

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**FAKULTA TEXTILNÍ**



**Jana Šašková**

**APLIKACE REAKTIVNÍCH BARVIV**

**AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE**



**Název disertační práce:** APLIKACE REAKTIVNÍCH BARVIV

**Autor:** **Ing. Jana Šašková**

**Obor doktorského studia:** textilní technika

**Forma studia:** kombinovaná

**Školící pracoviště:** Katedra textilní chemie

**Školitel:** Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D

**Školitel specialista:** Prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc

**Liberec 2012**



# 1. Předmět a cíl práce

Reaktivní barviva patří v současné době mezi nejvíce využívanou třídu barviv v barvení celulóзовých materiálů. Tato barviva tvoří s materiálem pevnou kovalentní vazbu, čímž se od ostatních tříd barviv liší. 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).

Reaktivní barviva však mají i nedostatky a to ve dvou oblastech, které jsou z pohledu uplatnění na trhu stejně důležité jako stálost a jednoduchá aplikace: jsou to náklady na aplikaci a ekologické aspekty. Z ekologického hlediska je pro tato barviva nepříznivé množství soli (NaCl) a zhydrolyzovaného barviva v odpadní lázni. Hydrolyzované barvivo se rovněž substantivně váže na textilní substrát a zhoršuje mokré stálosti vybarvení. Proto je třeba obarvený materiál podrobit intenzivnímu praní v horké vodě a to v několika pracích cyklech. Nejen že tak vzniká další množství znečištěné vody, ale zároveň stoupá spotřeba energie a tudíž náklady výroby.

Budeme-li sledovat průběh barvení s reaktivními barvivami z fyzikálně-chemického pohledu, zjistíme, že v lázni probíhá celá řada paralelních procesů (substantivní sorpce barviva, reakce barviva s materiálem, hydrolyza, desorpce....). Všechny tyto jevy mají vliv na výsledek barvení. Při běžném barvení tyto jevy probíhají společně a navzájem se ovlivňují. Proto je přesný popis jednotlivých dějů velice komplikovaný.

Formy reaktivního barviva vyskytující se v barvicí lázni

- reaktivní forma - po přidání alkálie dochází k chemické reakci mezi barvivem a celulóзou
- hydrolyzovaná forma (barvivo po hydrolytické reakci) - ztrácí schopnost chemické vazby s celulóзou, ale nadále se může substantivně vázat na materiál

Reaktivním barvivům je rovněž vlastní substantivita. Jak „aktivní“ barvivo tak hydrolyzát může být s materiálem spojen ne vazebnými interakcemi (vodíkové můstky, van der Waalsovy síly). Tato vazba však není tak pevná jako vazba kovalentní a jejím důsledkem je výše zmíněné zhoršení mokřých stálostí výrobků.

Děje probíhající během barvení

- fixace barviva (při fixaci vzniká mezi materiálem a barvivem kovalentní vazba)
- hydrolyza barviva substantivně vázaného na vlákne
- hydrolyza barviva v lázni
- sorpce a desorpce aktivního barviva
- sorpce a desorpce hydrolyzovaného barviva

Přestože je na trhu řada barviv označených jako „barviva s vysokým procentem fixace“ je problematika účinnosti barviv stále aktuální a to zejména u barvení tmavých sytých odstínů - s rostoucím násadním procentem klesá procento využití. V mnoha případech využití procento fixovaného (tedy využitého) barviva klesá až na hodnotu 50% a to i při dodržení technologických předpisů. Barvivo zůstávající nevyužité v lázni je jednak ztrátou prostředků pro barvírny ale také problémem při zpracování odpadních vod. Proto je snaha množství nevyužitého barviva minimalizovat.

Cílem práce bylo popsat jednotlivé děje v lázni a na základě jejich analýzy vytvořit model barvicího procesu, který by přispěl k eliminaci ztrát při barvení.

## 2. Přehled současného stavu problematiky

### 2.1 Struktura reaktivních barviv

Obecně se reaktivní barviva skládají z chromogenu (určuje jejich barevnost), solubilizační skupiny (ovlivňuje rozpustnost ve vodě) a reaktivní skupiny (z pohledu barvicího procesu je tato skupina nejdůležitější).

Reaktivní skupina v barvivu určuje mechanismus a rychlost reakce s barveným materiálem (celulózou). V současné době existuje rozsáhlá škála reaktivních systémů, z nichž nejpoužívanější jsou chlortriazinové, vinylsulfonové a jejich kombinace.

### 2.2 Aplikace barviva

Celý proces barvení lze rozdělit do dvou fází.

V substantivní fázi barvení dochází k sorpci barviva na materiál. Ve vodném roztoku dochází k disociaci a barvivo i celulóza se nabíjejí záporně a tudíž se odpuzují. Po přidání neutrálního elektrolytu do lázně se sníží elektrický potenciál vlákna a zmenší se elektrická dvojvrstva na jeho povrchu, čímž se odpuzování sníží a barvivo se sorbuje na vlákno. [1,2]

V druhé fázi barvení dochází k vlastní chemické reakci mezi barvivem a vláknem. Aby k reakci mohlo dojít, je třeba nejprve „aktivovat“ celulózu, to znamená převést ji do formy nukleofilního činidla. Toho se dosahuje přidáním alkálie do barvicí lázně. Následně dojde k disociaci OH skupin. [1]

Kovalentní vazba se vyznačuje vysokou pevností (400-600 KJ/mol). Její pevnost je ještě umocněna jednak tím, že celulóza, která je v tomto případě nukleofilním činidlem, je „špatně odstranitelná“ a navíc se při reakci celulózy s barvivem ustaví sterická rovnováha. Jestli k vazbě barviva s vláknem dojde mechanismem nukleofilní substituce nebo adice záleží na typu reaktivního barviva. [3, 4]

### 2.3 Problémy při barvení reaktivními barvivy

Jak bylo výše zmíněno, k barvení reaktivními barvivy je třeba značné množství neutrálního elektrolytu (nezřídka více než 80 g/l). V praxi se využívá chlorid sodný, případně síran sodný. Vysoké dávky soli zvyšují náklady na provozní chemikálie a znečišťují odpadní vodu.

Při barvení dochází kromě reakce s vláknem též k hydrolýze barviva, při níž barvivo reaguje s hydroxylovou skupinou vody nebo alkálie stejnou cestou jako při reakci s celulózou.

Zhydrolyzovaná forma barviva je rozpustná ve vodě, ale již nemá možnost se vázat s celulózou pomocí chemické vazby, čímž se snižuje celkové využití barviva. Na tomto místě je třeba říci, že využití neboli fixace barviva se v současné době pohybuje kolem 90% a u sytých tmavých odstínů je ještě mnohem nižší.

Problémem souvisejícím s hydrolýzou je substantivita zhydrolyzovaného barviva. Hydrolyzát se může substantivně vázat na barvený materiál. Protože je tato vazba slabá a zhoršuje mokré stálosti, je třeba takto vázané barvivo odstranit. To se provádí několikanásobným praním textilie v horké vodě.

### 2.4 Současný vývoj v oblasti reaktivních barviv

#### 2.4.1 Nové chromogeny

Mnoho současných patentů se zaměřuje na existující chromogeny, jejich strukturální modifikace a optimalizaci vlastností (odstín, síla, stálosti). Řada prací je věnována zvýšení barvitelnosti celulózy a čištění odpadních vod po barvení reaktivními barvivy.

V nových patentech je jen málo chromogenů principiálně nových. Většinou se jedná o kombinace existujících chromogenů a reaktivních skupin. Například bylo předvedeno

zavedení alkylové skupiny do trifenoldioxazinového chromogenu na místo atomu chloru, tím byl získán silnější a jasnější odstín. [5]

Vývoj chromogenů je také řízen trendem nahradit relativně slabé chromogeny silnějšími. Například u modří antrachinonový chromogen silnějším trifenoloxazinem. To se uplatňuje i u dalších odstínů – mnoho nových barviv využívá disazo chromogeny místo mnohem méně efektivních monoazosystémů. [5]

#### **2.4.2 Nové reaktivní skupiny**

Reaktivní skupiny souvisí se způsobem aplikace barviva. Například monochlortriaziny jsou vhodné pro přímý tisk, v lážňovém barvení mohou být barviva rozdělena na barviva pro teplé nebo horké barvení. V této oblasti byly vyvíjeny deriváty fluorpyrimidinu, na nichž je založena paleta Levafix E-A. Druhou skupinou jsou barviva určená pro studené barvení. Jde například o barviva s dichlortriazinovým reaktivním systémem. Na triazinovém cyklu jsou založena i barviva objevená firmou Procter a Gamble, která lze připravit kvarterizací nikotinové kyseliny s chlorkarboxymethiotriazinovými barvivy. Tato barviva mají fixaci vyšší než 95%, lze jimi barvit již při 25°C a poskytují intenzivnější vybarvení při nižších dávkách elektrolytu než ostatní typy barviv. Dodnes ovšem tento reaktivní systém není komerčně využit. [5] Dále se v patentech objevuje využití bromakrylamidové reaktivní skupiny pro barvení celulózy. Tato skupina je již dlouho známa a využívána pro barvení vlny. Mnoho patentů využívá právě tuto reaktivní skupinu v bifunkčních barvivech v kombinaci s vinylsulfony nebo monochlortriaziny. [5] U některých produktů uvedených v patentech se vyskytují 3 reaktivní skupiny (kombinace bromakrylamidu, vinylsulfonu a monochlortriazinu [6]). Zavedením třetího reaktivního systému do molekuly barviva je teoretickou možností zvýšení fixace, bohužel může být kontraproduktivní, vzhledem k tomu, že může být snížena migrace barviva. Heterobifunkční barviva s monochlortriazinovou a chloracetylaminovou reaktivní skupinou popisuje práce J.A. Taylora [7]. Ještě stojí za zmínku patent firmy Dystar – tetrafunkční reaktivní barvivo, které obsahuje 2 monochlortriazinové a 2 vinylsulfonové reaktivní skupiny [5]. V práci D.M.Lewis [8] je popsána syntéza a aplikace reaktivních barviv založených na disulfato-bisethylsulfonu (DSBES). Toto barvivo je v alkalických podmínkách schopné eliminace na dvě malé vinylsulfonové molekuly. Barvivo vykazuje vyšší vytažení v substantivní fázi při nižších dávkách soli než sulfatoethylsulfony – vliv dvojnásobné délky molekuly. Po přidavku alkálie se DSBES rozloží na molekuly vinylsulfonu, které mají nižší substantivitu k materiálu a lze je snadno odstranit praním.

#### **2.4.3 Možnosti snížení zatížení odpadních vod při barvení reaktivními barvivy**

Pro barvení bavlny ve vodném prostředí je třeba vodorozpustnosti barviv. Toho je docíleno obvykle začleněním sulfoskupiny do struktury barviva, její disociací v lázni ovšem dochází k odpuzování barviva a materiálu a to je třeba potlačit vysokými dávkami neutrálního elektrolytu. Kvůli vyřazení soli z barvicího procesu byl navržen i model antrachinonového barviva modifikovaného kyanurchloridem a aminoethyl-pyridinium chloridem.[9]

Cestou ke snížení množství soli v odpadních vodách je používání barviv s vyšší afinitou k celulóze. V tomto směru hraje důležitou roli struktura molekuly. Je třeba, aby řetězec byl dlouhý a rovný – možnost vzniku vodíkových můstků. Tomu odpovídají například homobifunkční barviva s monochlortriazinovými RS. Vyšší výtěžnost ve sníženém množství elektrolytu mají i vinylsulfonová barviva.[5] Na druhé straně jsou vyvíjeny látky, kterými by se dal chlorid sodný při barvení nahradit. Například kationické povrchově aktivní látky, které ovšem nedosahují takové účinnosti. Jako potenciální náhrada chloridu sodného se jeví chlorid draselný a případně soli polykarboxilových kyselin a citrát sodný. [5]

Barvitelnost celulózy reaktivními barvivy souvisí s počtem OH skupin. Počet vazných míst na celulóze je omezen přístupností OH skupin. Proto je snaha počet těchto přístupných míst

nějakým způsobem zvýšit. Například bylo pozorováno, že na materiály obsahující amino skupiny se reaktivní barviva vážou lépe než na celulózu. Prvotní experimenty s celulózou upravenou aminy nebyly příliš optimistické – při barvení vznikaly kalné odstíny s nízkými světlostalostmi. Ovšem vývoj modifikací celulózy stále pokračuje. Např. pomocí nukleofilních činidel se vytváří „reaktivní“ celulóza (klocováním sulfatoethylpiperazinem). Další experimenty byly prováděny s celulózou předupravenou nikotinythioglykolátem a monochlortriazinovými barvivami. [5] Modifikací celulózy se zabývají i práce 10, 11, 12, 13, 14. Ve snaze snížit spotřebu vody při barvicím procesu a zároveň zvýšit účinnost barvení jsou prováděny i experimenty s barvením v nekonvenčních podmínkách. Například byl sledován vliv ultrazvuku na barvení [15].

V případě redukce barevných odpadních vod práce sledují možnosti snížení zatížení vody, tomu může napomoci například výběr barviv s vysokou fixací, aplikace metod, které zvyšují vytažení, výběr barviv se snadnou odbouratelností. Například barviva Sumifix lze z odpadní vody snadno odstranit flokulační sedimentací [16]. Barviva se z odpadní vody dají také odstraňovat použitím kationických polyelektrolytů [17]. Bylo zkoumáno i odbarvování odpadních vod pomocí systému UV/ultrazvuk/peroxid [18]. Izolace zhydrolyzovaných bifunkčních barviv může být provedena odstraněním soli dialýzou a tenkovrstvou chromatografií [19].

Dalším způsobem jak zkvalitnit celý proces je jeho optimalizace. Tato je většinou zaměřena na celý komplex jevů, které ovlivňují výsledek barvení. Jedním z problémů při barvení je i reprodukovatelnost odstínu, která může být výrazně zlepšena výběrem a uvážením kompatibility barviv. Pro definování optimálního barvicího profilu může být použit systém RCM (Reactive Dye Compatibility Matrix) [20]. Tento systém je vhodný i pro určení migrace barviva, stupně kontroly procesu potřebné k dosažení reprodukovatelnosti odstínu a úrovně barvicího výkonu, indexu reaktivity barviva. Systém RCM byl úspěšně využit při vývoji barviv Procion H-EXL, použitím sofistikovaného molekulového inženýrství bylo možné navrhnout barviva, která mají optimální barvicí profily. Důležité je i přesné sledování průběhu barvicího procesu. K tomu lze použít on-line monitorování vytažení a hydrolýzy pomocí FIA-HPLC (Flow Injection Analysis – High Performance Liquid Chromatography). Kapalná separační chromatografie dovoluje rozdělit heterobifunkční barvivo v lázni na mono, dihydrolyzovanou a reaktivní složku [21]. Firma Sumimoto zaměřila svůj výzkum na vysocefixační barviva Sumifix HF [22].

### 3. Použité metody

#### 3.1 Sledování saturačních hodnot reaktivních barviv – cyklické barvení

V experimentu byla provedena řada po sobě jdoucích klasických barvicích cyklů. Každé barvení bylo zakončeno praním (kvůli odstranění nefixovaného barviva).

Vzorky byly barveny způsobem all-in, v lázni s poměrem 1:20 při 80°C po dobu 1 hodiny. V každé lázni bylo 5% barviva, 50 g/l NaCl a 15 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Vzorky byly prány v 3 x 100 ml vroucí vody. Následně byl nepřímým - spektrofotometricky určen podíl barviva ve zbylé lázni a v oplachovacích vodách. Pro tento experiment byla použita následující barviva C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Blue 171, C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Blue 19 a C.I. Reactive Red 227, C.I. Reactive Blue 194. Bylo provedeno 11 barvicích cyklů. Celkové vytažení bylo porovnáno s 10% vybarvením a 20%. Byl připraven model vysycení vazných míst v bavlně a výsledky experimentů jsou s ním porovnány



### **3.2 Sledování praktických saturačních hodnot**

Byly provedeny experimenty s dvěma tmavými odstíny barviv: C.I. Reactive Black 5 a C.I. Reactive Blue 194. Materiál byl barven v souladu s výrobcí doporučeným časově teplotním režimem a dávkováním aditiv. Bylo provedeno 2, 6, 10, 14, 18% vybarvení. Z barvicí lázně a z lázni zbylých po praní byly pomocí spektrofotometrie určeno procento barviva ve zbývajících barvicí lázni a v pracích vodách. Bylo vypočítáno procento vytažení a fixace a koncentrace barviva fixovaného na materiál. U obarvených vzorků byly změřeny hodnoty remise a následně přepočítány na K/S hodnoty.

### **3.3 Sledování hydrolýzy reaktivních barviv pomocí kapalinové chromatografie**

Materiál byl barven metodou all-in při teplotě 80°C. Bylo provedeno 5% vybarvení při poměru lázně 1:40. Lázeň dále obsahovala 20 g.l<sup>-1</sup> alkálie (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 50 g.l<sup>-1</sup> elektrolytu (NaCl). Vzorky byly odebírány v časech 15, 30, 60 a 90 min. Po barvení pomocí kyseliny octové upraveno pH lázně na hodnotu 6. Tato úprava je nezbytná jednak kvůli zastavení probíhající reakce v lázni a jednak pro vlastní chromatografické měření.

Chromatografické měření bylo provedeno v laboratoři firmy Synthesia na koloně Nova-Pack C18 s PDA detektorem. Byla použita soustava methanol-síran. Byla analyzována hydrolýza barviv C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Blue 49, a C.I. Reactive Red 227.

### **3.4 Sledování substantivity hydrolyzátu reaktivních barviv**

Původní aktivní forma reaktivního barviva se na konci barvení v lázni již zpravidla nevyskytuje. Barvivo je buď pevně vázáno na textilní substrát anebo je hydrolyzováno. To znamená, že zreagovalo s dostupnými OH skupinami vody či alkálie. Toto barvivo již nemá schopnost se kovalentně vázat na materiál, ale má obdobnou schopnost substantivity jako barvivo aktivní. Právě tento substantivně vázaný hydrolyzát komplikuje doúpravu zboží. Substantivitu hydrolyzátu je možné sledovat za stejných podmínek jako substantivitu aktivního barviva. Byla analyzována substantivita barviv C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Blue 49, a C.I. Reactive Red 227.

Aplikace hydrolyzátu se skládá ze dvou kroků:

#### 1) Hydrolýza barviva

Všechna barviva byla hydrolyzována v definovaných podmínkách. Množství barviva bylo 10 g/l, alkálie (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 100 g/l. Hydrolýza probíhala při teplotě 80°C po dobu 120 min. Následovalo odležení minimálně 48 hodin.

#### 2) Vlastní barvení

Podmínky barvení: poměr lázně 1:40, elektrolyt 50 g.l<sup>-1</sup> NaCl.

Bylo provedeno 1%, 3%, a 5% vybarvení za teploty 80°C. Vzorky byly barveny 5, 10, 15, 30, 60 a 90 minut. Následně byly vzorky definovaně vyprány. Po analýze zbylé lázně bylo vypočteno množství substantivně vázaného hydrolyzátu na materiálu.

### **3.5 Sledování substantivity reaktivních barviv**

Reaktivní barviva nemají tak vysokou substantivitu jako barviva přímá. Nicméně určitá míra substantivity je však i u reaktivních barviv žádoucí (je výhodné když se co nejvíce molekul barviva dostane co nejbližší k vláknu kde má možnost reagovat s celulózou).

Vlastní substantivitu reaktivních barviv lze sledovat jednoduše: jestliže do lázně nedáme alkálii, nedojde k aktivaci celulózy a reakce barviva s vláknem neproběhne. Po ukončení barvení je tedy barvivo na materiál vázáno pouze substantivně.

Podmínky barvení: poměr lázně 1:40, elektrolyt 50 g.l<sup>-1</sup> NaCl. Barviva: C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Blue 49 a C.I. Reactive Red 227.

Bylo provedeno 1%, 3%, a 5% vybarvení za teploty 80°C. Vzorky byly barveny 5, 10, 15, 30 60 a 90 minut. Následně byly vzorky definovaně doupraveny (násobným praním za varu v definovaném množství čisté vody). Po analýze zbylé lázně bylo vypočteno množství substantivně vázaného barviva na materiálu.

### **3.6 Sledování průběhu barvicího procesu při metodě barvení all-in**

Materiál byl barven metodou all-in, což znamená, že všechny chemikálie potřebné k barvení včetně materiálu jsou do lázně dávkována najednou na počátku barvení.

Podmínky barvení: poměr lázně 1:40, alkálie 20 g.l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, elektrolyt 50 g.l<sup>-1</sup> NaCl. Barviva: C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Blue 49, a C.I. Reactive Red 227.

Bylo provedeno 1%, 3%, a 5% vybarvení za teploty 80°C. Vzorky byly barveny 5, 10, 15, 30 60 a 90 minut. Následně byly vzorky definovaně vyprány. Po spektrofotometrickém proměření zbylé lázně a pracích lázní bylo vypočteno procento vytažení a procento fixace.

### **3.7 Sledování desorpce barviva**

Desorpce barviva byla sledována pro materiál obarvený barvivy: C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Blue 19 (vinylsulfonová reaktivní skupina), C. I. Reactive Red 227 (monochlortriazinová a vinylsulfonová reaktivní skupina), C.I. Reactive Blue 171 (2 monochlortriazinové reaktivní skupiny), C.I. Reactive Black 5 (dvě vinylsulfonové reaktivní skupiny). Barvivo bylo desorbováno při cyklickém praní v destilované vodě (80°C), zároveň byl desorbován druhý vzorek v alkalické lázni (10 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50 g/l NaCl, poměr lázně 1:40, 80°C). Jeden prací cyklus trval 30 minut, po té byla prací lázeň vyměněna a spektrofotometricky analyzována.

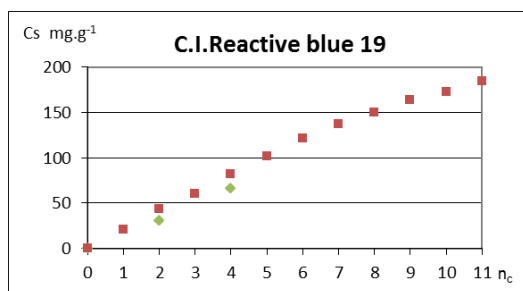
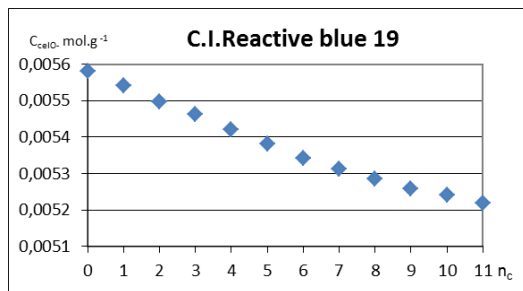
## **4. Přehled dosažených výsledků**

### **4.1 Sledování saturačních hodnot reaktivních barviv – cyklické barvení**

Reaktivní barvivo se váže pouze na dostupné OH skupiny v celulóze. Počet volných vazných skupin je pro daný systém barvivo – vlákno specifický. Záleží na molekulové hmotnosti barviva a jeho sterickém uspořádání. Stechiometrický poměr vazby je 1:1. Vysycení reaktivních skupin nemůže být sledováno obvyklými metodami jak např. u přímých barviv, protože reaktivní barviva hydrolyzují v lázni a prodloužení času barvení nepomůže k vysycení všech vazných míst. Proto byla vyzkoušena metoda násobné sorpce. Barvivo je aplikováno v pravidelných cyklech a při každém cyklu se vysytí část volných OH skupin.

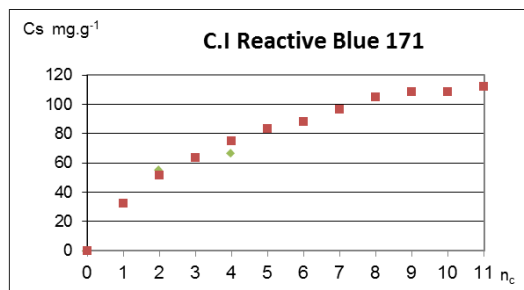
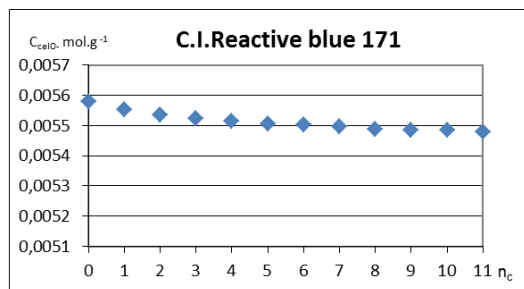
Nárůst koncentrace barviva na vláknech ukazují následující grafy. Je zde uvedena závislost koncentrace barviva na substrátu (Cs) na počtu cyklů (n). 1 znamená první barvení, 11 jedenáctý barvicí cyklus. Každá čerstvá lázeň obsahovala 5% barviva (z hmotnosti původního vzorku) Lichoběžníky znázorňují vytažení při extrémním násadním procentu. Jde o 10 a 20 %. Výsledky jsou zde uvedeny jen pro barviva C.I. Reactive Blue 19 (barvivo s nejmenší molekulou) a C.I. Reactive blue 171, což je barvivo s naopak největší molekulou.

C.I.Reactive Blue 19			
cyklus	C <sub>s</sub> [g]	M [g.mol <sup>-1</sup> ]	Δ n <sub>b</sub> [mol]
1	0,0204	509	4,01.10 <sup>-05</sup>
2	0,0226	509	4,44.10 <sup>-05</sup>
3	0,0176	509	3,46.10 <sup>-05</sup>
4	0,0209	509	4,11.10 <sup>-05</sup>
5	0,0197	509	3,81.10 <sup>-05</sup>
6	0,02	509	3,93.10 <sup>-05</sup>
7	0,0156	509	3,06.10 <sup>-05</sup>
8	0,013	509	2,55.10 <sup>-05</sup>
9	0,0139	509	2,73.10 <sup>-05</sup>
10	0,0085	509	1,67.10 <sup>-05</sup>
11	0,0123	509	2,42.10 <sup>-05</sup>
Suma barviva vytaženého na vlákno			0,00036 mol.g <sup>-1</sup>



Obr. 1: Výpočet změny koncentrace C.I.Reactive Blue 19 v molech barviva na 1g substrátu Δn<sub>b</sub>, experimentální závislost úbytku počtu vazných skupin ve vlákně na počtu barvicích cyklů n<sub>c</sub>, závislost celkového množství barviva na substrátě na počtu cyklů

C.I. Reactive Blue 171			
cyklus	C <sub>s</sub> [g]	M [g/mol]	Δ n <sub>b</sub> [mol]
1	0,0321	1127	2,85.10 <sup>-05</sup>
2	0,019	1127	1,69.10 <sup>-05</sup>
3	0,012	1127	1,06.10 <sup>-05</sup>
4	0,0115	1127	1,02.10 <sup>-05</sup>
5	0,0083	1127	7,36.10 <sup>-06</sup>
6	0,0048	1127	4,26.10 <sup>-06</sup>
7	0,0084	1127	7,45.10 <sup>-06</sup>
8	0,0087	1127	7,72.10 <sup>-06</sup>
9	0,0034	1127	3,02.10 <sup>-06</sup>
10	0,0009	1127	7,99.10 <sup>-07</sup>
11	0,0039	1127	3,46.10 <sup>-06</sup>
Suma barviva vytaženého na vlákno			0,00010 mol.g <sup>-1</sup>



Obr. 2: Výpočet koncentrace C.I.Reactive Blue 171 v molech barviva na 1g substrátu Δ n<sub>b</sub>, experimentální závislost úbytku počtu vazných skupin ve vlákně na počtu barvicích cyklů n<sub>c</sub>, závislost celkového množství barviva na substrátě na počtu cyklů

## 4.2 Praktické saturační hodnoty

Pro závislost  $K/S$  (hodnoty Kubelka – Munkovy funkce) na  $N\%$  empiricky vyhovuje rovnice (55):

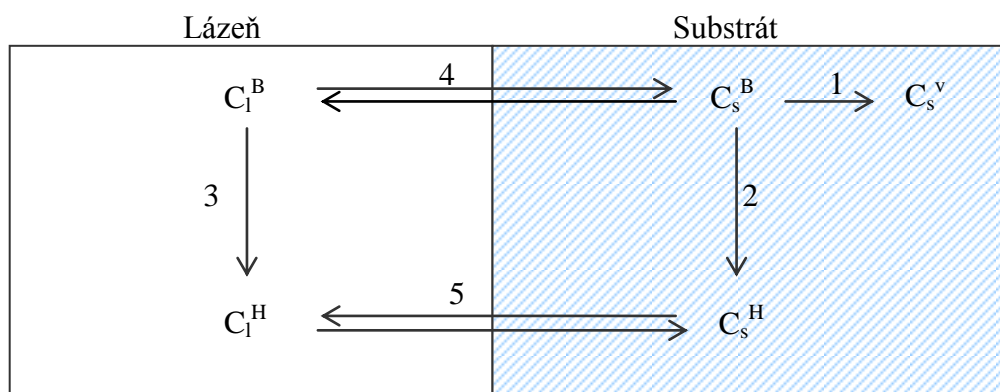
$$\frac{1}{K/S} = \frac{1}{(K/S)_{\infty}^2 \cdot k} \cdot \frac{1}{N\%} + \frac{1}{(K/S)_{\infty}} \quad (1)$$

Jde o modifikovanou verzi Vickerstaffovy rovnice (68), místo závislosti  $C_s$  na  $t$ , je užitá závislost  $K/S$  na  $N\%$ . Tato rovnice byla použita jako modelová. Z linearizace dat je možné určit korigovanou  $K/S$  hodnotu a z ní pak hodnotící kritérium  $Q$  (podrobně v disertační práci). Chování barviv v lázni je však odlišné a je třeba posoudit praktickou saturační hodnotu pro každé barvivo zvlášť. Nelze tedy určit jednoznačně určit hodnotu kritéria  $Q$  platnou obecně pro všechna barviva.

Podobně  $K/S$  hodnoty by se pro posouzení praktické saturace dalo využít porovnání závislosti fixace ( $\%F$ ) na násadním procentu ( $\%N$ ), nebo porovnáváním intenzity odstínu (získané integrací  $K/S$  hodnot) v závislosti na násadním procentu ( $\%N$ ).

## 4.3 Model dějů probíhajících v lázni

Výsledky experimentů kapitol 3.3 – 3.6 byly použity pro vytvoření modelu barvicího procesu. V barvicí lázni probíhá řada procesů: sorpce barviva na materiál, desorpce, reakce barviva



Obr.1: Model barvicího procesu

$C_l^B$  je reaktivní (aktuálně schopné reakce) barvivo v lázni

$C_l^H$  je hydrolyzované barvivo v lázni

$C_s^B$  je reaktivní (aktuálně schopné reakce) barvivo sorbované na substrátu

$C_s^V$  je barvivo vázané na substrátu pevnou kovalentní vazbou

$C_s^H$  je hydrolyzované barvivo sorbované na substrátu

Tyto děje můžeme popsat jako:

### 1) Barvicí proces

Dochází k reakci barviva schopného reakce s vláknem. Reakce byla popsána výše rovnicí Rychlost probíhající reakce lze popsat pomocí rovnice:

$$\frac{dC_s^B}{dt} = k_1 \cdot C_s^B \cdot C_s^{celO^-} \quad (2)$$

$k_1$  je rychlostní konstanta reakce a  $C_s^{celO^-}$  je koncentrace vazných skupin ve vlákně

### 2) Hydrolýza barviva ve vlákně

K tomuto jevu dochází, protože v substrátu je též obsažena voda a její OH skupiny konkurují OH skupinám celulózy. Dochází tedy k hydrolýze. Její rychlost lze popsat:

$$\frac{dC_s^B}{dt} = k_2 \cdot C_s^B \cdot C_s^{OH^-} \quad (3)$$

$k_2$  je rychlostní konstanta hydrolýzy barviva ve vlákně,  $C_s^{OH^-}$  je koncentrace OH skupin vody přítomných ve vlákně

### 3) Hydrolýza barviva v lázni

K hydrolýze barviva v lázni dochází ze stejných důvodů jako k jeho hydrolýze v substrátu. Obdobně jako v předchozích případech platí:

$$\frac{dC_l^B}{dt} = k_3 \cdot C_l^B \cdot C_l^{OH^-} \quad (4)$$

$k_3$  je rychlostní konstanta hydrolýzy barviva v lázni,  $C_l^{OH^-}$  je koncentrace OH skupin vody v lázni

### 4) Sorpce barviva na substrát

Předpokládejme, že průběh sorpce barviva na substrát popisuje Freundlichova izoterma (obr.13). Potom můžeme zapsat:

$$C_s^B = k_4 \cdot (C_l^B)^{n1} \quad (5)$$

$k_4$  je rovnovážná konstanta,  $n1$  exponenciální faktor

### 5) Sorpce hydrolyzátu na substrát

Probíhá též dle Freundlichovy izotermy ( $k_5$  je rovnovážná konstanta,  $n2$  exponenciální faktor)

$$C_s^H = k_5 \cdot (C_l^H)^{n2} \quad (6)$$

Předpokladem tohoto modelu a jeho aplikace je několik zjednodušení. Budeme předpokládat, že sorpce popsaná Freundlichovou izotermou je mnohem rychlejší než hydrolýza a reakce s vláknem. Také pro rychlostní konstanty reakce barviva s vláknem a hydrolýzy barviva ve vlákně budeme předpokládat, že jsou si rovné.

Za těchto předpokladů by mohl být vytvořen model barvicího procesu, v němž by bylo možné sledovat vlivy poměru lázně, násadního procenta atp. a optimalizovat časově teplotní režim.

## 4.4 Desorpce barviva

Při barvení vinylsulfonovým barvivem C.I.Reactive Orange 16, které obsahuje jednu VS skupinu, bylo zjištěno, že při dlouhých časech barvení (již od 90°C) nedochází k zesílení vybarvení ale naopak mají vzorky světlejší odstín než vzorky barvené 60 minut. Proto bylo přikročeno k experimentu kdy byl obarvený a vypraný vzorek prodoben „desorpci“ v alkalické lázni. Její pH bylo nastaveno na stejnou hodnotu jako původní lázně. Pro experiment byla vybrána barviva s různými reaktivními systémy, a později byl experiment proveden i pro jiné barvivo s vinylsulfonovou reaktivní skupinou a barvivo které obsahuje dvě

VS skupiny. Bylo zjištěno, že stabilita vinylsulfonových barviv oproti barvivům s reaktivní skupinou na bázi monochlorotiazinu je slabší.

## 5. Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Práce obsahuje model barvicího procesu, který lze aplikovat na různé typy reaktivních barviv. Chování všech testovaných barviv odpovídá verifikaci. Nejjasnější shoda je u bifunkčního reaktivního barviva (C.I.Reactive Red 227). Dále byla věnována pozornost stabilitě vazby barvivo – vlákno. Obarvené vzorky byly po barvení definovaně prány. Tyto vzorky byly následně podrobeny cyklickému zpracování v alkalické lázni (pH 11,5, 80°C). Barviva obsahující vinylsulfonovou reaktivní skupinu jsou v takové lázni méně stabilní než barviva monochlorotiazinová a barviva bifunkční.

Také byla věnována pozornost cyklickému barvení. Tímto způsobem lze na materiál fixovat značné množství barviva. Je-li potřeba obarvit materiál na extrémně sytý odstín, je vhodnější barvení rozdělit na více cyklů s nižším násadním procentem. Tímto se zamezí jednak problémům s rozpustností barviv, ale hlavně rozsáhlé hydrolyze v lázni. Jistě hydrolyza v méně koncentrované lázni probíhá rovněž, ale nedochází k tak velké konkurenci při obsazování vazných míst. Pravděpodobnost vazby molekuly barviva s celulózu je vyšší.

## 6. Práce autora se vztahem ke studované problematice

1. WIENER,J.- KRYŠTŮFEK, J.- HOBZOVÁ, J.: Saturation of the Cellulose Fibers by Reactive Dyes, AATCC IC&E, September 9-12, 2003, Greenville, SC
2. HOBZOVÁ,J.- WIENER,J.: Saturation of Reactive Dyes on Cotton, 5th International Conference Textile Science, TU Liberec, June 2003, p.597 ISBN 80-7083-711-x
3. HOBZOVÁ,J.- WIENER,J.- KRYŠTŮFEK, J.: Saturation of the Cellulose Fibers by Reactive Dyestuffs, 10<sup>th</sup> International Conference Strutex, TU Liberec, December 8- 9, 2003, p.289, ISBN 80-7083-769-1
4. HOBZOVÁ,J.- WIENER,J.: Saturation of Reactive Dyes on Cotton, International konference „Reactive dyes: A celebration of 50 years of Innovation“, April 14-16, 2004, Manchester, UK
5. WIENER,J.- HOBZOVÁ,J.: Reactice dyes, Česko-Indický seminář, Liberec, 2004
6. HOBZOVÁ,J.- WIENER,J.: Extremely Full Shades in Reactive Dyeing, Slovinsko, ITC&DC, 2004, Dubrovnik, HR, ISBN 953-7105-05-9
7. HOBZOVÁ,J.- WIENER, J.- VALKOVÁ,V.: Reactive dyes on cotton: observing and prediction, 4<sup>th</sup> Central European Conference 2005, TU Liberec, September 7-9, 2005, p.177, ISBN 80-7083-967-8
8. HOBZOVÁ, J.- WIENER, J.: Reactive dyes on cotton: observing and modelling of dyeing process, 37<sup>th</sup> International Symposium of Novelties in Textiles, Ljubljana, Slovenia, June 15 – 17, 2006, ISBN 961-6045-35-0
9. ŠAŠKOVÁ,J.- WIENER,J.: Desorption of dyestuff from reactive dyed cotton, 13<sup>th</sup> International Conference Strutex, TU Liberec, November 27-29, 2006, p.245, ISBN 80-7372-135-X
10. ŠAŠKOVÁ,J.- WIENER,J.: Modelling of reactive dyeing process, 13<sup>th</sup> International Conference Strutex, TU Liberec, November 27-29, 2006, p.379, ISBN 80-7372-135-X
11. ŠAŠKOVÁ,J.- WIENER,J.: Reactive dyes: Observing of the hydrolysis, 6<sup>th</sup> International Conference Textile Science, TU Liberec, June 5–7,2007, p.281, ISBN 978-80- 7372-207-4
12. ŠAŠKOVÁ J.- WIENER J.: Reactive dyes for cellulose: modelling of dyeing process, Autex 2007, Tampere, Finland, 26-28 June 2007, ISBN 978-952-15-1794-5
13. ŠAŠKOVÁ,J.- WIENER,J.: Reaktivní barviva: modelování barvicího procesu a sledování stability vazby barvivo vlákno, Zpravodaj STCHK 58,č.4, 2006, s.7, ISSN 1214-8091
14. ŠAŠKOVÁ, J. – WIENER, J.: Determination of the Hydrolysis of Reactive Dyes, Vlákna a textil, 2 – 2012, s.13 -19, ISSN 1335-0617

## 7. Literatura

- [1] Shore J.: Cellulosics dyeing, Bradford 1991, SDC
- [2] Peters R.H.: The Physical Chemistry of Dyeing, Elsevier 1975
- [3] Červinka O.: Mechanismy organických reakcí, SNTL Praha 1976
- [4] Panchartek J., Štěrbá V., Večeřa M.: Reakční mechanismy v organické chemii, SNTL 1981
- [5] Taylor J.A.: Rev. Prog. Coloration, vol. 30/2000, str. 93
- [6] CIBA, USP 5570642/1998
- [7] Taylor J.A., Pasha K., Phillips D.A.S.: Dyes and Pigments, no. 2-3/2001, str. 145
- [8] Lewis D.M., Renfrew A.H., Siddique A.A.: Dyes and Pigments, no.2/2000, str. 151
- [9] Srikulkit K., Santifuengkul P.: JSDC, vol 116/2000, str. 368
- [10] Sekar N.: Colourage, no. 6/1999, str. 29
- [11] Youssef B.M., Kamel M.M., Allam E., Shokry G.M.: American Dyestuff Reporter, no. 6/2000, str. 18
- [12] Cai Y., Pailthorpe M.T., David S.K.: Textile Res. J., no. 6/1999, str. 440
- [13] Cannon K.M., Hauser P.J.: AATCC Review, no. 5/2003, str. 21
- [14] Gorenšek M., Recelj P., Bukošek V.: Textile Res. J., no. 4/2001, str. 351
- [15] Öner E., Başer I., Acar K.: JSDC, vol 111/1995, str. 279
- [16] Harada N., Fujita M.: SAIL, no. 3/1995, str. 1
- [17] Mukherjee A.K., Gupta B., Chowdhury S.M.S.: American Dyestuff Reporter, no. 2/1999, str. 25
- [18] Fung P.C., Sin K.M., Tsui S.M.: JSDC, vol 116/2000, str. 170
- [19] Uygur A., Hall M.: Melliand Textilber., no. 3/1996, str. 148
- [20] Bradbury M.J., Collishaw P.S., Moorhouse S.: AATCC Review, no. 8/1995, str. 19
- [21] Wallace M.L., Beck K.R., Smith C.B.: AATCC Review, no. 2/2000, str. 39
- [22] Miyamoto T., Sekihachi J., Washimi T.: SAIL. No. 6/2000, str. 1

## 8. Summary

The topic of this thesis is application of reactive dyes on cotton. The scale of reactive dyestuffs with different reactive groups was observed to obtain the complex description of behaviour of reactive dyestuffs in bath in relation with improving of utilisation of dyestuff. Work was aimed to prepare model of dyeing process. It was described by differential equations.

The processes like substantivity of selected dyestuffs, substantivity of their hydrolysed form, rate of hydrolysis during the dyeing, were observed and described separately. The rate of hydrolysis was observed by the help of liquid chromatography, others by spectrophotometrical analysis of residual bathes.

Behind the model of dyeing, the new method of determination of saturation of cotton fabric by reactive dyes was explained. Results provided image about saturation of bonding places in cotton and shows that in the case when „multiple sorption method“ is used, the amount of dye fixed on material increase in comparison with dyeing in bath with high initial amount of dyestuff. It was detected, that after 11 dyeing cycles with initial amount of dye 5% o.w.m. of each cycle, the high ratio of bonding places is still unoccupied. It is clear also, that the final concentration of dye fixed on fibre after 11 cycles depends on size of molecule of dye. The dyes with large molecule provide less concentration of dye on fibre, the dyes with smaller molecule provides higher concentration of dye on fibre.

The method of multiple sorption can be used practically (in production) for dyeing in 2 or 3 cycles. The method of determination of „practical“ saturation values by evaluation of Kubelka-Munk function was described for practical use.





Vydala Textilní fakulta, Technické univerzity v Liberci  
jako interní publikaci pod pořadovým číslem DFT/6/2012  
v počtu 20 výtisků.