

5 SIRNÁ BARVIVA

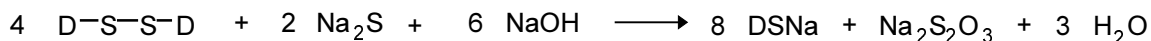
Velká třída levných barviv, v ČR již nevyráběných (dříve tato barviva vyráběl Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí n. L.), vyznačujících se tím, že po jejich aplikaci na substrát vzniknou ve vodě nerozpustné makromolekuly charakterizované di- a polysulfidickými vazbami ($-S_n-$) mezi aromatickými zbytky. V principu se získávají reakcí aromatických aminů a fenolů se sírou a nebo polysulfidy. Jsou to barviva tupých odstínů, tvořících s výjimkou jasných červení celou paletu od žlutí do černí (šarlaty a červeně ve třídě sirných barviv chybí).

V současnosti počet vyráběných značek je velmi malý, ale zato objemově velmi velký. Okolo 20 % vyráběných barviv jsou barviva sirná a vůbec nejvíce vyráběné barvivo na světě je Sirná čern T (C.I. Sulphur Black 1).

Sirná barviva lze rozdělit do následujících tří skupin.

5.1 Vlastní sirná barviva

Sirná barviva, v Color Indexu označovaná jako **Sulphur Dye**, jsou taková, kde jejich di- a polysulfidické vazby musí být před barvením roztrženy **redukci** a to obvykle sulfidem sodným v alkalickém prostředí (obrázek 5-1)



Obrázek 5-1. Redukce sirného barviva

Redukovaná forma (tzv. **leukoforma**) je rozpustná při $\text{pH} > 10$. Leukoforma má vynikající afinitu k celulosovému vláknu (na živočišná vlákna ji nelze použít kvůli alkalickému pH). V průběhu barvení dojde k vytažení leukobarviva na vlákno a posléze následuje **oxidace**. Sodná sůl totiž snadno hydrolyzuje a thiol se následně oxiduje vzdušným kyslíkem zpět na výchozí barvivo (obrázek 5-2).



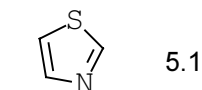
Obrázek 5-2. Oxidace leukoformy na vlákně zpět na sirné barvivo

Sirná barviva poskytují vybarvení dostatečně stálá v otěru, v mokrých stálostech a na světle.

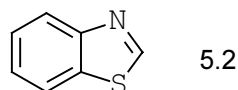
Podle chemické konstituce se sirná barviva dělí na thiazolová, thiazinová a diazinová.

5.1.1 Thiazolová barviva

Obsahují thiazolový heterocyklus (5.1,5.2).



thiazol

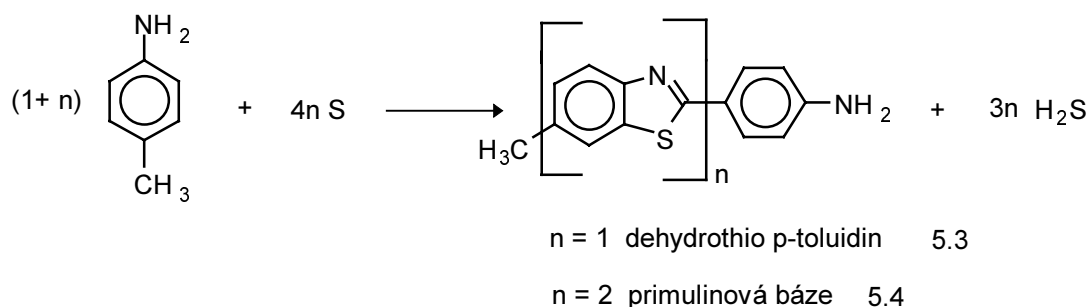


benzothiazol

Přítomnost thiazolového cyklu v barvivo zajišťuje jeho afinitu k celulóze.

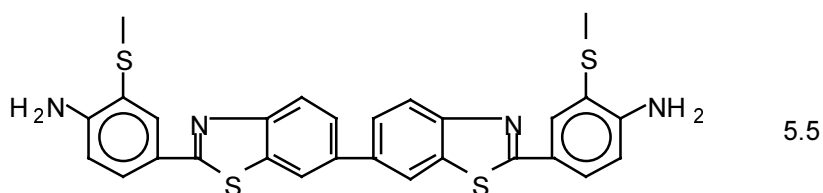
Tato barviva se připravují tak, že aromatické sloučeniny schopné tvorby thiazolového cyklu se taví se sírou při vysoké teplotě. Tato barviva mají žlutý, oranžový a nebo hnědý odstín.

Např. z p-toluidinu se získá 6-methyl-2-(4'-aminofenyl)-benzothiazol (5.3) (dehydrothio p-toluidin), při delším zahřívání pak tzv. Primulinová báze (5.4), které jsou velmi důležité precursory (obrázek 5-3).



Obrázek 5-3. Tavení p-toluidinu se sírou

Příkladem může být C.I. Sulphur Yellow 4, která se získá tavením dehydrothio- p-toluidinu se sírou a benzidinem. Konstituční analýzou bylo zjištěno, že toto barvivo je směs 4 sloučenin, jejichž strukturním základem je konstituce (5.5).

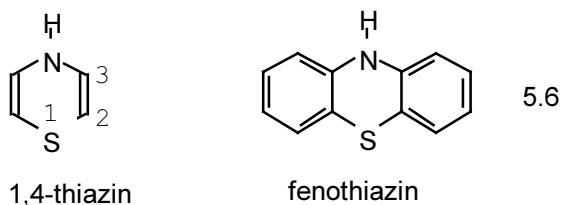


Podobně bylo zjištěno, že i C.I. Sulphur Orange 1 vzniklá tavením m-toluylendiaminu se sírou má jako základ stejnou strukturu, jakož i sirná hněď vzniklá z 2,4-dinitroanilinu.

Dehydrothio-p-toluidin a nebo Primulinovou bázi lze diazotovat a použít k výrobě azobarviv.

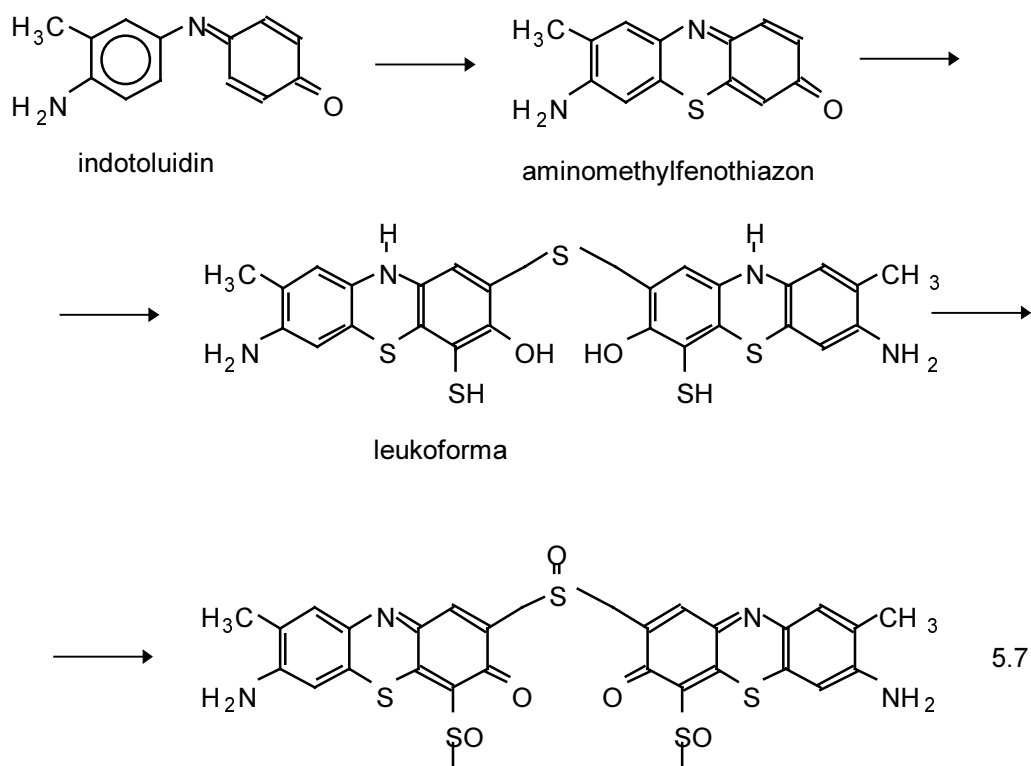
5.1.2 Thiazinová barviva

Jedná se o deriváty dibenzothiazinu (fenthiazinu) (5.6).



Tyto deriváty se připravují sířením chinoniminových barviv polysulfidy sodnými typu Na_2S_2 až Na_2S_6 . Reakce se provádí ve vodném nebo alkoholovém roztoku při 100-

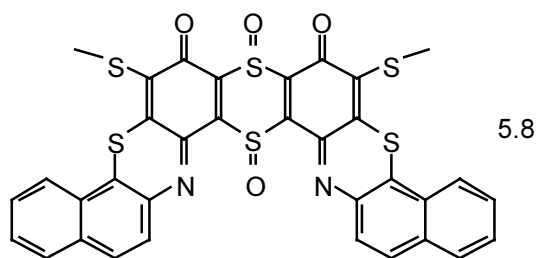
120°C. Vzniknou barviva modrých, zelených a černých odstínů. Syntéza prochází přes stadium redukce a následné tvorby sulfoxidových skupin. Jako příklad si uveďme sirnou modř (5.7) vzniklou zahříváním indotoluidinu s $\text{Na}_2\text{S}_{4,8}$ ve vodném prostředí při 105-110°C (obrázek 5-4).



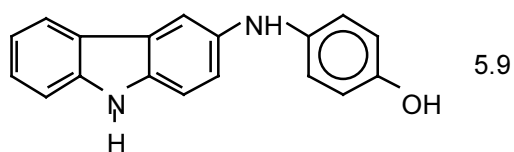
Obrázek 5-4. Zahřívání indotoluidinu s $\text{Na}_2\text{S}_{4,8}$ za vzniku sirné modře

Přesné složení barviva není známo.

Sířením indoanilinů obsahujících naftalenové jádro se získávají sirné černě (5.8).

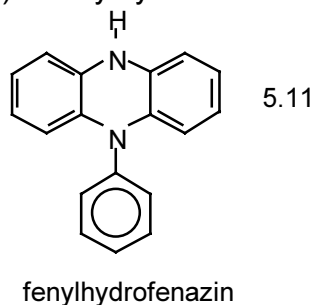
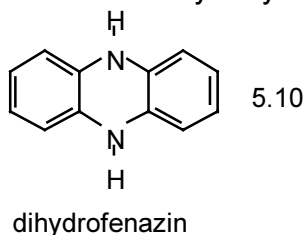


Nejvýznamější thiazinové barvivo je C.I. Vat Blue 43, nebo-li **Hydronová modř R**, vznikající sířením 3-(4'-hydroxyfenylamino)-karbazolu (5.9) Na_2S_8 v n-butanolu při 107°C.

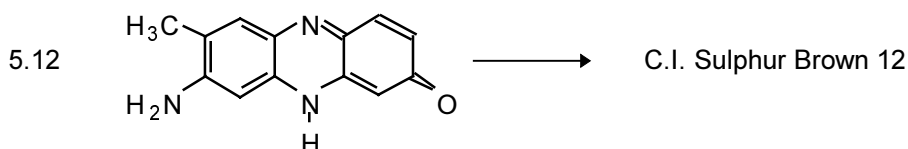


5.1.3 Diazinová barviva

Jedná se o deriváty dihydrofenazinu (5.10) a fenyldihydrofenazinu (5.11).

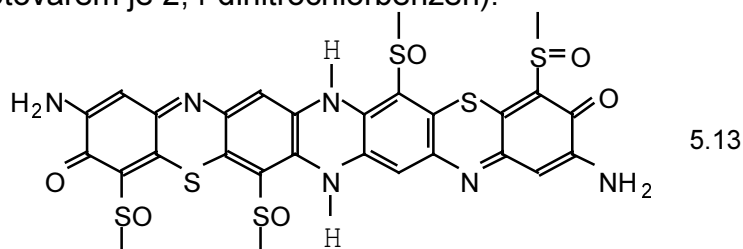


Například sířením diazinu (5.12), připraveného z m-toluyldiaminu a p-aminofenolu, sulfidem Na_2S_4 se získá sírná hněď (obrázek 5-5), a sulfidem Na_2S_5 sírné bordo.



Obrázek 5-5. Síření diazinu Na_2S_4

C.I. Sulphur Black 1 (5.13) se připravuje podobně z 2,4-diaminofenolu (výchozím polotovarem je 2,4-dinitrochlorbenzen).

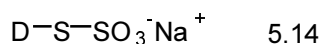


5.2 Předredukováná sírná barviva (leukoforma)

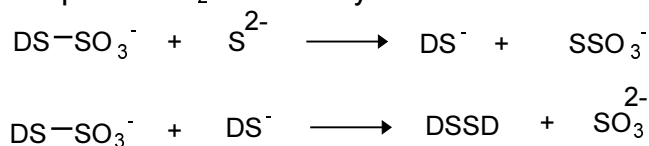
Tato barviva (ready-to-use) se v Colorindexu označují jako **Leuco Sulphur Dyes**. Jedná se o sírná barviva, která se barvířům dodávají v redukované formě. Jsou to buď koncentrované roztoky, které obsahují vedle barviva ještě Na_2S (nebo NaHS) a nebo suché směsi barviva s redukčním činidlem (Na_2S)

5.3 Solubilizovaná sírná barviva

V Colorindexu označovaná jako **Solubilized Sulphur Dyes**, se vyznačují solubilizační thiosulfátovou skupinou (5.14).

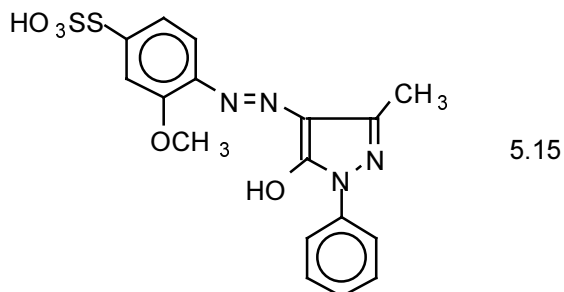


Barvivo je aplikováno spolu s Na_2S za tvorby disulfidického barviva (obrázek 5.6).



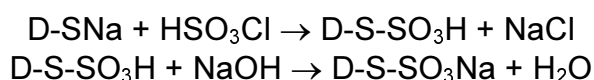
Obrázek 5-6. Reakce solubilizovaného sirného barviva vedoucí ke vzniku sirného barviva na vlákně

Jako příklad si uvedme C.I. Condense Sulphur Orange 2 (5.15).



Zde chromoforní část není reprezentantem sirných barviv, ale v důsledku své charakteristické skupiny je toto barvivo zařazeno mezi sirná.

Připravují se z leukoformy (thiolátu sodného) reakcí s kyselinou chlorsulfonovou a následnou neutralizací (obrázek 5-7).

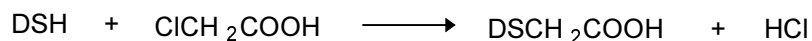


Obrázek 5-7. Příprava solubilizovaného sirného barviva

5.4 Thiosoly

Jedná se o zcela zvláštní skupinu sirných barviv, které jsou deriváty sirných barviv rozpustných ve vodě a používaných pro barvení viskózy ve hmotě.

Jedna z metod přípravy spočívá v reakci leukoformy barviva s kyselinou monochloroctovou (obrázek 5.8), kde COOH skupiny pak způsobí rozpustnost barviva ve vodě.



Obrázek 5-8. Syntéza thiosolu

*Ve skleniném a nebo železném reaktoru se zahøeje za dobrého míchání 120 ml vody a 70 g 2,4-dinitrochlorbenzenu na 90°C a v průběhu 2 hodin se poikapává 80 g 35 % NaOH tak, aby pH v průběhu substituce nebylo silně alkalické. Zahøíváme tak dlouho, až odebraný vzoreček reakční směsi je kompletně rozpustný ve vodě. Je-li nutno, poídáme louh. Posléze ochladíme na 45°C a poídáme roztok 50 g síry a 125 g Na₂S ve 125 ml vody (roztok Na₂S₄). Potom zahøejeme na 60°C, kdy celkový objem reakční směsi by měl být 600 ml. Potom opatrně zahøejeme (nejlépe na vodní lázni) na 80°C a potom v průběhu 30 min na 105°C (olejová lázeň). Pak vašíme pod zpítným chladičem **bez míchání** 30 hodin a zøedíme 600 ml vody. Potom zavedeme bubláni vzduchem a mícháme po 60°C až dojde k vysrážení veškerého barviva. Barvivo odfiltrujeme, promyjeme a usušíme po 70°C. Výtížek èiní cca. 70 g barviva.*