>-1</sup> Syntaponu ABA (nebo jiného anionaktivního pracího tenzidu)
- 1 g.l<sup>-1</sup> sody Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

za mírného varu lázně.

Vzorky po vymydlení několikrát opláchněte vodou a mezi jednotlivými oplachy vždy vzorky odždímněte.

#### Poznámka:

Tyto pokusy vystihují jen hlavní princip naftolového barvířství. Získání perfektního vybarvení si vyžaduje velkou péči a použití dalších mezioperací; velmi důležitá je i doúprava vybarvení, mydlení a praní.

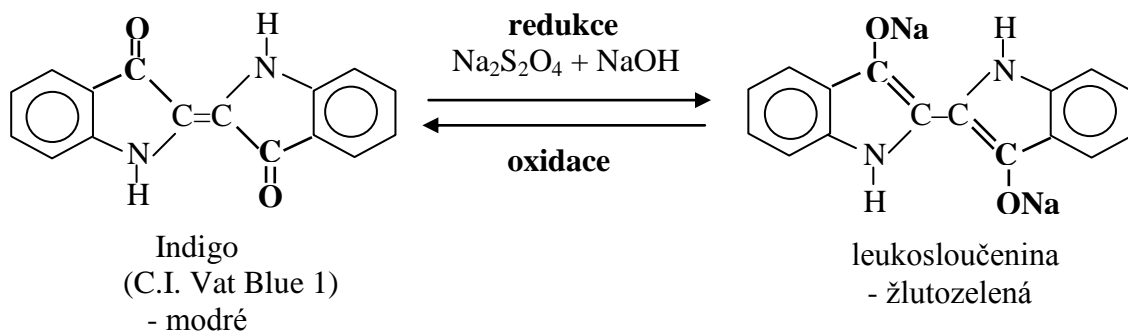
## 2.3 Kypová barviva

**Kypová barviva** představují odstínově širokou skupinu barviv pro celulózu vlákna. Vyznačují se vysokými stálostmi vybarvení, a to jak stálostmi na světle, tak tzv. mokrymi stálostmi, např. stálostmi ve vodě, v praní apod. Dále je pro ně typická vysoká barvicí schopnost a široká paleta odstínů. Hodí se pro náročné bavlnářské sortimenty, které se opakovaně vyvábí (lůžkoviny, ubrusy, ručníky, košiloviny) nebo musí být maximálně odolné vůči povětrnosti (prapory, tzv. markisety, plážový sortiment).

Všechna kypová barviva jsou ve vodě prakticky nerozpustná, a proto se pro barvení musí převést kypováním na vodorozpustnou, k celulózovým vláknům afinní formu, tzv. leukosloučeninu kypového barviva, která je však od původního barviva značně odstínově odlišná. **Kypování** spočívá v působení redukčního prostředku, téměř vždy dithioničitanu sodného  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , a alkálie – hydroxidu sodného  $\text{NaOH}$ , čímž se leukokyselina převede na rozpustnou sodnou sůl. Takto získaná barvicí lázeň se nazývá **kypa**. Leukosloučenina natahuje na vlákno substantivně – obdobně jako přímá barviva. Po „vytažení“ z lázně na vlákno se leukosloučenina převede oxidací za příp. mírného kyselení zpět na kypové barvivo ve vodě nerozpustné. Oxidace leukosloučeniny většinou probíhá již při propírání vodou působením vzdušného kyslíku, lze ji urychlit působením oxidačních prostředků. Povrchově ulpělé barvivo se odstraňuje dodatečným mydlením. Díky naprosté nerozpustnosti ve vodě tohoto zoxidovaného barviva, které je po barvení a oxidaci leukokyseliny jemně rozptýleno v pórech vlákna, mají tato vybarvení i v horkých lázních vysoké tzv. mokré stálosti.

Při kypování probíhají chemické reakce. Nejprve se převede ketoskupina  $\text{>C=O}$  **redukcí** na tzv. enolskupinu  $\text{>C-OH}$  a ta se okamžitě vlivem přítomného  $\text{NaOH}$  mění na skupinu  $\text{>C-ONa}$ . Vzniklá leukosloučenina se pak oxidací převede na původní kypové barvivo.

Např. u indiga probíhají reakce takto:



### Experiment:

Zkypujte podle dále uvedeného předpisu zástupce kypových barviv:

anthrachinoidní barvivo – Ostanthren. žlut' GC (C.I. Vat Yellow 2) nebo podobné barvivo

- 0,2 g barviva se natěstí, tj. rozmíchá ve 100 ml kádince se
- 2 ml smáčecího a dispergačního TPP, např. Spolionu 8, Synferolu AH ex., přilije se
- 30 ml vody teplé 60 °C a přidá se:

u anthrachinoidního barviva:

- 0,8 ml louhu sodného  $\text{NaOH}$  38 °Bé a
- 0,4 g dithioničitanu sodného  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (rozdělí se do několika dávek – vsypává se práškový – ihned se rozmíchá!)

Zkypování proběhne při teplotě  $55 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$  za dobu 10 minut. Pokud lázeň po přidání  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  po chvíli přejde na původní barvu nerozpustného barviva, je třeba dále přidávat redukční prostředek a alkálii, tj.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$ , až lázeň změni barvu na odstín leukosloučeniny. Dosaženou barvu kypy evidujte slovně v protokolu!

**Vlastní barvení** (jen zjednodušená demonstrace):

Do připravené kypy pro kypové barvivo se vloží jeden cca 0,5 g vzorek bavlněného materiálu a barví se po dobu  $15 \div 20$  minut při teplotě  $40 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pak se materiál dobře odždímne a vypere ve studené tekoucí vodě; při této operaci proběhne oxidace.

Krátce, tj. po dobu cca 5 minut, se vzorek okyselí ve vlažné lázni kyseliny octové  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o koncentraci  $2 \text{ g.l}^{-1}$  a za zjednodušených zkrácených podmínek se vzorek „vymydlí“ – obdobně jako vybarvení reaktivními barvivy, tj. mydlí se po dobu 1 minuty za intenzivního máchání ve vroucí lázni Syntaponu ABA (nebo obdobného anionaktivního pracího přípravku) o koncentraci  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .

Nakonec se vzorek opláchně vlažnou vodou, odmačkne a usuší buď na vzduchu nebo v sušárně.

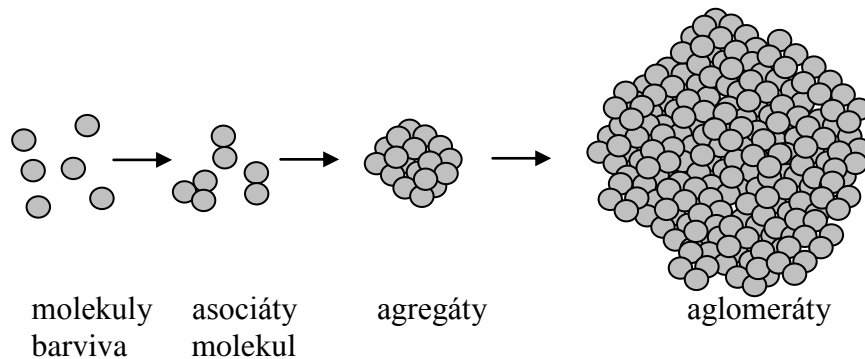
Vypraný a usušený vzorek obarvený kypovým barvivem adjustujte do protokolu.

## 2.4 Disperzní barviva

Nejrozšířenější třídou barviv používanou pro barvení syntetických vláken, zejména polyesteru PES, tj. polyethyltereftalátu PET, dále pak acetátu celulózy AC i polyamidu PAD, jsou barviva disperzní.

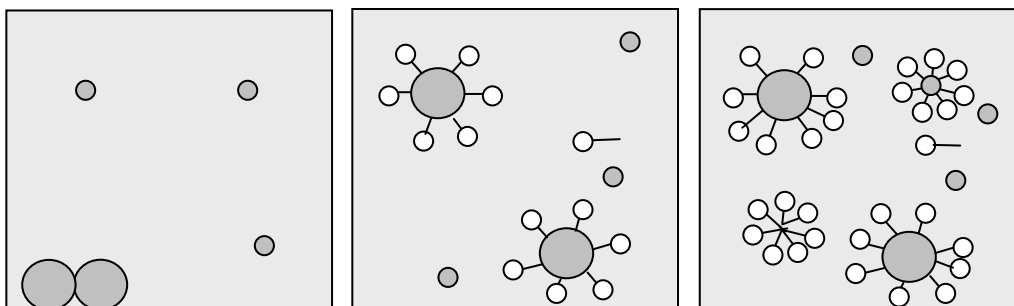
Pro **disperzní barviva** je charakteristická nepřítomnost hydrofilních, např. iontových skupin v molekule, dále tendence tvořit krystaly tající při vysokých teplotách a jejich malá, avšak důležitá rozpustnost ve vodě při barvení a jejich velká rozpustnost ve hmotě hydrofobních vláken ze syntetických polymerů za vzniku tzv. tuhého roztoku barviva ve vlákne. To s sebou nese značnou hydrofobnost molekuly barviva; disperzní barviva jsou při teplotách kolem  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ve vodě prakticky nerozpustná. Určitá minimální rozpustnost ve vodě (max.  $50 \text{ mg.l}^{-1}$  při  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je však nutná, neboť adsorpce na povrch vlákna probíhá prostřednictvím vodného roztoku – byť o nízké koncentraci.

Většina barviva v lázni je tedy přítomna v jemné **disperzi**, resp. **suspenzi**. V suspenzi disperzního barviva jsou částice různých velikostí. Ve spojitém vodném prostředí jsou rozptýleny vedle sebe : jednotlivé molekuly barviva, asociáty molekul (např.  $2 \div 3$  molekuly barviva), agregáty (shluky asociátů) a aglomeráty (největší částice, často krystalické povahy, obsahují až  $10^6$  molekul, velikost celku až několik  $\mu\text{m}$  –  $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ) :



Obr.2.2 Různé velikosti částic disperzního barviva v suspenzi

Všechny tyto typy částic jsou obsaženy v běžné barvicí lázni disperzního barviva a mají význam pro barvicí proces. Jednotlivé molekuly se snadno sorbují do vlákna, asociáty zvyšují rozpustnost barviva v lázni, agregáty a aglomeráty jsou „zásobárnou“ barviva v barvicí lázni (na počátku barvicího procesu představují cca 99 % barviva v lázni). Pro snadnou a stabilní dispergovatelnost se do lázně přidávají **dispergátory**. Kromě toho jsou dispergátory přidány (umlety) do obchodní formy barviv. Obchodní forma barviva obsahuje barevný pigment (v průměru jen asi 30 %) a řadu dalších látek, zejména dispergátory.



Obr.2.3 Ukládání molekul a asociátů disperzního barviva do micel dispergátoru

Důležitou vlastností disperzních barviv je schopnost sublimace. Tato vlastnost je nežádoucí při barvení, např. pro termosolový způsob barvení je nutné používat disperzní barviva s dobrou stálostí v sublimaci (např. Ostacet S, SE). Naproti tomu se schopnost sublimace využívá při tzv. **přenosovém tisku**. Pro přenosový tisk jsou vhodná barviva s nízkou stálostí v sublimaci – např. Ostacet E.

**Přenosový tisk** spočívá v podstatě na přesublimování barviv z papírového nebo jiného nosiče na textilní materiál za současného působení tepla a tlaku. Postup vzorování je následující :

- nejdříve se potiskne speciálními barvivy pomocný nosič (papír);
- papír se potištěnou stranou přivede do styku s textilií, která se má tisknout, a to za zvýšené teploty a přítlaku.

Během termického působení probíhá intenzivní sublimační proces, kdy se barvivo přeneso na textilií a současně dojde k jeho fixaci.

Přenosový tisk je rozšířen hlavně na potiskování polyesterových textilií.

### **Experiment:**

Vliv teploty na přenos barviva při přenosovém tisku na polyesterovou textilií

### **Pracovní postup :**

1. Z potištěného přenosového papíru jednobarevného i se vzorem vystříhnete vzorky o rozměrech 4 x 4 cm. Vlastní přenosový tisk provedete žehličkou při dvou různých teplotách a době přenosu cca 1 minuta.  
Teplota přenosu : cca 150 a 200 °C
2. U potištěných vzorků polyesterové tkaniny porovnejte vizuálně intenzitu tisku.
3. Z jednobarevně potištěného přenosového papíru vystříhnete vámi navržený vzor a za nejvhodnějších podmínek (viz bod 1) potiskněte polyesterovou tkaninu.
4. Vzorky potištěných textilií adjustujte do protokolu a vyhodnoťte.