

11 Reaktivní barviva

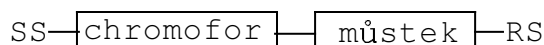
V této kapitole budeme hovořit o reaktivních barvivech v plné šíři, i když reaktivní azobarviva představují asi 80% všech vyráběných reaktivních barviv a bylo by možné tuto kapitolu zařadit jako podkapitolu barviv azových.

Pojmenování reaktivní barvivo se odvozuje od skutečnosti, že barvivo chemicky reaguje se substrátem (vláknem) a mezi chromoforem a substrátem se utvoří kovalentní vazba. Jelikož kovalentní vazba je velmi pevná (energie potřebná k jejímu rozštěpení činí 215 - 300 kJ.mol⁻¹) tak v porovnání s ostatními typy barviv (např. vodíková vazba má energie 21 - 30 kJ.mol⁻¹) jsou vybarvení reaktivními barviv velmi stálá v praní a otěru.

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 na celulosová vlákna, kde postupně začala dominovat a dodnes představují hlavní třídu barviv na celulosu. V současnosti se reaktivní barviva na vlnu a polyamid opět vrací na trh a to z ekologických a zdravotních důvodů, protože kovokomplexní barviva na bázi Cr³⁺ a Co³⁺ jsou postupně zakazována (např. dětské oblečení, autopotáhy, ponožky, apod).

Reaktivní azobarviva se vyznačují vysokými mokřými stálostmi, vytažlivostmi z lázně podle typu barviva 60-95%, vysokou brilantností, v porovnání s kypovými barvivami nižší cenou a jednoduchou aplikací.

Reaktivní barvivo má obecně konstituci zobrazenou na obrázku 11-1.



Obrázek 11-1. Obecná struktura reaktivního barviva

V obrázku 11-1 SS značí solubilizační skupinu (obvykle SO₃H), která způsobí, že barvivo je rozpustné ve vodě. RS značí reaktivní skupinu, která reaguje s vláknem. Chromofor je nositel barevnosti, čili konjugovaný systém π a n elektronů. Chemický můstek je v molekule reaktivního barviva proto, aby oddělil reaktivní skupinu od chromoforu, aby chromofor a reaktivní skupina netvořili jeden konjugovaný systém. Je to proto, aby reakcí s vláknem nedocházelo ke změnám barevnosti. Můstek se také říká spacer, nebo izolant.

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

Prvním problémem je afinita barviva k vláknem, 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 vláknem 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 anebo nezreagované.

Třetím problémem je stabilita vazby BARVIVO-SUBSTRÁT. Pro živočišná vlákna a syntetické polyamidy je potřeba, aby tato vazba byla dostatečně stabilní jak v prostředí kyselém (barvicí prostředí pro barvení živočišných materiálů a

polyamidu), tak i slabě alkalickém (mírně zásaditá vypírka nefixovaného barviva po barvicím procesu prováděná u vlny obvykle vodou a čpavkem, v poslední době za přítomnosti terciárních aminů.

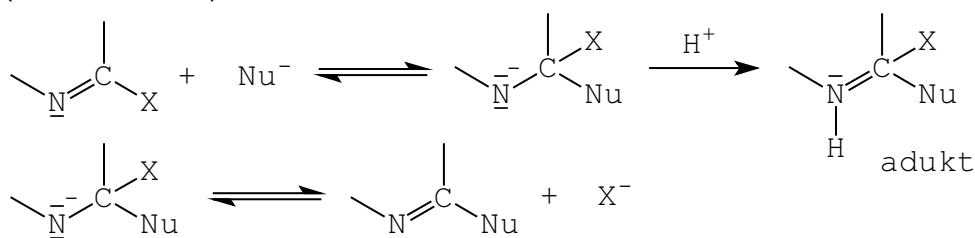
Je-li substrátem celolosa, musí tato kovalentní vazba být pevná v silně alkalickém prostředí (při teplotách barvení).

Základní problém reaktivních barviv na vlnu je, že afinita barviv majících solubilizační sulfoskupiny je vůči vlně vysoká a přitom stupeň fixace závisí na typu reaktivního barviva. Barvivo ať už nezreagované či zhydrolyzované lze jen obtížně vyprat z obarveného substrátu právě pro jeho vysokou afinitu k vláknu, kdy nemůžeme použít příliš alkalickou prací lázeň z důvodu poškození proteinového vlákna. Výsledkem pak je, že vybarvený substrát může vykazovat špatné výsledky testů v praní.

11.1 Základní typy reaktivních skupin

Z hlediska mechanismu fixační reakce rozlišujeme čtyři základní typy skupin.

1/ Skupiny, které reagují nukleofilním bimolekulárním (heteroaromatickým) substitučním mechanismem. Základem mechanismu (obr. 11-2) 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 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{atd.}$).

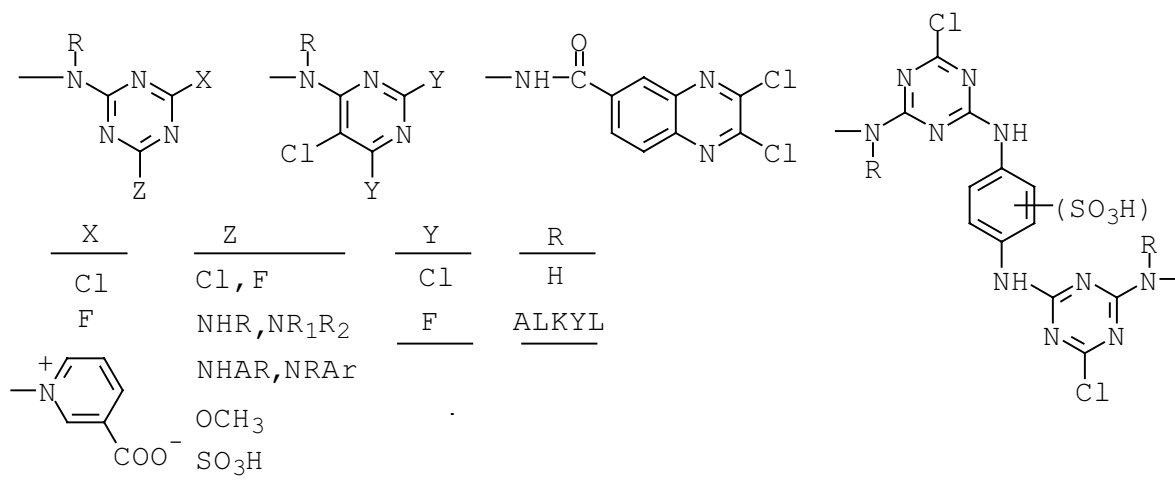


Obrázek 11-2. Adičně - eliminační mechanismus nukleofilní substituce

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

Nejdůležitější skupiny tohoto typu jsou na bázi 6π elektronových dusíkatých heterocyklů a to triazinu, pyrimidinu a chinoxalinu, kde odstupujícími nukleofily (X) jsou chlor, fluor anebo kvarterní dusíkatá skupina, například kyselina nikotinová (obr. 11-3).

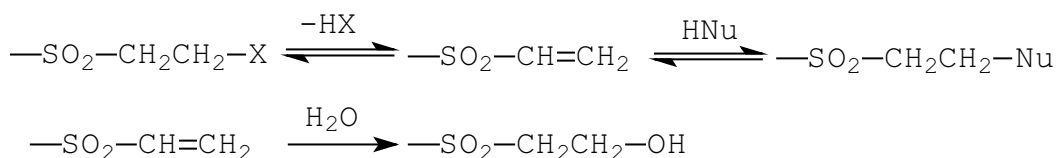
U všech těchto reaktivních skupin platí, že čím je heterocyklus elektro-negativnější (čím více odtahuje elektrony), tím nukleofilní skupina X^- snadněji odstupuje. Proto u dichlortriazinových barviv první chlor odstupuje při cca. 40°C (a je nahrazen elektron-donorní skupinou), zatímco druhý až při cca. 90°C . Z téhož důvodu fluortriazinová barviva jsou reaktivnější než chlortriazinová.



Obrázek 11-3. Reaktivní skupiny reagující adičně-eliminačním mechanismem

V případě tzv. heterobifunkčních reaktivních barviv (jedná se o kombinaci dvou reaktivních skupin reagujících různým fixačním mechanismem) je substituent Z obvykle $-\text{NH-ALKYLEN-SO}_2\text{-CH=CH}_2$ (aktivovaná forma) anebo v blokové formě např. $-\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$.

2/ Skupiny, které reagují nukleofilním adičním mechanismem, kde eliminace předchází adici. Mechanismus (obr.11-4) lze popsat jako obecně bázičky katalyzovanou eliminaci odstupující nukleofilní skupiny následovaná specificky bázičky katalyzovanou adicí nukleofilní funkční skupiny (HY) substrátu.



Obrázek 11-4. Eliminačně - adiční mechanismus nukleofilní substituce

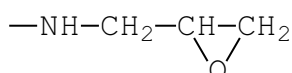
Adice H-Nu je na dvojnou vazbu antimarkovnikovská, protože vedle dvojné vazby je silná elektron-akceptorní skupina.

Nejdůležitější skupiny tohoto typu jsou:

2-sulfátoethylsulfonylová $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$,

2-N-methyltaurinoethylsulfonylová $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$,

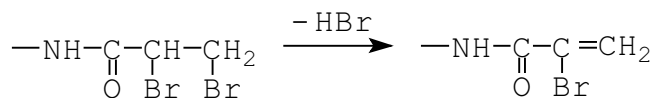
glycidylaminová



Reakční mechanismus se vyznačuje tím, že substrát se neúčastní prvního eliminačního kroku. To umožňuje pracovat při konstantním pH (v pufru) a optimalizovat tím poměr rychlosti tvorby vinylového derivátu a rychlosti difuze barviva, což umožní získat uniformní vybarvení. Stupeň fixace tím také závisí na typu a koncentraci pufru.

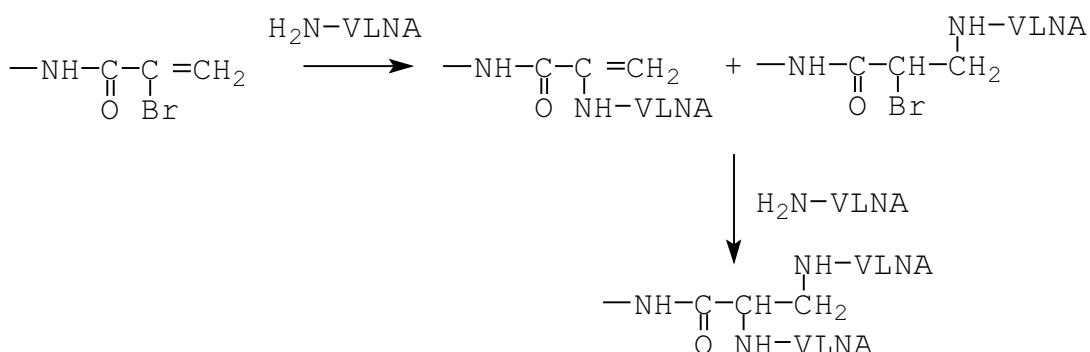
3/ Skupiny, které reagují několika adičními a eliminačními kroky s nukleofilními skupinami substrátu. Zde se v podstatě jedná o dvě reaktivní skupiny, fungující na

stejném principu, kde 2,3-dibrompropanoylaminová skupina účinkem alkálií přechází na skupinu 2-bromoakryloylaminovou (obr. 11-5).



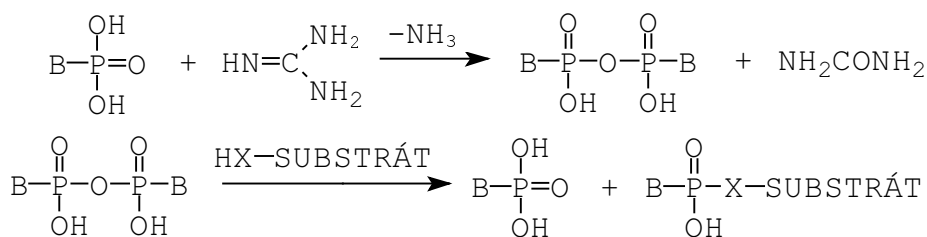
Obrázek 11-5. Vznik 2-bromoakryloylaminové skupiny z jejího prekursoru

Toho lze docílit buď v barvicí lázni anebo přímo „u výrobce“. Jedná se o skupinu bifunkční a tzv. zesíťující, kde její reakci s vlněným vláknem ukazuje obrázek 11-6.



Obrázek 11-6. Fixace α -bromoakrylamidické skupiny na vlnu

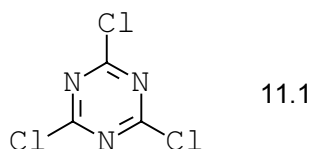
4/ Skupina -P(O)(OH)₂, která je založena na tvorbě esterů fosfonové kyseliny. Tato barviva byla vyvinuta pro tiskové barvení celulosy, kde se barvivo nanese na povrch substrátu a teplotou 200°C za přítomnosti dehydratačního činidla (např. kyanamidu, dikyanu, guanidinu) zafixovala k materiálu. Reakční schéma fixace (obr. 11-7) je uváděno pro lepší přehlednost pro celé barvivo. Je-li barveným substrátem celuloza, potom nukleofilní skupinou je hydroxyl (X=O). V případě barvení vlny je nukleofilem aminoskupina (X=NH).



Obrázek 11-7. Schéma fixace fosfonového barviva

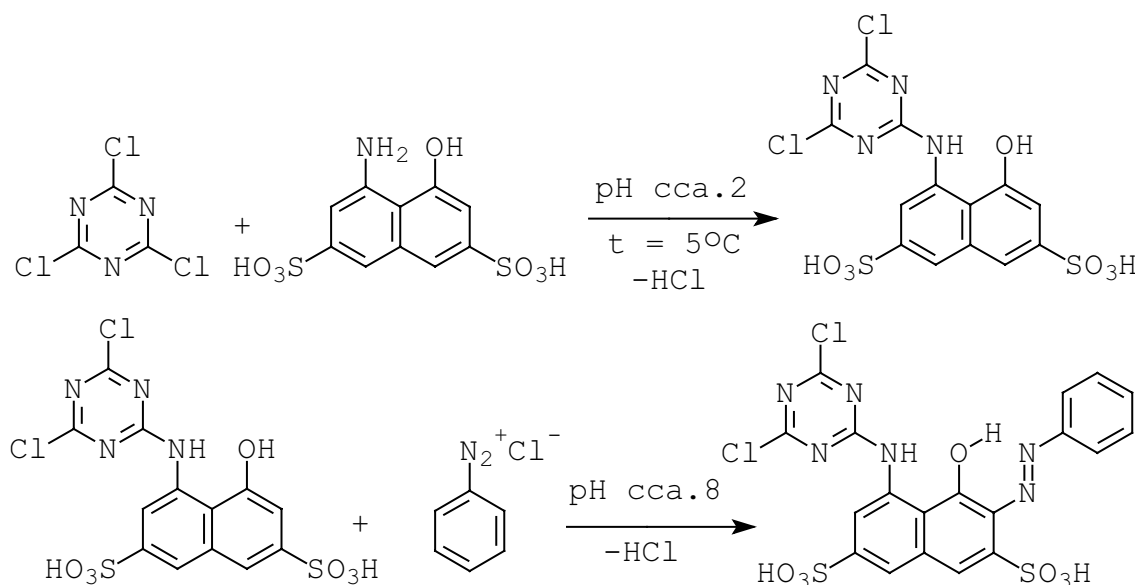
11.2 Reaktivní barviva na bavlnu (celulosová vlákna)

Tato barviva reagují s OH skupinou celulosy za tvorby etherů a nebo esterů. Nejpoužívanějšími barvivy jsou barviva na bázi kyanurchloridu, čili 1,3,5-trichlortriazin (11.1).



V kyanurchloridu jsou všechny tři chlory rovnocenné a přibližně platí, že první chlor je substituován nukleofilní skupinou substrátu při 0-20°C, druhý při 40-50 °C a třetí při 90-100 °C.

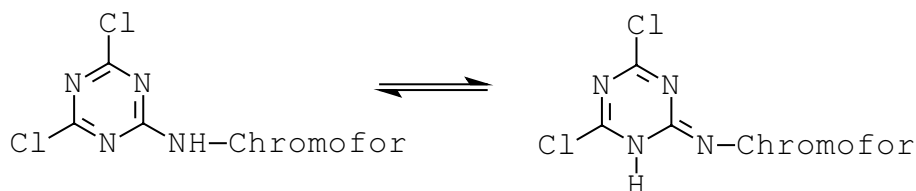
Jako příklad si uveďme reaktivní červeně založené na H-kyselině. Ostazinová červeň S-5B (C.I: Reactive Red 2) se připravuje podle schéma, zobrazeného na obrázku 11-8.



Obrázek 11-8 Příprava Ostazinové červeň S-5B

Touto červení se vybarvuje bavlna přibližně při 40°C (odtud název studená reaktivní barviva, označení S). Můstkem (izolantem) je v barvivech tohoto typu iminoskupina (-NH-).

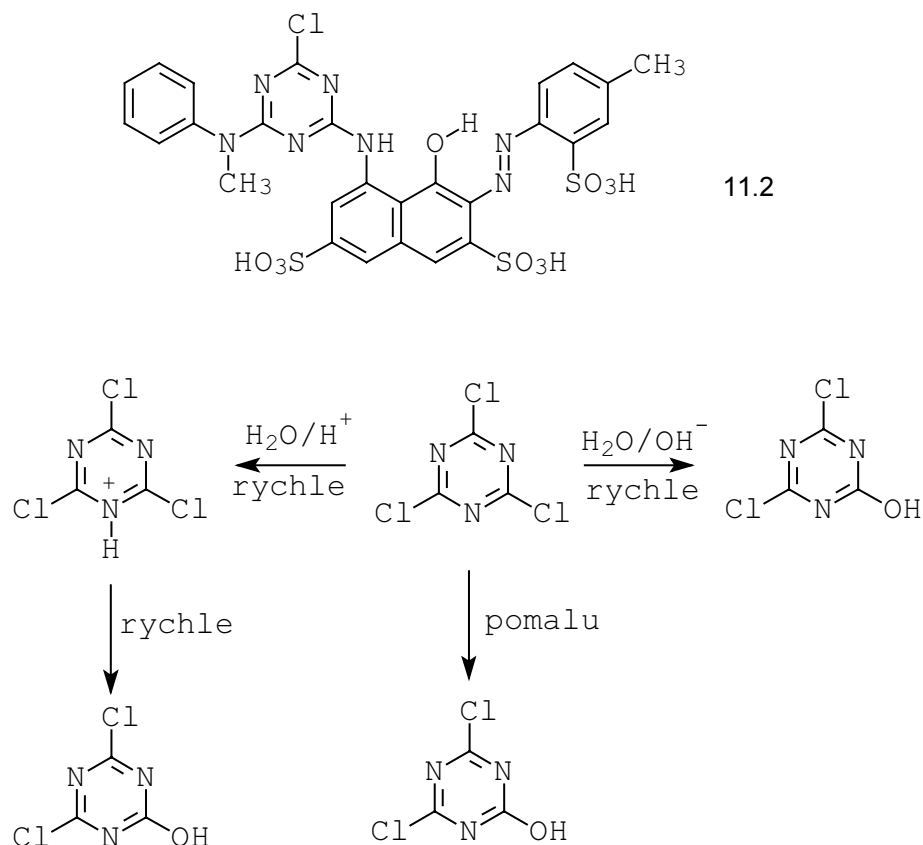
Substituce druhého chloru probíhá obtížněji z důvodu tautomerního přesmyku (obrázek 11-9), který snižuje parciální kladný náboj na uhlíku, na němž je navázán chlor.



Obrázek 11-9. Tautomerní přesmyk

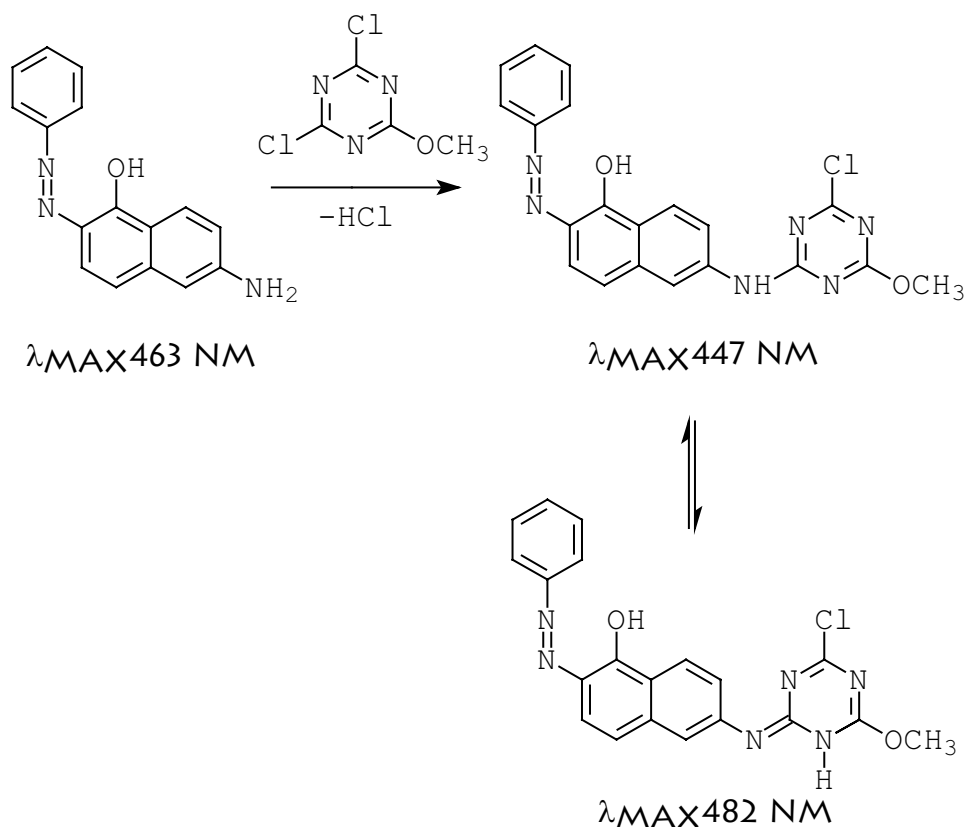
Při syntéze se nesmí zapomenout, že kyanurchlorid ve vodě snadno hydrolyzuje, přičemž tato hydrolyza (nukleofilní substituce) je usnadněna jak přítomností alkálií, tak i kyselin (obrázek 11-10). Toto ostatně platí i pro oba další chlory.

Jestliže má kyanurchlorid nahrazeny dva atomy chloru dvěma chromofory, potom dostáváme tzv. horké reaktivní barvivo (označení H), např. Ostazinovou reaktivní červeně H-3B (C.I. Reactive Red 45), kterou se barví bavlna při 90-100°C (11.2). Postup přípravy je na začátku stejný jako u předešlého barviva, to je, že nejprve se připraví barvivo studené a potom se při 40°C nahradí druhý chlor N-methylanilinem.



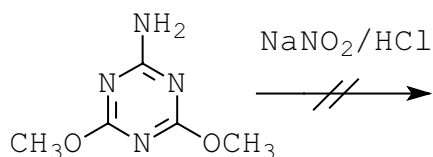
Obrázek 11-10. Hydrolýza kyanurchloridu

Povšimněme si, že u Ostazinové reaktivní červeně H-3B je u jednoho iminového dusíku vodík nahrazen methylem. To je z důvodů zamezení tautomerie (alespoň jedné, protože připravit N-methyl derivát H-kyseliny by bylo velmi obtížné a tudíž drahé) a usnadnění tak substituce třetího chloru při barvení (obrázek 11-13). Dojde tak k lepší selektivitě reakce s celulosou (konkurenční reakcí je nežádoucí hydrolýza). Zároveň se tím docílí také toho, že takto alkylovaný dusík mezi triazinovým cyklem a chromoforem se stane lepším izolantem. To se projeví v menší citlivosti vybarvení na pH prací lázně. Na druhou stranu barviva, kde jsou dusíky alkylovány mají horší vytažlivosti z lázně, čili menší substantivitu k celulosovému vláknu. To je v soulase se známým faktem, že afinitu k celulose mají velké planární molekuly (alkylace tuto planaritu poruší). Ukažme si na příkladu jednoho barviva (obrázek 11-11), jak tautomerie (na dusíku) ovlivní jeho spektrální vlastnosti (maxima absorpce vypočtena PPP programem).

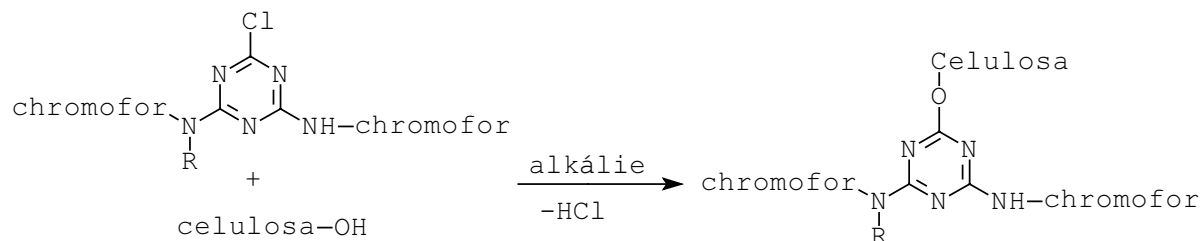


Obrázek 11-11. Spektrální vlastnosti tautomerů barviva (vypočteno PPP)

Zároveň z obrázku 11-11 vidíme, že triazinový heterocyklus je velmi silným akceptorem elektronů (odtahuje elektrony z aminodusíku). Je-li na triazinovém heterocyklu aminoskupina, tak ji právě z výše zmíněných důvodů nelze diazotovat (obrázek 11-12)

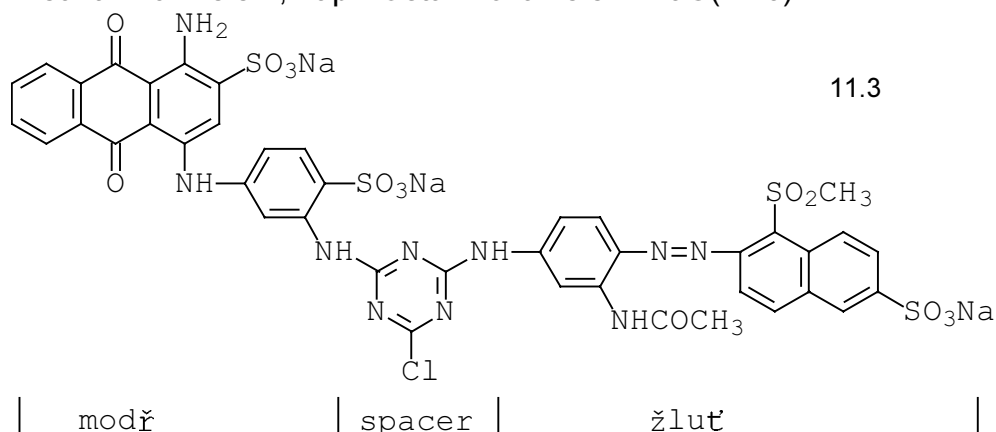


Obrázek 11-12. Nemožnost přípravy diazoniových sloučenin od aminotriazinu



Obrázek 11-13. Reakce horkého reaktivního barviva triazinového typu s celulosovým vláknem

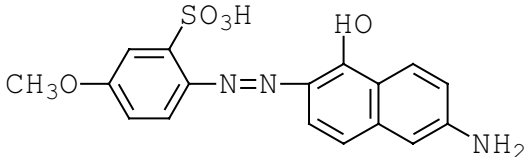
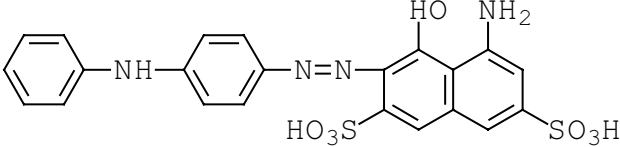
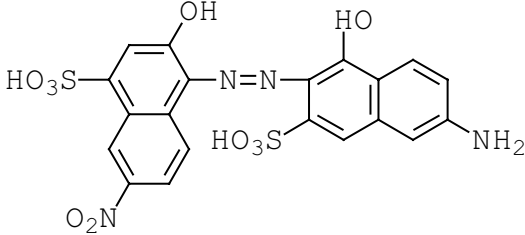
U horkých reaktivních barviv je samozřejmě možné nahradit dva chloxy dvěma různými chromofory a kombinovat tak barvy. Hlavně se toho využívá při syntéze horkých reaktivních zelení, např. Ostazinová zeleň.H-3G(11.3).



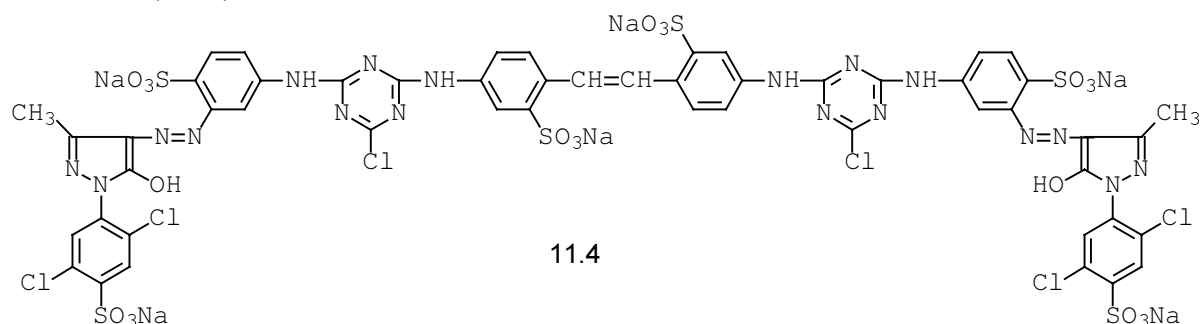
Obvykle pro přípravu reaktivních barviv na bázi kyanurchloridu musí být připraveny chromofory, které mají ve své molekule dostatečně bázičnou aminoskupinu. Těmto sloučeninám barváři říkají báze a následující tabulka ukazuje přehled několika používaných bází.

Tabulka 11-1. Přehled několika používaných barvářských azových bází pro syntézu reaktivních barviv

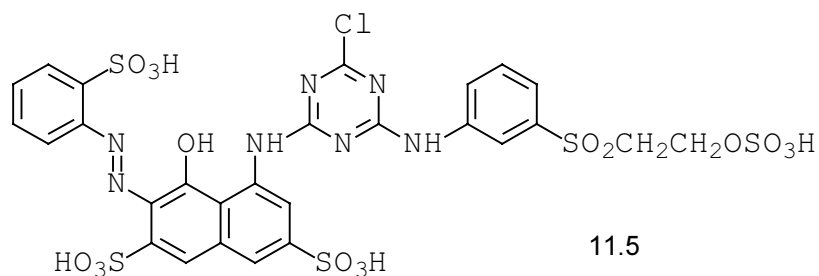
Konstituce báze	Použití
	žlutě
	žlutě
	oranže

	červeně
	modře
	černě -zde se ale provede kondenzace s kyanurchloridem, potom se druhý chlor nahradí čpavkem a posléze provede komplexace Cr ³⁺ a Co ³⁺

V současné době, hlavně v barvárnách, které se nachází ve vnitrozemí, je stále větší problém anorganické soli, které obsahují odpadní barvicí lázně (nezapomeňme, že barvení reaktivními barvivy se uskutečňuje kvůli vytažení barviva z lázně na vlákno v podstatě z nasycených roztoků soli). Zároveň se žádá, aby stupeň fixace byl velmi vysoký (nad 90%), aby nedocházelo k obarvování odpadních vod. Z těchto důvodů výrobci přišli na trh s novými barvivy, která mají větší planární molekuly (tím lepší substantivitu) a která mají více reaktivních skupin, tak aby reakce s vláknem byla statisticky pravděpodobnější. Například **homobifunkční C.I. Reactive Yellow 35 (11.4)**.

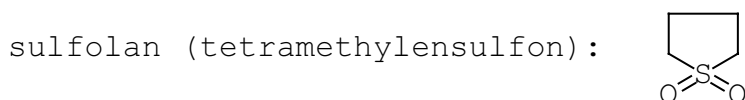
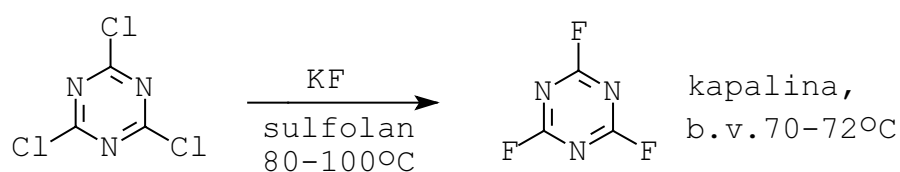


Pokud mají dvě různé reaktivní skupiny, pak se jim říká **heterobifunkční**. Příkladem těchto barviv jsou japonská barviva Sumifix Supra, kde se jedná o kombinaci chlorotriazinové a vinylsulfonylové reaktivní skupiny, například červeně (11.5) Sumifix Supra Brilliant Red 2BF (C.I. Reactive Red 194).



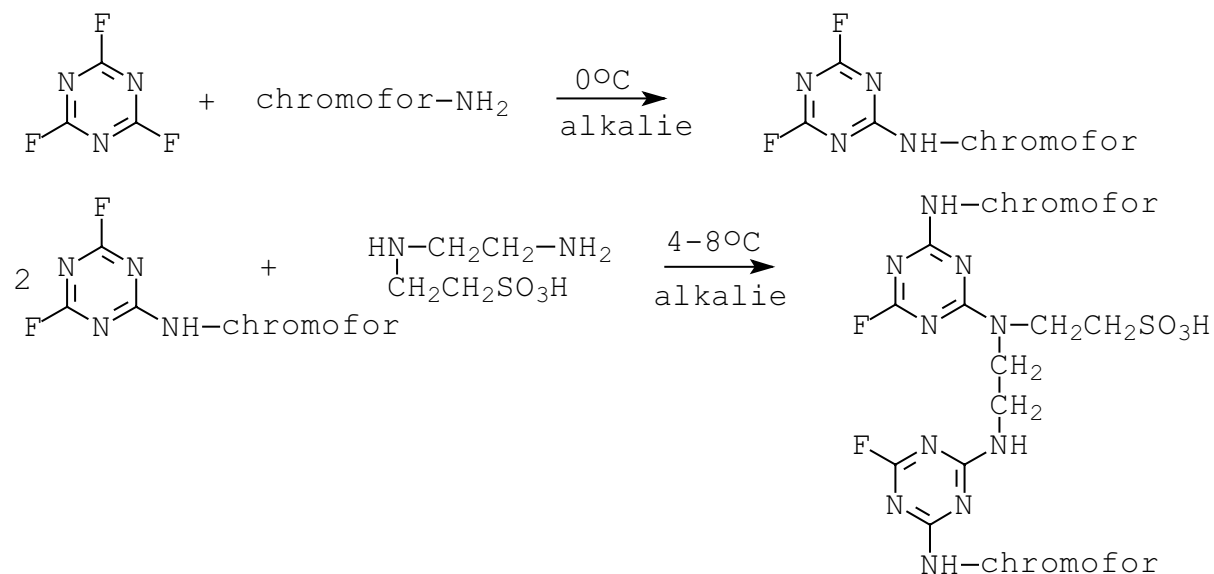
Heterobifunkční barviva obecně jsou méně citlivá na podmínky barvení, hlavně pak na teplotu barvení.

V řadě reaktivních barviv na celulosová vlákna je kyanurchlorid nahrazen kyanurfluoridem. Kyanurfluorid lze připravit například substitucí chlorů v kyanurchloridu v aprotickém rozpouštědle působením KF (obrázek 11-14).



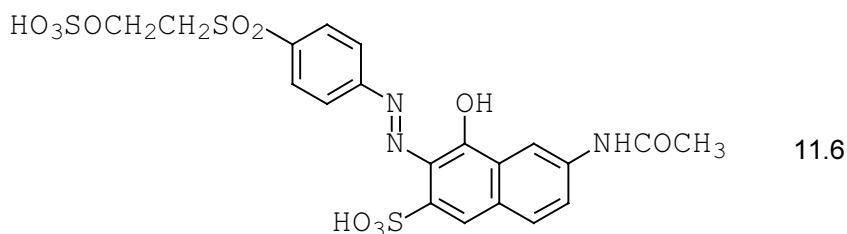
Obrázek 11-14. Syntéza kyanurfluoridu

Kyanurfluorid je reaktivnější než kyanurchlorid. Při syntéze barviv se postupuje např. tak, že v prvním kroku reaguje báze barviva (tabulka 11-1) s kyanurfluoridem v ledové tříšti při pH 6 (pufrováno K_2HPO_4 , NaOH). Posléze se přidá odpovídající molární množství například N-(β -sulfoethyl)-ethylendiaminu a při pH=8-9 vzniknou homobifunkční barviva (obrázek 11-15), která lze aplikovat z barvicí lázně, která má snížený obsah solí a která reagují s celulosou za nižších teplot.

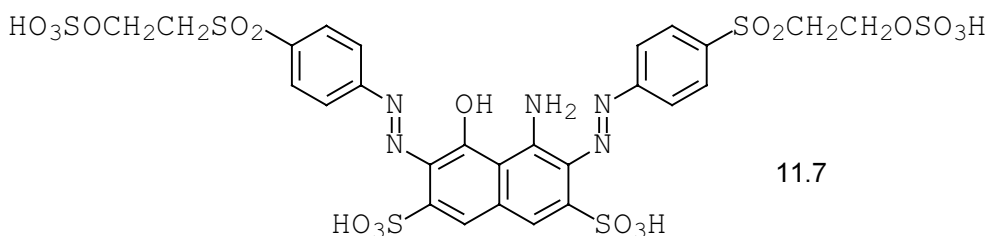


Obrázek 11-15. Syntéza kyanurfluoridu

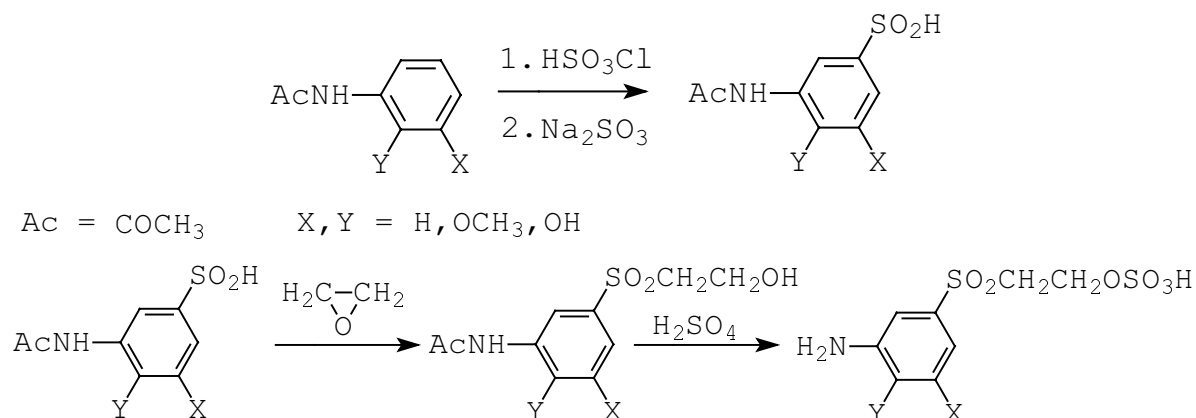
Druhou nejpoužívanější skupinou reaktivních barviv na celulosová vlákna jsou **vinylsulfonylová barviva**. Tato barviva se prodávají v tzv. blokované formě a barvení těmito barvivy probíhá ve dvou krocích (viz obrázek). Jejich syntéza je poměrně jednoduchá (proto se jedná o barviva levná) a vychází např. z p-aminofenylsulfátoethylsulfonu (PAFSES), který se diazotuje a kopuluje na potřebnou pasivní komponentu. Např. Ostazinová oranž V-3R (C.I. reactive Orange 16) (11.6).



Příkladem vinylsulfonylového homobifunkčního barviva je Ostazinová čern V-B (C.I. Reactive Black 5) (11.7).

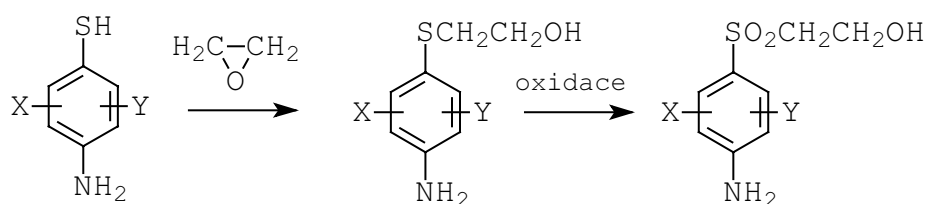


Reaktivní barviva 2-sulfátoethylsulfonylového typu se obvykle syntetizují tak, že se připraví nejprve aktivní komponenta (to jest komponenta, která má aminoskupinu schopnou diazotace či kondenzace), která má již reaktivní skupinu připravenou. V zásadě existují dva syntézní postupy. První způsob začíná chlorsulfonací a přípravou sulfinové kyseliny, na kterou se působí ethylenoxidem (obr. 11-16).



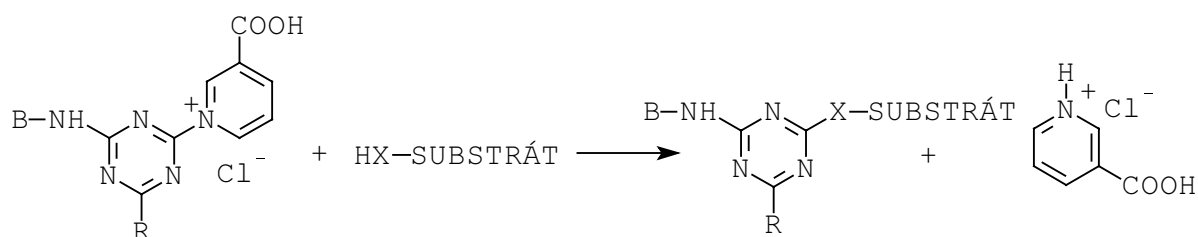
Obrázek 11-16. Syntéza 2-sulfátoethylsulfonylové reaktivní skupiny ze sulfinové kyseliny

Druhý způsob (obr.11-17) vychází z thiolů, na které se rovněž působí ethylenoxidem. Sulfataci alkoholu kyselinou sírovou lze provést buď u aktivní komponenty anebo se často provádí až u hotového barviva.



Obrázek 11-17. Syntéza 2-hydroxyethylsulfonylové skupiny z thiolu

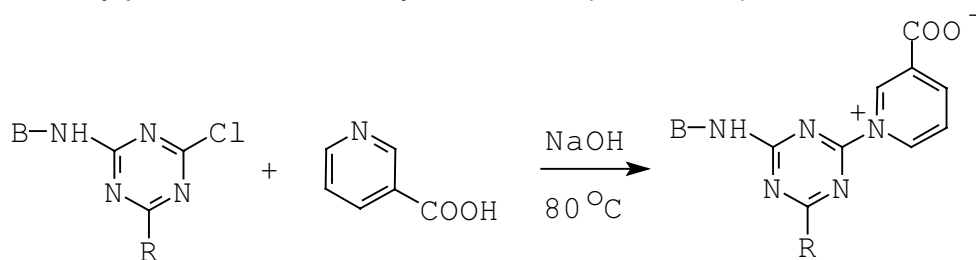
Další reaktivní skupinou komerčně používanou v reaktivních barvivech pro celulosu jsou barviva, kde odstupující skupinou je kyselina nikotinová (obr. 11-18).



Obrázek 11-18. Fixační reakce barviv obsahujících nikotinovou reaktivní skupinu

Jedná se o barviva, která se aplikují z neutrální lázně, protože za alkalických podmínek rychle probíhá jejich neobvyklá přeměna na příslušné (a nereaktivní) aminoderiváty. Tato barviva jsou použitelná pro barvení živočišných materiálů, včetně barvení kůží, kde teplotní podmínky barvení jsou mírné (40-60°C).

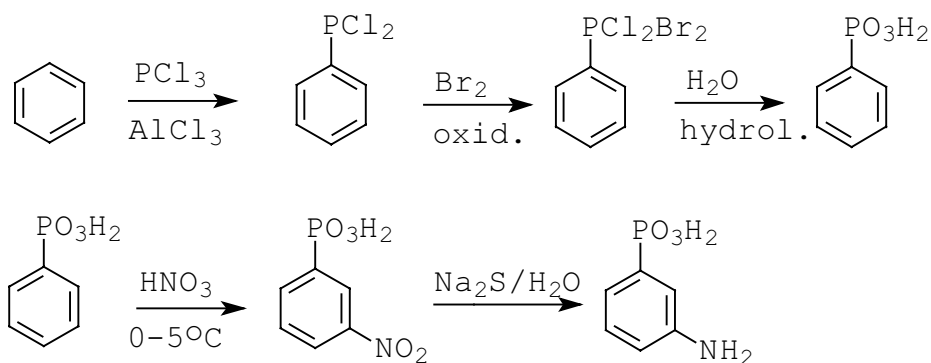
Jejich syntéza vychází z příslušného derivátu monochlortriazinu kvarternizační reakcí s kyselinou nikotinovou ve vodném prostředí. V průběhu reakce se přidává alkálie tak, aby pH reakční směsi bylo neutrální (obr. 11-19).



Obrázek 11-19. Syntéza nikotinových reaktivních barviv kvarternizační reakcí

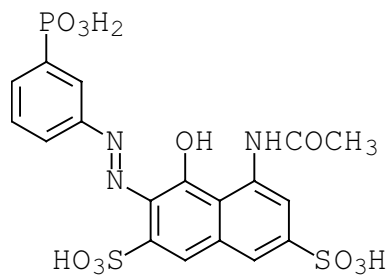
Barviva s fosfonovou reaktivní skupinou byla zavedena v 70-tých letech firmou ICI pod značkou Procion T jako barviva pro barvení celulosových vláken.

Syntéza těchto barviv, pokud se jedná o azobarviva, je snadná, je-li k dispozici klíčová komponenta, to je 3-aminofenylfosfonová kyselina. Její syntéza je naopak velmi komplikovaná (obr. 11-20)

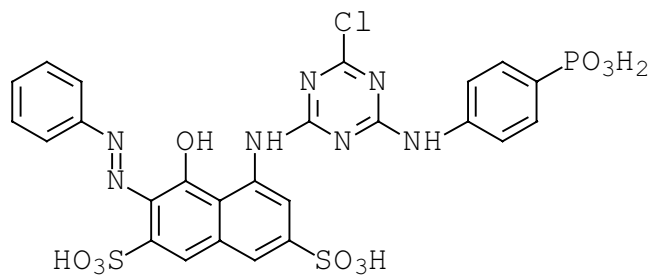


Obrázek 11-20. Syntéza 3-aminofenylfosfonové kyseliny

3-Aminofenylfosfonovou kyselinu lze diazotovat a kopulovat na potřebnou pasivní komponentu a připraví tak např. následující červeň (11.8), nebo ji kondenzovat se studeným reaktivním barvivem dichlorotriazinového typu, např. červeň (11.9).



11.8



11.9

Tato barviva vynikají tím, že nemůžou během skladování hydrolyzovat. Výhodou či nevýhodou je to, že díky skupině PO_3H_2 jsou velmi rozpustná ve vodě, takže je lze jen s obtížemi izolovat z reakční směsi. Na druhou stranu se tato barviva používají v kapalné formě (vysoce konc. vodné roztoky) v moderních barvárnách s kontinuálním dávkováním barviva.

Při aplikaci těchto barviv na potisk vlny bylo prozatím zjištěno, že pouze cca. 20-40% barviva bylo fixováno, což je z hlediska dalšího zpracování a ekonomiky barvení nepřijatelné.

11.3 Reaktivní barviva na živočišná vlákna a syntetické polyamidy

Následující tabulka 11-2 udává hlavní komerčně používané reaktivní systémy v reaktivních barvivech určených pro barvení vlny a polyamidu.

Tabulka 11-2. Komerční typy reaktivních systémů pro vlnu a polyamid

Reaktivní skupina	Název	Výrobce	Rok zavedení
akryloylaminová	Procilan	ICI	1964

2-bromakryloylaminová	Lanasol	CIBA	1966
2,4-difluor-5-chlor-pyrimidinylová	Verofix	BAYER	1970
	Drimalan F	SANDOZ	1970
2-sulfátoethylsulfonylová	Hostalan	HOECH ST	1971
2-N-methyltaurinoethylsulfonylová	Procilan E	ICI	1985

U barviv typu Hostalan a Procilan E je funkční vinylsulfonylová skupina ($-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) blokována. Tyto deriváty se teprve v barvicí lázni postupně aktivují na reaktivní vinylsulfonyl, který reaguje s nukleofilní skupinou vlny. Rozdíl mezi Hostalany a Procilany E je v tom, že u Hostalanů je odstupující sloučeninou H_2SO_4 . Aktivace vyžaduje neutrální až mírně alkalické podmínky. Procilany E se aktivují odštěpením N-methyltaurinu ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), které probíhá za mírně kyselých podmínek ($\text{pH} \cong 5$), které jsou pro barvení vlny podstatně příznivější.

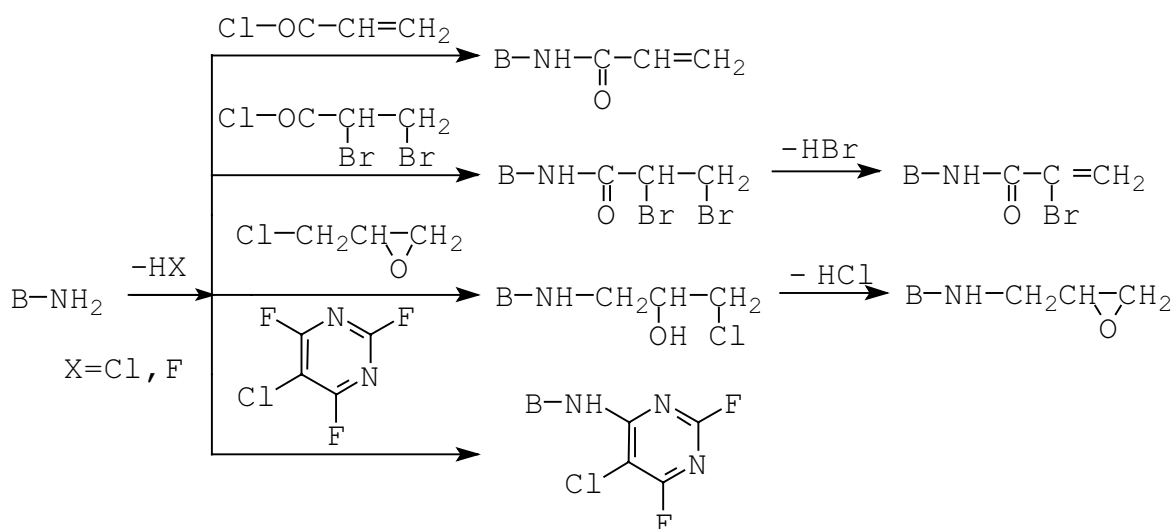
Barviva tohoto typu vykazují výborné egalizační vlastnosti díky blokované reaktivní skupině, kdy v počátcích barvení se barvivo chová v podstatě jako kyselé barvivo vykazující výborné migrační vlastnosti.

Fluor-chlorpyrimidinová barviva (Verofix, Drimalan F) vykazují velmi vysoké fixační výtěžky (často až 95 % barviva je fixováno), což se přisuzuje schopnosti obou atomů fluoru reagovat s nukleofilními skupinami vlny. Atom F v poloze 4 je nejreaktivnější. Takto reaktivní barvivo je na vlnu nepoužitelné, pokud se nepoužijí pomocné textilní prostředky (PTP).

Bromakrylamidová barviva (Lanasol) jsou barviva bifunkční, kdy reaktivní skupina může reagovat s nukleofilní skupinou adicí a s dalším nukleofilem substitucí.

Jako všechna aniontová barviva (vodorozpustná), vykazují reaktivní barviva schopnost adsorpce na špičce vlákna a nechávají slabě obarven kořen vlákna. Jestliže pak proběhne fixační reakce, kořen vlákna zůstane neobarven a výsledné obarvení se pak jeví jako tzv. neklidné. Proto rychlost reakce barviva s vláknem se musí ovládat tak, aby došlo k rovnoměrnému natažení barviva do vlákna. Toho se docílí amfoterními či slabě kationaktivními PTP. Předpokládá se, že aniont barviva utvoří s kationtem PTP komplex, který v počáteční fázi barvení za nižších teplot se natahuje na povrch vlákna rovnoměrněji, než barvivo samotné. Když teplota barvicí lázně stoupne, komplex se rozpadne a barvivo penetruje do vlákna a reaguje s vláknem.

Jedna skupina výše uvedených reaktivních barviv je syntetizována z barviv, majících ve své molekule dostatečně bázičskou aminoskupinu (obr. 11-21).



Obrázek 11-21. Schema přípravy reaktivních barviv modifikací aminoskupiny

Všechny uvedené reakce mají tu výhodu, že se provádějí ve vodném prostředí, za přidavku alkálie (pro odstranění vznikajícího halogenvodíku HX) a při teplotách běžných v barvářské chemii. V některých případech lze jako reakční prostředí použít směs vody a acetonu, ve které jsou lépe rozpustná halogenová činidla.

Zatímco epichlorhydrin, 2,3-dibrompropionylchlorid a akryloylchlorid jsou běžně dostupné, jiná situace je v případě trifluor-chlor-pyrimidinu, který se připravuje z odpovídajícího tetrachlor-pyrimidinu výměnou halogenů pomocí HF nebo NaF.

V případě, že bychom chtěli syntetizovat monofluortriazinová barviva, která jsou reaktivnější než monochlorotriazinová barviva a tedy lze s nimi případně počítat jako vhodnými pro barvení vlny, nesmíme zapomenout, že substituce dvou atomů fluoru aminy (barevnými bázemi) je velmi obtížná, protože významně probíhá hydrolyza. Teprve v sedmdesátých letech Ciba-Geigy našla způsob, jak tuto hydrolyzu minimalizovat.

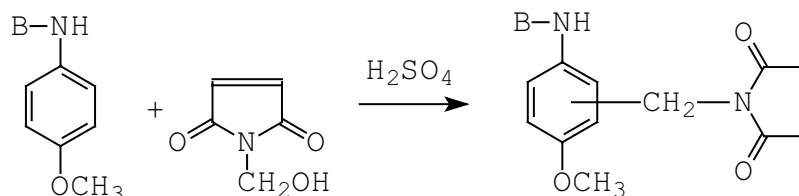
V závěru této kapitoly je zmíněna skutečnost, která hodně napovídá o tom, jak by mělo vypadat reaktivní barvivo na vlnu a polyamid. Několik autorů pozorovalo, že vlna vybarvená reaktivním barvivem je pozoruhodně chráněná před alkalickými podmínkami. Dále bylo zjištěno, že vlněné vlákno vybarvené reaktivním barvivem vykazuje lepší pevnost. Tento jev lze vysvětlit tím, že většina reaktivních barviv (skupin) na vlnu má zesíťující charakter. Naopak ochrana vlákna před alkalickou hydrolyzou se vysvětluje hůře. Má se za to, že reaktivní barvivo reaguje především s velmi reaktivními aminoskupinami lysinového zbytku a tím se dospěje ke stabilizaci vlněného proteinu.

Z výše uvedených faktů vyplývá, že nejúspěšnější jsou dvě skupiny barviv. První je ta, kde se vlněné vlákno nejprve částečně obarví za mírně kyselých podmínek a potom přidavkem alkálie dovybarví na požadovanou sílu vybarvení. Jedná se o bifunkčních reaktivních skupiny 2-bromakryloylaminového nebo trihalogenpyrimidinového typu. Druhou skupinou jsou pak vinylsulfonylová barviva (opět se dvěma či více reaktivními skupinami tak, aby barvivo mělo zesíťující charakter), která se aplikují na vlnu z mírně kyselá lázně.

11.4 Nové reaktivní systémy

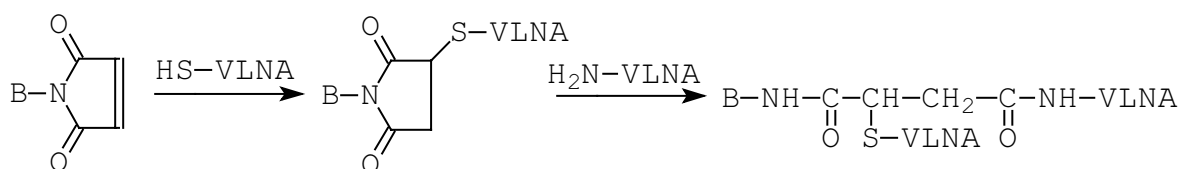
Byla připravena řada nových reaktivních systémů, ale jenom některé jsou z technologického či aplikačního hlediska nadějně.

Patentovaným reaktivním systémem je maleinimidová skupina, kdy zamýšlená reaktivní barviva se mohou připravit z kyselých barviv například Teherniac-Einhornovou reakcí (obr. 11-22).



Obrázek 11-22. Teherniac - Einhornova reakce

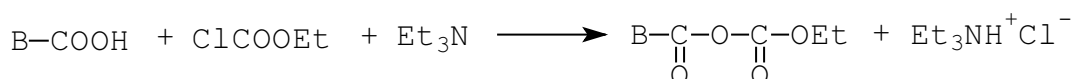
Kupříkladu modř na bázi kyseliny bromaminové vykazovala při pH=4 (teplota barvení 80°C) stupeň fixace na vlnu 96%. Tato vysoká hodnota je způsobena tím, že skupina je bifunkční, kdy v prvním stupni dojde k adici nukleofilní SH skupiny a posléze se otevře kruh spojený s adicí aminoskupiny substrátu (obr. 11-23).



Obrázek 11-23. Fixace barviv obsahujících maleinimidovou reaktivní skupinu

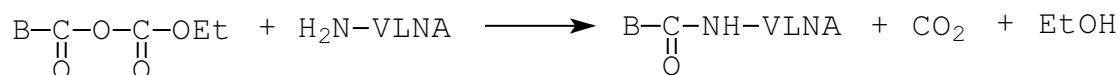
Maleinimidová skupina je za normálních podmínek dostatečně stabilní. V barvicí lázni, zvláště pak při pH => 8, může probíhat nežádoucí hydrolyza za vzniku nereaktivní kyseliny.

Další skupinou je smíšený anhydrid, který se připravuje z barviva (B) majícího ve své molekule karboxylovou skupinu (obr. 11-24).



Obrázek 11-24. Syntéza reaktivního smíšeného anhydridu

Uvedená barviva reagují s aminoskupinami substrátu (obr.11-25) za vzniku amidické vazby.

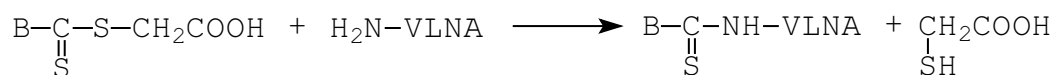


Obrázek 11-25. Fixační reakce barviv obsahujících smíšený anhydrid

Barví se z mírně kyselé až neutrální barvicí lázně. Vybarvená vlna či polyamid vykazují vysoké stálosti v praní. Jestliže výše uvedená barviva nemají solubilizační skupiny, pak se jedná o tzv. disperzní reaktivní barviva, která díky tomu, že sama reaktivní skupina způsobí částečnou rozpustnost barviva ve vodě, lze použít nejen

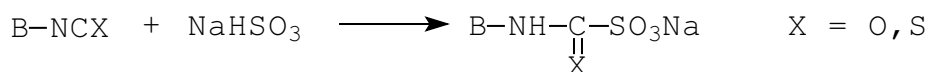
pro barvení syntetických polyamidů, ale rovněž pro barvení vlny a to s vysokou uniformitou vybarvení. Nevýhodou těchto barviv je, že syntéza reaktivní skupiny se musí provádět v bezvodém organickém rozpouštědle, protože jinak by proběhla hydrolyza chlormravenčanu ethylnatého.

Velmi odolná barviva vůči hydrolyze jsou S-karboxymethylthiothiokarbonylová barviva, která se fixují na vlnu reakcí s aminoskupinami substrátu (obr. 11-26).



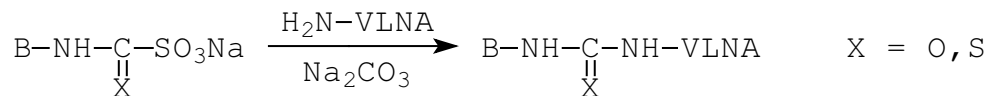
Obrázek 11-26. Fixační reakce S-karboxymethylthiothiokarbonylových barviv

Karbamoyl-sulfonamová barviva, jakož thio-karbamoyl-sulfonamová barviva se syntetizují z isokyanátů resp. isothiokyanátů působením hydrogensířčitanu sodného (obr. 11-27).



Obrázek 11-27. Syntéza karbamoyl- a thiokarbamoyl-sulfonamových barviv

Hlavní výhodou těchto barviv je, že při aplikaci v kyselém barvicí lázni se jenom málo barviva váže kovalentně na vlákno a tím může barvivo penetrovat do vlákna. Teprve dodatečnou úpravou se sodou dojde k fixační reakci (obr. 11-28).



Obrázek 11-28. Fixační reakce karbamoyl- a thiokarbamoyl-sulfonamových barviv

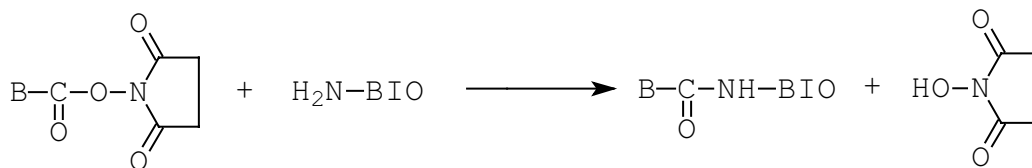
Thiomočovinná vazba není ovšem dlouhodobě stabilní, časem se rozkládá, a to by mohlo po čase u zákazníka způsobit špatné stálosti v praní.

11.5 Reaktivní skupiny v biochemii

V současnosti se v biochemii pro zkoumání struktury molekul živočišného původu (proteinů) používají reaktivní luminofory. Pro tyto účely byla připravena řada reaktivních systémů, na které se v principu vztahují stejné požadavky jako na funkční skupiny používané v barvení textilních vláken. To je: stabilita při skladování, schopnost ať už selektivně či neselektivně reagovat s nukleofilními skupinami biomolekul (SH, NH₂, fenolické OH) při co nejvyšším stupni fixace a stabilitě vzniklé kovalentní vazby.

Problematika použití reaktivních luminoforů v biochemii včetně chemických struktur je shrnuta v příslušné kapitole těchto skript. Z velké řady reaktivních systémů byla vybrána pouze jedna reaktivní skupina, která by se mohla uplatnit při barvení živočišných a syntetických polypeptidických vláken. Jedná se o O-(N-sukcinimidyl)-oxykarbonylovou skupinu, která je dostatečně stabilní, reaguje pouze s alifatickými

aminy (nereaguje s aromatickými aminy, alkoholy a fenoly) a tvoří stabilní produkt - amid karboxylové kyseliny (obr. 11-29).



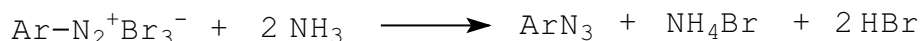
Obrázek 11-29. Fixační reakce O-(N-sukcinimidyl)-oxykarbonylových barviv

Zajímavá myšlenka je připravit rozpustnější sulfosukcinimid, protože pak lze připravit reaktivní barvivo, které bude rozpustné ve vodě pouze díky své reaktivní skupině. Po aplikaci na substrát se stane nerozpustným, protože barvivo nebude mít solubilizační skupiny.

11.6 Azidová reaktivní skupina

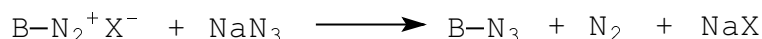
Azidům je věnována samostatná kapitola, protože se jedná o reaktivní barviva, která byla testována v textilních aplikacích, používají se v biochemii (reakce s proteiny) a jedná se o systém, kterému byla věnována celá řada publikací a monografií.

Nejstarší originální práce přípravy azidosloučenin pocházejí od Griesse, a to reakcí diazoniové sloučeniny s amoniakem (obr. 11-30).



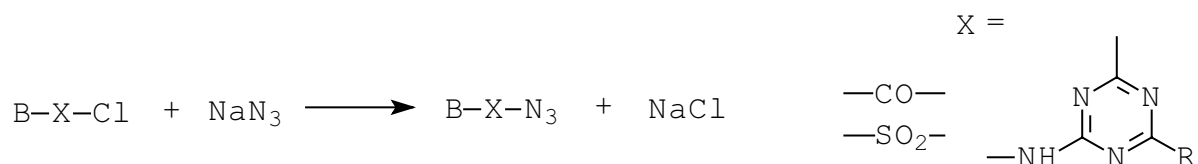
Obrázek 11-30. Griessova syntéza azidů

Obvyklá metoda přípravy azidosloučenin je N-kopulační reakce diazoniové sloučeniny s azidovým iontem, nebo-li azido-de-diazotace (obr.11-31).



Obrázek 11-31. Syntéza azidů azido-de-diazotací

Další přípravy spočívají v substituci reaktivního halogenu azidovým iontem (obr. 11-32).



Obrázek 11-32. Syntéza azidů substitucí reaktivního halogenu

Do důsledku vzato, azidy byly zamýšleny jako univerzální reaktivní systém pro všechny typy vláken. Připravená reaktivní barviva jsou za normálních podmínek

dostatečně stabilní. Teprve působením tepla nebo světla v barvicím procesu dochází k odštěpení dusíku z azidoskupiny a vzniku vysoce reaktivního nitrenu, schopného reagovat nejen s nukleofilními skupinami, ale také s uhlíkem v řetězci biomolekuly (obr. 11-33).



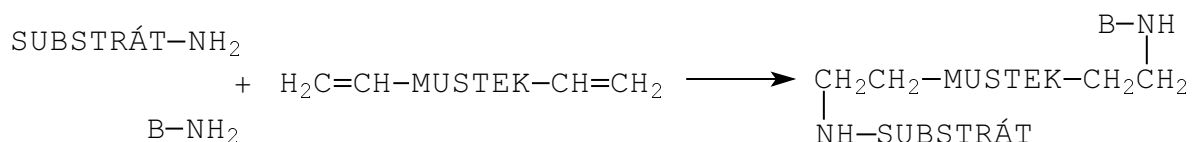
Obrázek 11-33. Princip fixace azidů na substrát vznikem nitrenu

Zatímco fotochemicky lze realizovat fixaci všech druhů azidů, termická iniciace v mnoha případech vyžaduje vysoké teploty (nad 100°C), hlavně pak u systémů, kde azidoskupina je přímo napojena na aromatický systém. V případě acylazidů bylo prokázáno, že jejich termicky iniciovaná fixační reakce se substrátem jde přesmykem přes isokyanát, který reaguje s aminoskupinou substrátu za vzniku močovinové vazby (B-NH-CO-NH-SUBSTRÁT). Nežádoucí hydrolýza vede ke vzniku příslušného aminu (B-NH₂).

V textilním průmyslu se azidová reaktivní barviva zatím nepoužívají, ale potenciálně jsou připravena.

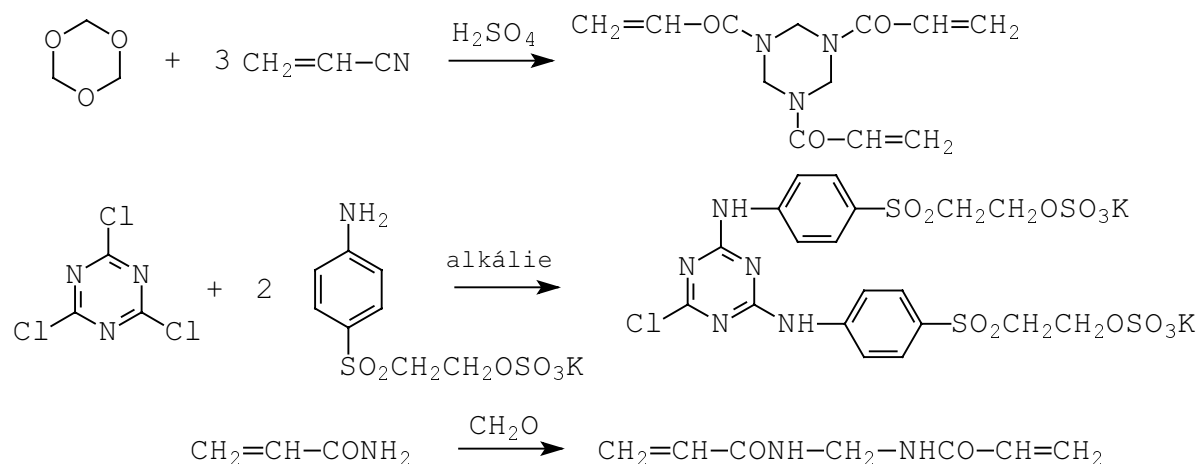
11.7 Systémy založené na fixačních činidlech

Základní princip je ten, že barvivo má ve své molekule skupinu schopnou pomocí vhodného fixačního činidla vytvořit kovalentní vazbu se substrátem. Barvení substrátu je dvojstupňové. V prvním kroku se substrát vybarví barvivem (podmínky barvení jsou jako u barviva kyselého) a posléze se do barvicí lázně přidá fixační (zesilující činidlo), které reakcí s nukleofilní skupinou substrátu a nukleofilní skupinou barviva vytvoří kovalentní vazbu, nebo-li můstek (obr. 11-34).



Obrázek 11-34. Schema zesilujícího působení fixačních činidel

Jako fixační činidla vhodná pro barviva mající dostatečně bázičnou aminoskupinu se osvědčily sloučeniny, jejichž příprava je ukázána na obrázku 11-35.



Obrázek 11-35. Příklad syntéz fixačních činidel

Je-li koncentrace fixačního činidla stejná s koncentrací barviva (ve vztahu k množství vybarvovaného substrátu), potom je u těchto systémů deklarována až 95 % fixace barviva na vlákno. Nesporná výhoda tohoto systému je, že poskytovaná vybarvení díky časovému oddělení difuze barviva do vlákna od reakce barviva s vláknem poskytují dostatečně hluboká a rovnoměrná vybarvení.

Velmi zajímavým fixačním systémem je systém založený na tzv. peptidizaci vazeb. Jedná se o barviva, která obsahují v molekule karboxylovou skupinu. V prvním stupni barvicího procesu dojde k adsorpci barviva na substrát (vlánu), které účinkem kyanamidu či dikyanu (podobnost s fosfonovými barvivy) v druhém stupni reaguje s aminoskupinami substrátu za vzniku amidické vazby (B-CONH-SUBSTRÁT). Vybarvené substráty vykazují vynikající stálosti v praní.

Jelikož patrně nelze u žádného z těchto systémů zabránit v průběhu fixace reakci mezi vlastními skupinami substrátu, musí vybarvené vlákno vykazovat i lepší pevnostní charakteristiky, což je také výhodou výše uvedených systémů.

Z technologického hlediska není příprava fixačních činidel složitější než syntéza barviva majícího reaktivní skupinu zabudovanou přímo ve své molekule.