

**Rozvoj lidských zdrojů TUL pro zvyšování relevance,
kvality a přístupu ke vzdělání v podmínkách Průmyslu 4.0**

Barvení textilií V

Lektor: doc. Ing. Martina Viková, Ph.D.
doc. Ing. Michal Vik, Ph.D.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



*“On Mondays, he delivers fresh personnel—on
Fridays, he picks up the empties.”*

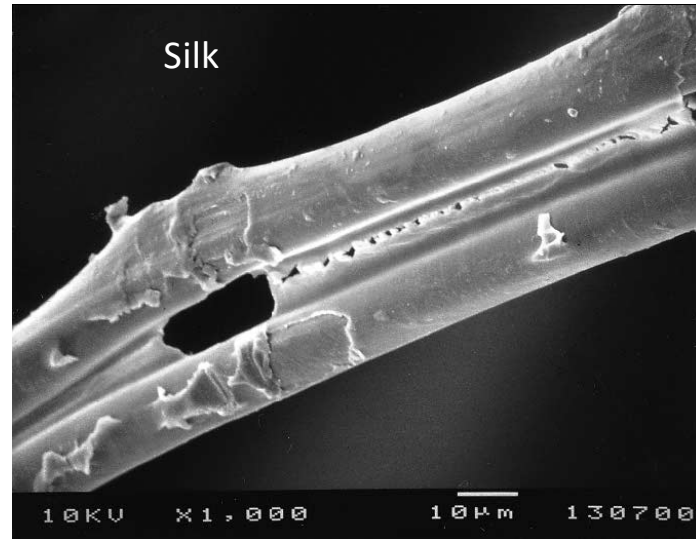
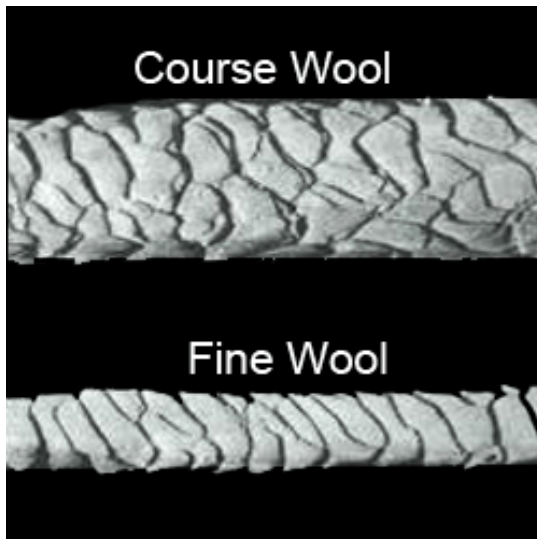
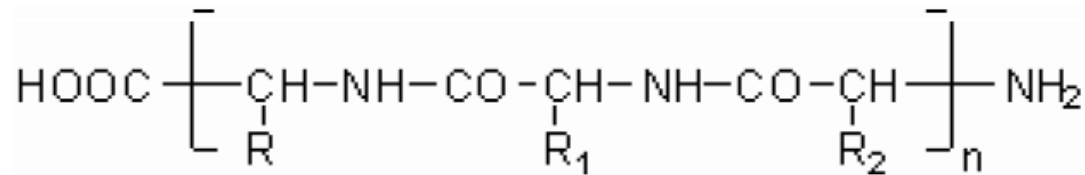
Barviva pro proteinová vlákna:

- **Kyselá**
- **Kovokomplexní**
- **Reaktivní**



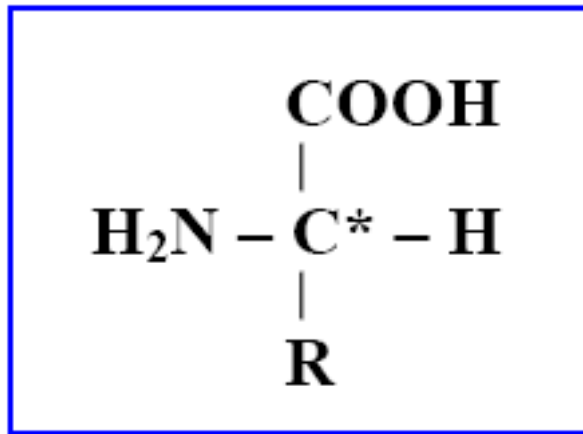
Proteinová vlákna

Vlna a hedvábí představují nejdůležitější proteinová vlákna. Jejich podstatu tvoří polyamidický řetězec



Chemické složení vlny I

základní stavební jednotky – **AMINOKYSELINY (AK)**



substituční deriváty karboxylových kyselin, kde funkční skupinou je

aminoskupina ... $-\text{NH}_2$

karboxylová skupina ($-\text{COOH}$) - kyselý charakter

aminoskupina ($-\text{NH}_2$) - zásaditý charakter

v přírodě existují stovky různých AK - vyskytují se **volně** např. v rostlinných pletivech/živočišných tkáních nebo jako nízkomolekulární peptidy nebílkovinného charakteru

Chemické složení vlny II

v bílkovinách se vyskytuje **20** základních (kódových) AK = proteinogenní aminokyseliny

jde o **α -aminokyseliny** - aminoskupina navázána vůči karboxylu v poloze α

! výjimka: *prolin* – heterocyklická aminokyselina - obsahuje sekundární aminokyselinu - *iminokyselina*

díky α poloze aminoskupiny vůči karboxylu obsahují **chirální atom** - jeví **optickou izomerii**

zaujímají výhradně L-konfiguraci - aminoskupina „nalevo“

! výjimka: *glycin* = *kyselina aminoctová* – neobsahuje chirální atom - je achirální

liší se od sebe povahou –R

Chemické složení vlny III

vlastnosti AK:

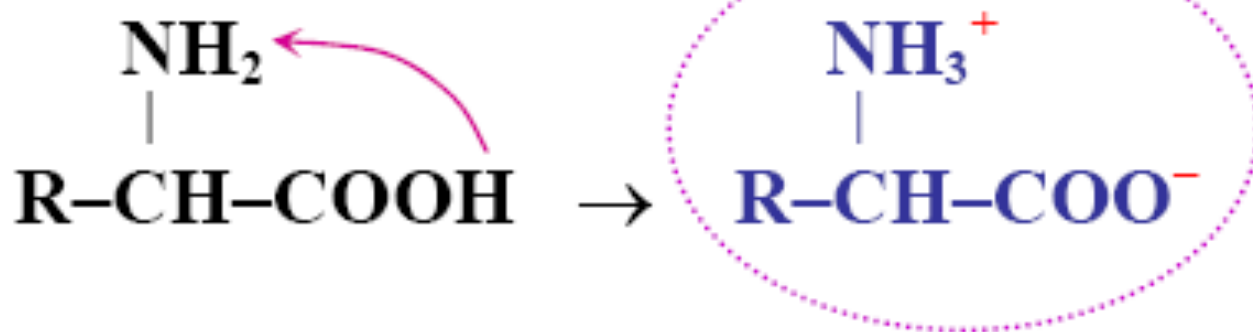
obsahují minimálně dvě skupiny schopné disociace

• **karboxylová skupina** (–COOH) ☐ kyselý charakter

• **aminoskupina** (–NH₂) ☐ zásaditý charakter

☐ AK jsou **amfoterní** = mají schopnost odštěpit/přijmout proton v podobě H⁺

díky amfoternímu charakteru dochází k přesunu H⁺ mezi –COOH a –NH₂ skupinou v rámci téže molekuly ☐ vznik **obojetného (amfoterního) iontu = vnitřní soli** ☐ tj. sloučenina, která má schopnost přijmout/odštěpit proton v podobě H⁺



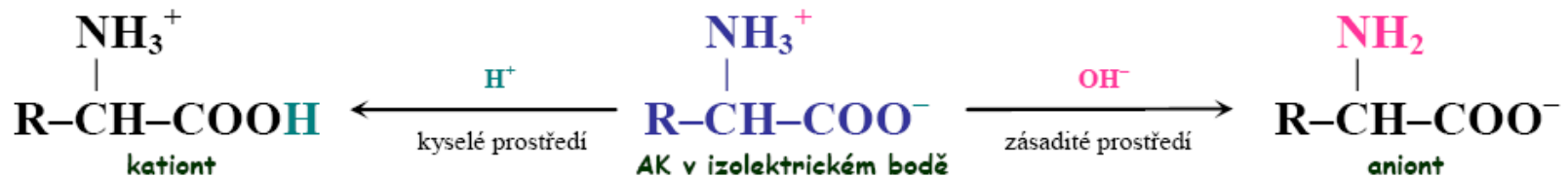
Chemické složení vlny IV

pH, při kterém jsou v AK, která je v podobě amfoterního iontu, vyrovnány kladné a záporné náboje → výsledný náboj AK je nulový / molekula AK je „neutrální“ (tzn. navenek nejeví žádný náboj) = **IZOELEKTRICKÝ BOD**

při tomto pH / v tomto bodě je AK nejméně rozpustná v polárních rozpouštědlech a nepohybuje se v elektrickém poli → neprobíhá elektrolyza

pro každou AK specifický → závisí na celkovém počtu $-NH_2$ & $-COOH$ skupin v molekule → jeho znalost se využívá při určování AK v bílkovině

změnou pH v prostředí (zvýšení/snížení) se rovnováha posune → vnitřní sůl přechází v aniont nebo kationt

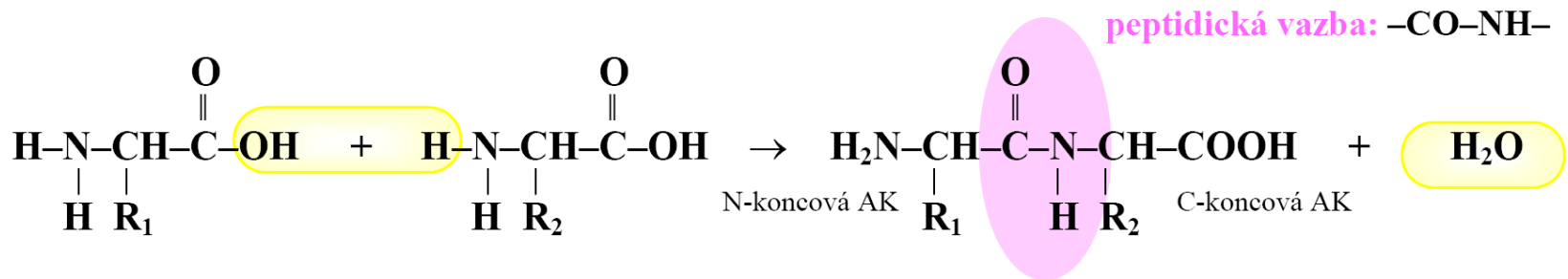


kyselé prostředí (např. kyselina, voda, ...) má tendenci odštěpovat kationt H^+ → přijme ho $-COO^-$ → z vnitřní soli se stane kationt = *amoniová sůl*

zásadité prostředí (např. hydroxid, voda, ...) má tendenci přijímat kationt H^+ → NH_3^+ ho poskytne → z vnitřní soli se stane aniont = *karboxylátový aniont*

Chemické složení vlny V

Dvě α - aminokyseliny se mohou spojit tzv. **peptidickou vazbou** - CO - NH - za odštěpení jednoho molu vody podle schématu



spojením (kondenzací) 2 AK \Rightarrow **dipeptid**

• počet možných dipeptidů: $V'_2(20) = 20^2 = 400$

spojením 3 AK \Rightarrow **tripeptid**

• počet možných tripeptidů: $V'_3(20) = 20^3 = 8000$

• spojením 4 AK \Rightarrow **tetrapeptid** ...

• spojením 11 – 99 AK \Rightarrow **polypeptid**

• spojením 100 a více AK \Rightarrow

obecné
označení –
peptidy

polypeptidický řetězec – **bílkovina**

Struktura bílkovin I

PRIMÁRNÍ

určuje **pořadí** (sekvence) **AK v bílkovinném řetězci**

dána geneticky ☐ podle DNA (u RNA-virů podle RNA)

je pro každou bílkovinu charakteristická ☐ zastoupení aminokyselin předurčuje funkci bílkoviny - známa pouze u omezeného počtu bílkovin

SEKUNDÁRNÍ

určuje **uspořádání primární struktury bílkoviny** (tzn. polypeptidického řetězce) **v prostoru** ☐ určuje *prostorovou konformaci polypeptidického řetězce*

polypeptidický řetězec má snahu se uspořádat tak, aby si aminokyselinové zbytky vzájemně nepřekážely

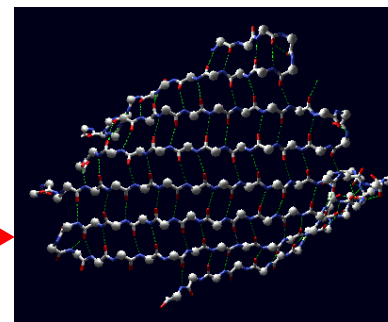
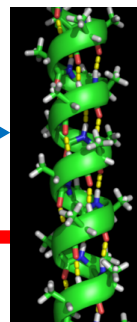
uplatňují se zde **vodíkové můstky peptidických vazeb** ☐ vodíkové můstky mezi atomem vodíku N-H skupiny jedné peptidické vazby a atomem kyslíku C=O jiné peptidické vazby

závisí na ní biologické funkce

dvě podoby:

α -helix

β -konformace



Struktura bílkovin II

TERCIÁRNÍ

- určuje **prostorové uspořádání sekundární struktury bílkoviny**
 α -helix, skládaný list i strmá závitnice mohou být v prostoru různě uspořádány (zprohýbané, zkroucené ...)

uplatňují se zde:

vodíkové můstky peptidických vazeb

disulfidové můstky mezi dvěma zbytky cysteinů v protilehlých částech řetězce

elektrostatické síly mezi $-\text{COO}^-$ a $-\text{NH}_3^+$ iontové interakce

interakce hydrofobních aminokyselin (přesněji jejich hydrofobních zbytků)

Van der Waalovy síly

Dělení:

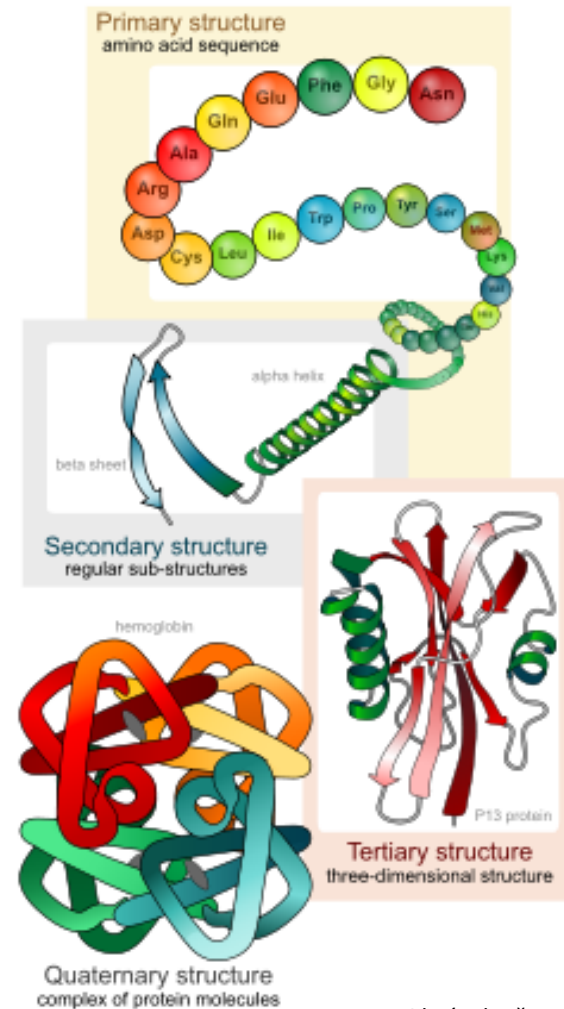
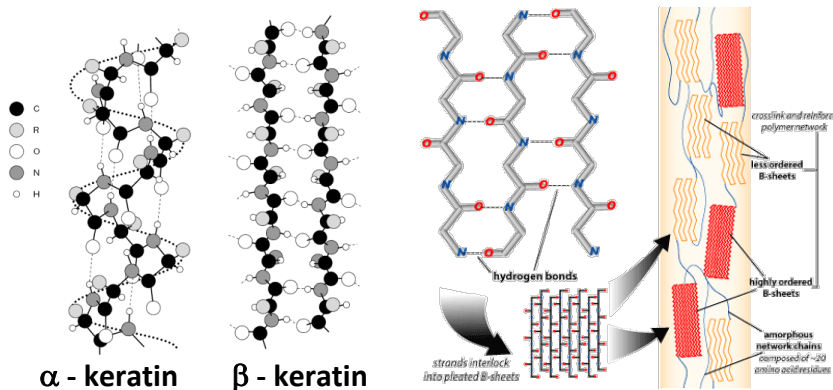
- **fibrilární** = vláknitá sekundární struktura (α -helix, skládaný list, strmá závitnice)
vytváří vlákno lineární jednoduchý útvar
- **globulární** = kulovitá sekundární struktura (α -helix, skládaný list) vytváří složitý kulovitý útvar, je nepolární (hydrofobní) zbytky AK mají tendenci směřovat dovnitř globule

Struktura bílkovin III

KVARTÉRNÍ

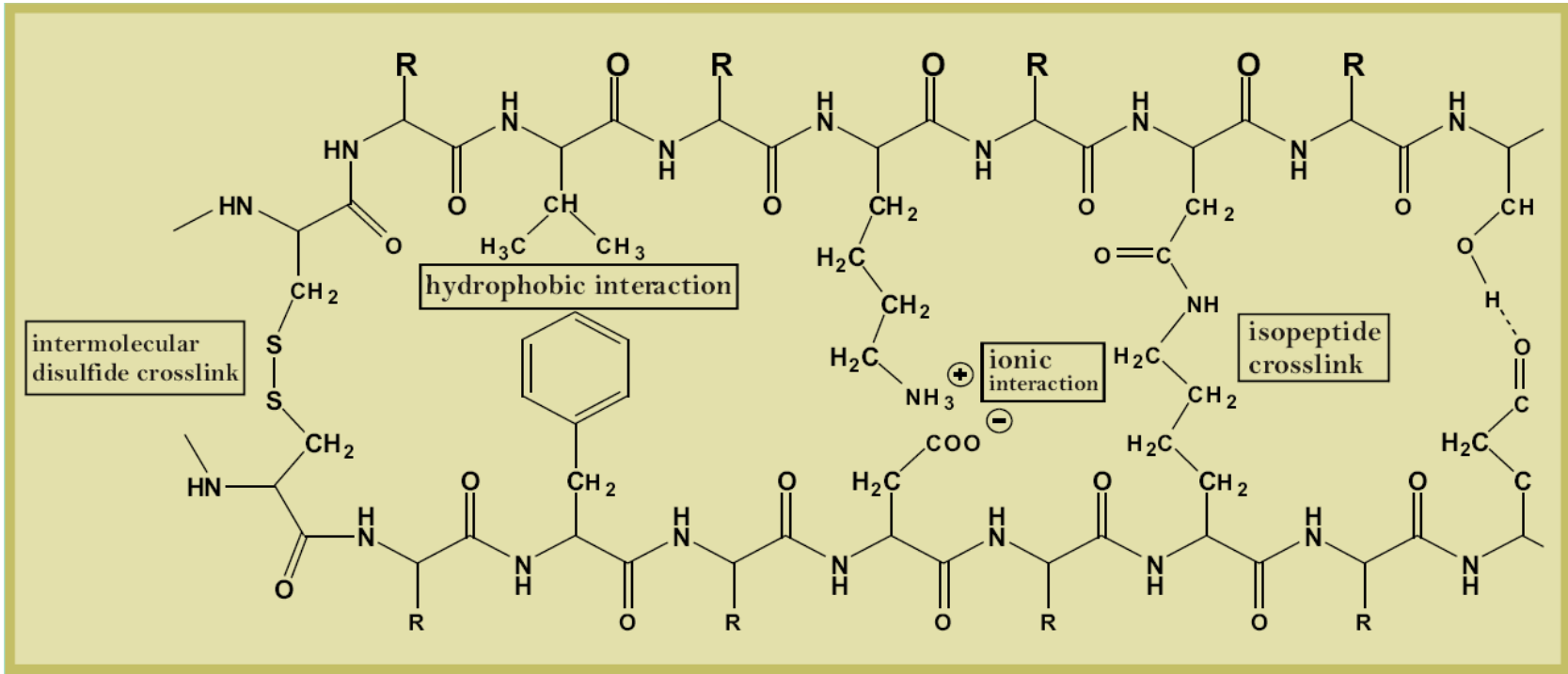
- u *oligomerních bílkovin* = bílkoviny skládající se z více polypeptidických řetězců – tzv. **podjednotek** - ty spolu nejsou spojeny peptidickými vazbami
- podjednotkou může být několik vláken / globulů nebo kombinace několika vláken a globulů, určuje **prostorové uspořádání terciálních struktur podjednotek bílkoviny**

terciální a kvartérní struktury rozhodují o biologické funkci bílkoviny



Obrázek převzat z:
http://en.wikipedia.org/wiki/Protein_structure

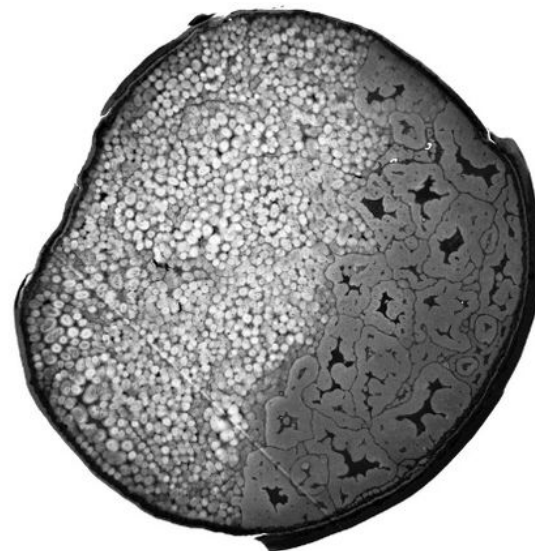
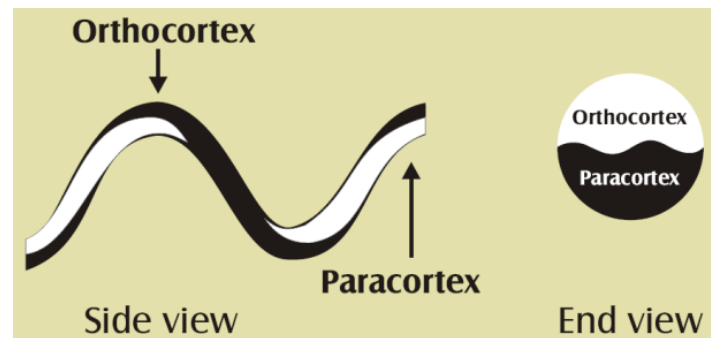
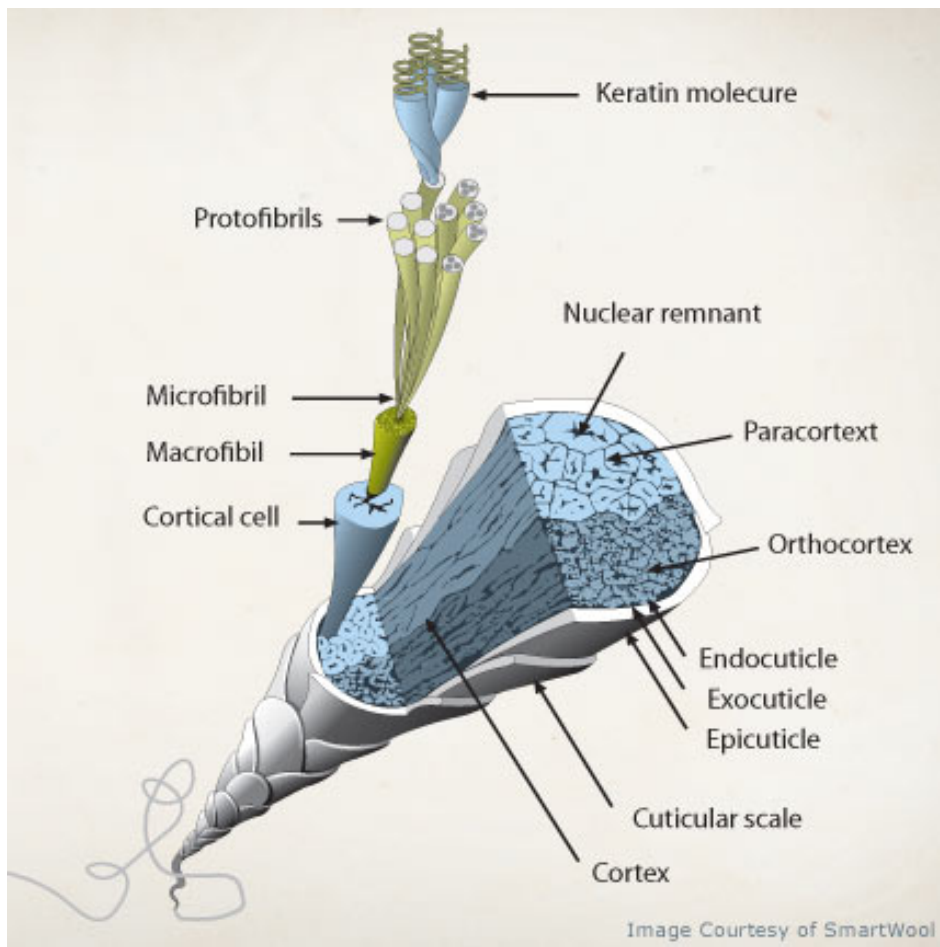
Vlna I



Dvě α - aminokyseliny se mohou spojit tzv. **peptidickou vazbou**. Vzhledem k tomu, že přibližně stejný počet postranních řetězců je zakončen aminoskupinami a karboxylovými skupinami, je možná tvorba **iontové** vazby.

Další typ vazby mezi řetězci je vazba kovalentní, která je tvořena disulfidickým neboli **cystinovým můstkem**.

Vlna II



Orthokortex a parakortex se liší v tom, že barvivo mnohem snadněji penetruje orthokortexem než parakortexem.

Hodnocení barviv

Třída Barviv	Obecný popis	Hlavní aplikace
Acid – Kyselá	Jednoduchá aplikace; kompletní paleta odstínů s vysokou čistotou; stálostní parametry jsou silně závislé na konkrétním barvivu.	Typicky jsou používána pro barvení vlny, hedvábí a PAD.

Kyselá barviva

Barviva této skupiny se nazývají kyselá proto, že vybarvují živočišná vlákna z kyselé barvicí lázně. Většinou obsahují ve své molekule sulfoskupiny nebo karboxylové skupiny, které jim dodávají kyselý charakter. Podle afinity a egalizačních schopností se kyselá barviva rozdělují do tří skupin :

kyselá barviva vytahující ze silně kyselé lázně

Tato barviva mají nízkou afinitu k textilnímu materiálu. Tuto nižší afinitu poněkud vyrovnává aplikace ze silně kyselé lázně (**pH 2 - 3**).

kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé lázně

Vytahují na vlněné vlákno ze slabě kyselých lázní (**pH 4 - 5**) za přísady kyseliny octové.

kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé až neutrální lázně

Tato barviva mají vysokou afinitu, proto se snižuje přísada kyseliny na minimum, popřípadě se nahrazuje síranem nebo octanem amonným.

Aplikují se z lázně s optimálním **pH 6 - 7**.

Teorie barvení I

Každé kyselé barvivo si můžeme znázornit obecným vzorcem **B - SO₃Na**, které ve zředěném roztoku ionizuje ve své ionty podle rovnice:



Kyselá barviva, vytahující ze silně a slabě kyselé lázně, která mají nízkou až střední afinitu k vlně, nemohou vlnu obarvit v neutrální lázni, protože elektrostatické odpudivé síly převládají nad afinitou barviva ke keratinu.

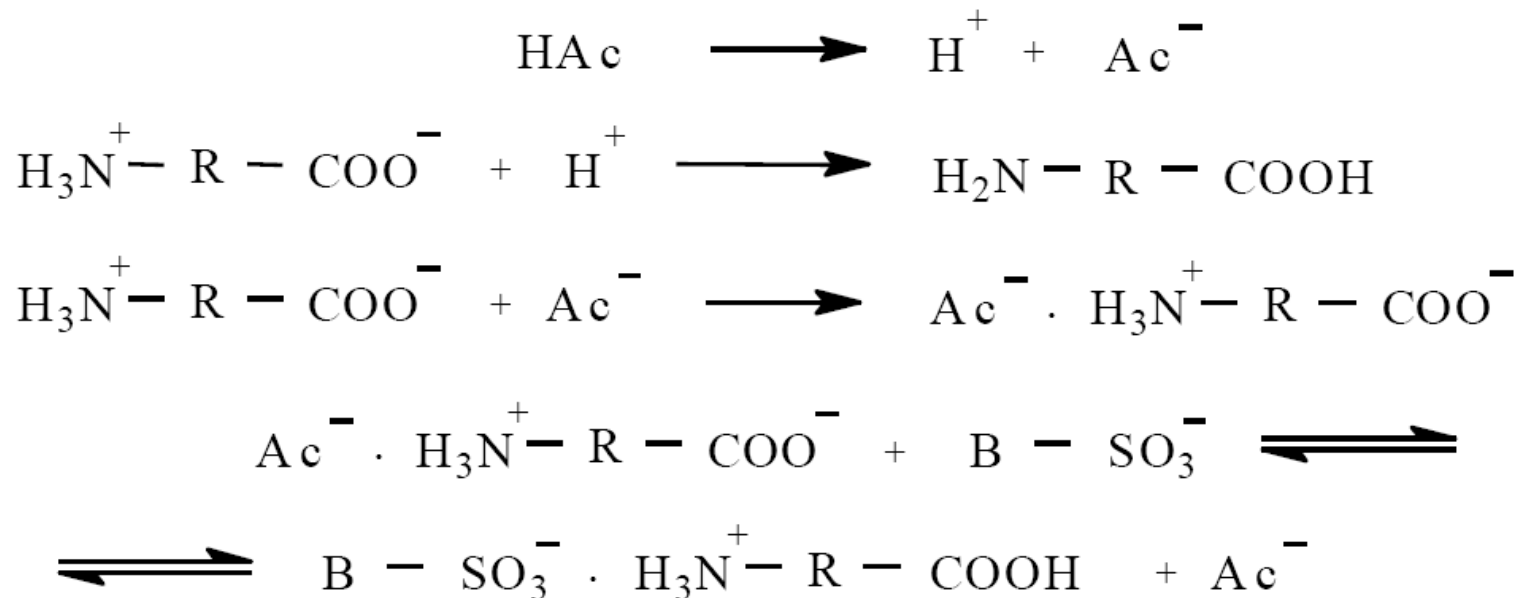
Teprve snížením hodnoty pH lázně do oblasti mírně či silně kyselé se současně snižují odpudivé síly a při určité hodnotě pH lázně jsou afinitou barviva překonány a barevné anionty táhnou z lázně na vlákna.

K překonání odpudivých sil dochází, když má keratin kladný náboj.

V dalším průběhu barvení pak vlna přibírá nejdříve bezbarvé anionty zbytku kyseliny **Ac⁻**, které jsou menší a snadněji difundují do vláken.

Barevné anionty **B - SO₃⁻** jsou větší a vstupují do vlákna později →

Teorie barvení II



Protože barevné anionty mají afinitu k vláknům, kdežto bezbarvé anionty ji nemají, vytlačují postupně bezbarvé anionty a vstupují na jejich místa.

Kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé až neutrální lázně mají tak vysokou afinitu k vlněnému vláknu, že jsou schopna překonat elektrostatické odpudivé síly a proto barevné anionty vstupují přímo z lázně do vlákna.

Vliv přísad

Vliv kyseliny v barvicí lázni

málo kyseliny – barvivo vytahuje špatně,

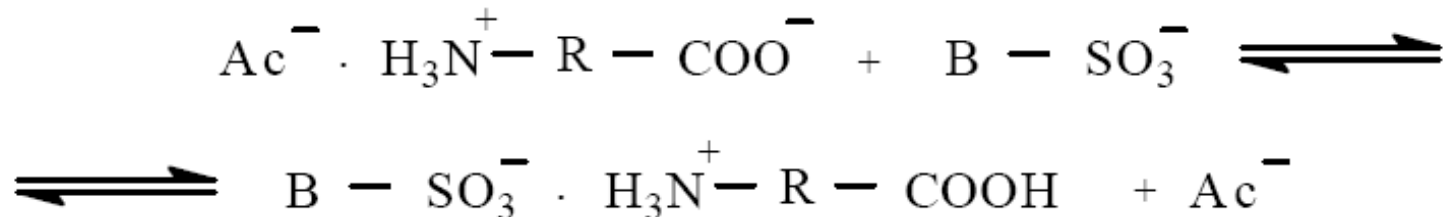
hodně kyseliny – barvivo natahuje rychle, problém s ne egalitou.

Vliv elektrolytu v barvicí lázni

Vedle kyseliny se do barvicí lázně přidává neutrální elektrolyt, nejčastěji síran sodný. Jeho vodný roztok je téměř úplně ionizován podle rovnice:



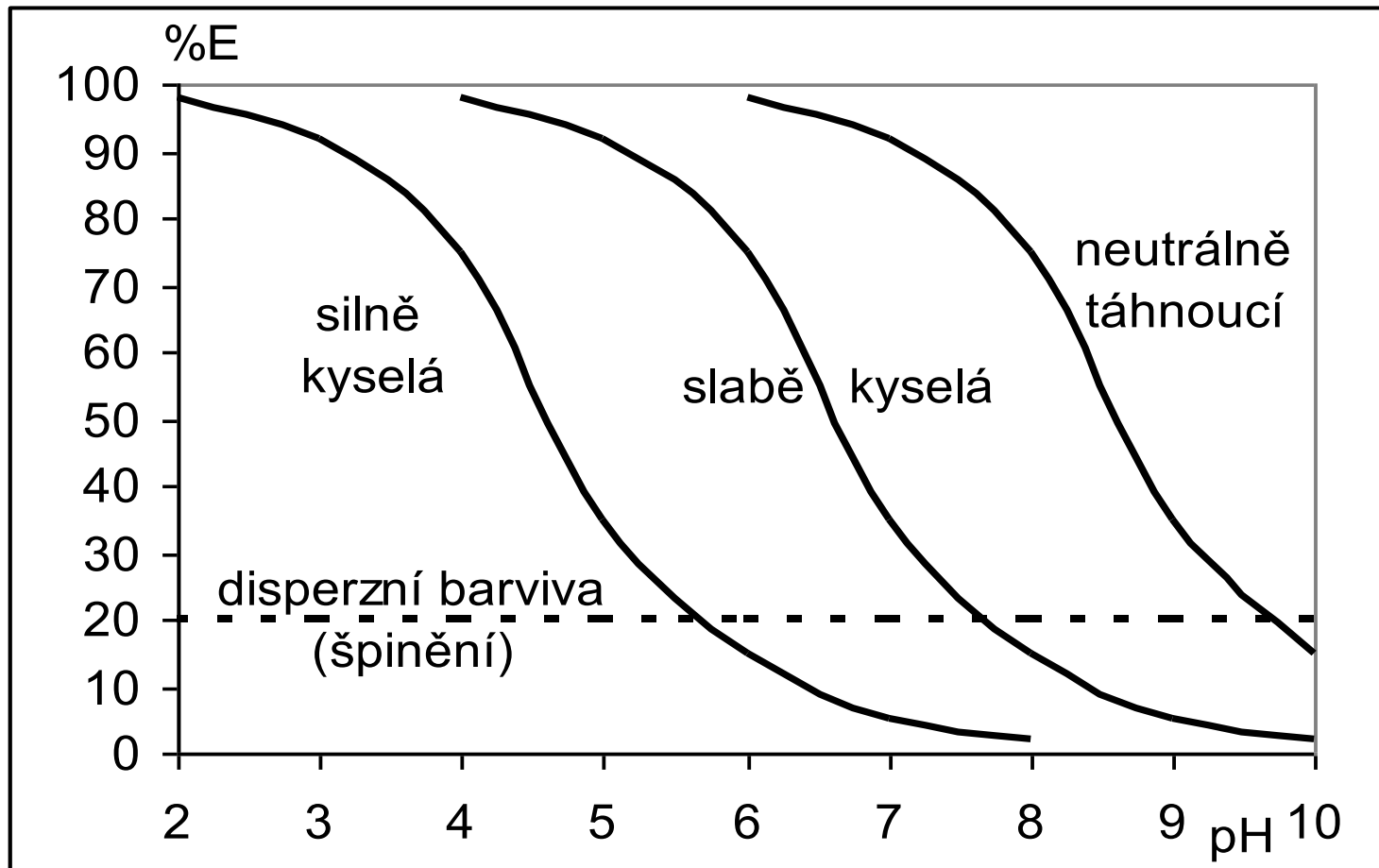
Tím velmi vzroste koncentrace bezbarvých aniontů Ac^- (tj. SO_4^{2-}), což má vliv na průběh barvení, především na rovnováhu zvrátne reakce



účinek elektrolytu při barvení v kyselých pH je především **egalizační**

Vliv egalizačních přípravků →

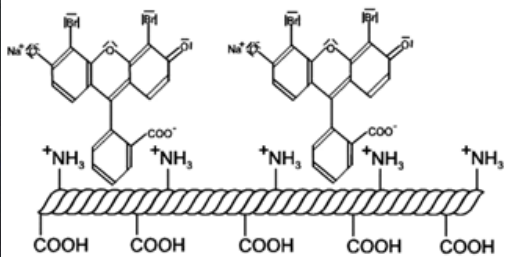
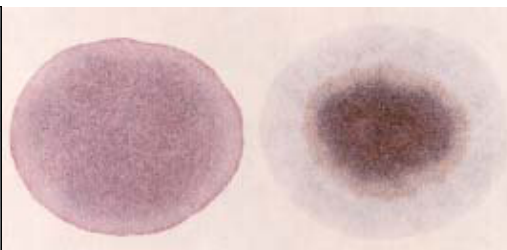
Kyselá barviva – vliv pH



Vliv egalizačních TPP



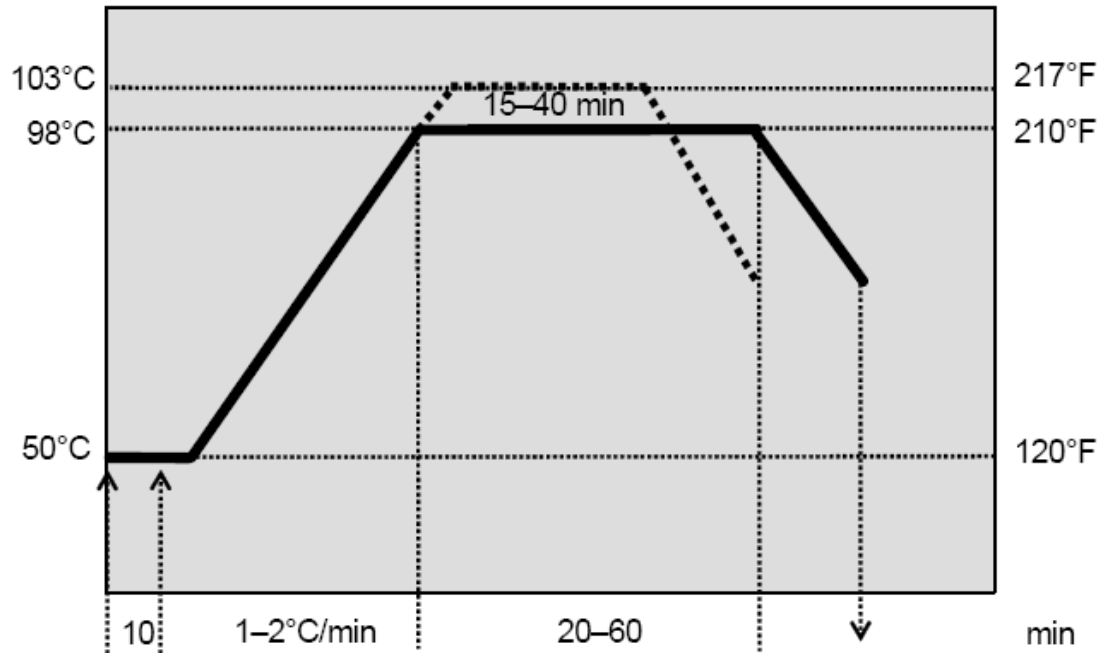
Bez egalizačního TPP



1% ALBEGAL® SET

Vlněné vlákno nemá vlivem působení klimatických podmínek rovnoměrnou probarvitelnost, tento jev nazýváme **špičkovitost**. Tento problém lze korigovat pomocí egalizačních TPP jako například **ALBEGAL® SET**

Technologie barvení I



A B

A 0.5 g/l ALBAFLOW® CIR *or* ALBAFLOW® FFA
1 g/l MIRALAN® Q
1 % ALBEGAL® SET
x % ALBATEX AB-45 *nebo* CH₃COOH 80%
nebo HCOOH 85% - pH 4.5

B y % LANASET® dyes

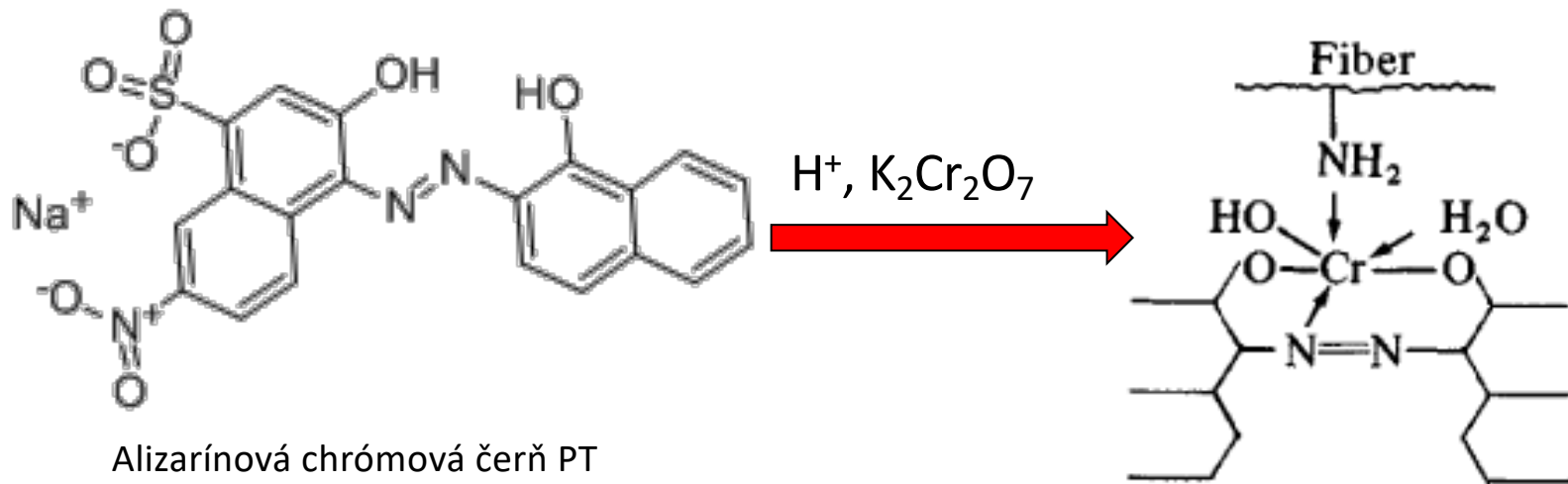


Hodnocení barviv

Třída Barviv	Obecný popis	Hlavní aplikace
Chrome Mordant – Chrómová (mořidlová)	Relativně obtížná aplikace; drahá; kompletní barevná škála nicméně tóny jsou výrazně kalnější než v případě kyselých barviv; dobré stálosti.	Hlavní použití pro barvení vlny, typicky na hrubší příze – např. koberce.

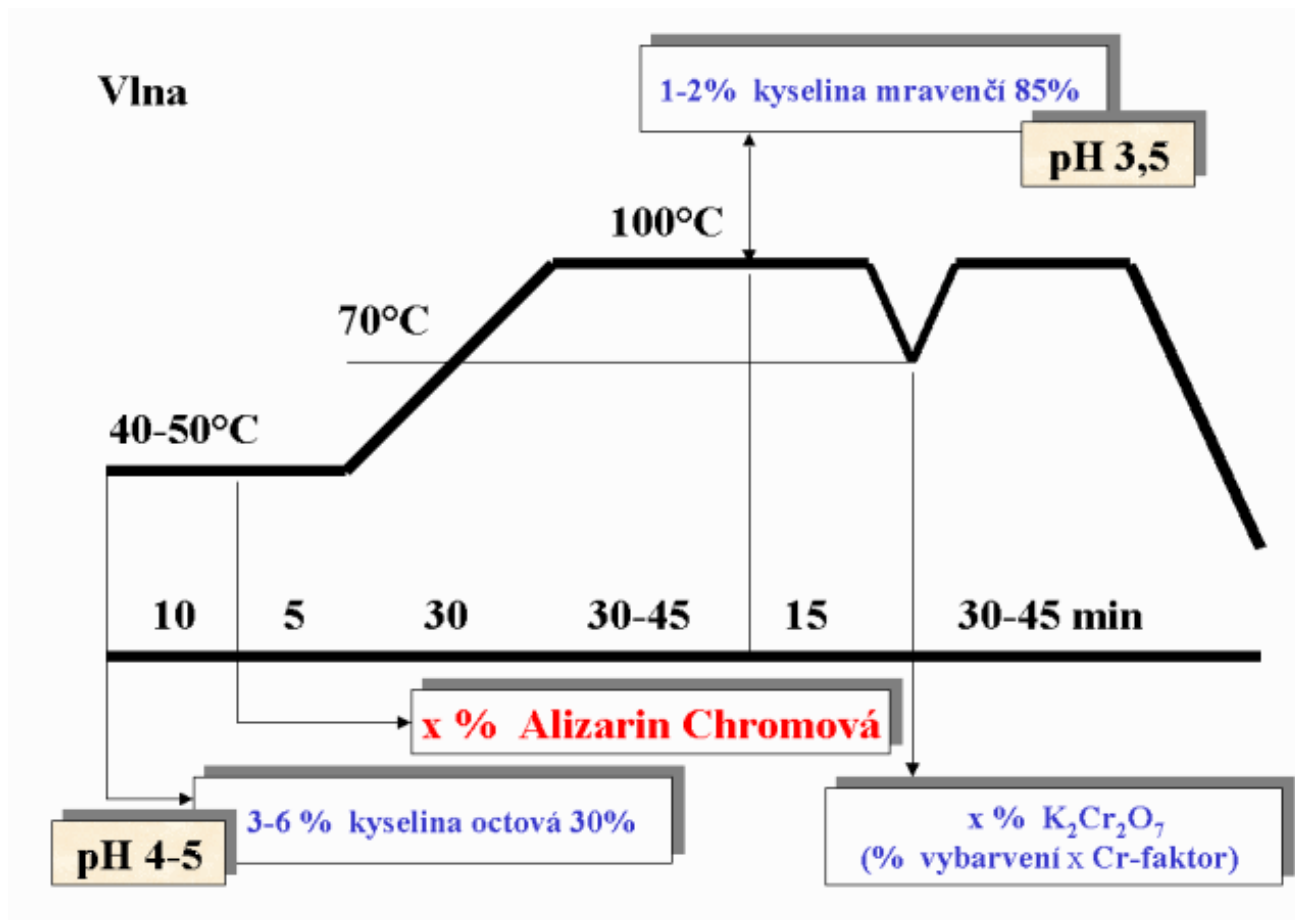
Barviva chrómová I

Vzhledem k požadovaným stálostem barviv u vlněného zboží vznikla potřeba výběru kyselých barvi schopných reagovat s kovovými mořidly a vytvářet tak nerozpustné laky (někdy jsou tato barviva nazývána jako mořidlová). Výsledkem jsou pak zvýšené stálosti v horké vodě.



Barviva chrómová II

Při barvení chrómovými barvivy se barvení dělí na dvě fáze:



Barviva chrómová III

Nevýhody chrómových barviv:

1. relativně zdlouhavý postup
2. dichroman draselný je jednou z nejčastějších příčin chromové dermatitidy; chrom s vysokou četností vyvolává senzibilizaci vedoucí k dermatitidě, zejména na rukách a předloktích.

Řešení:

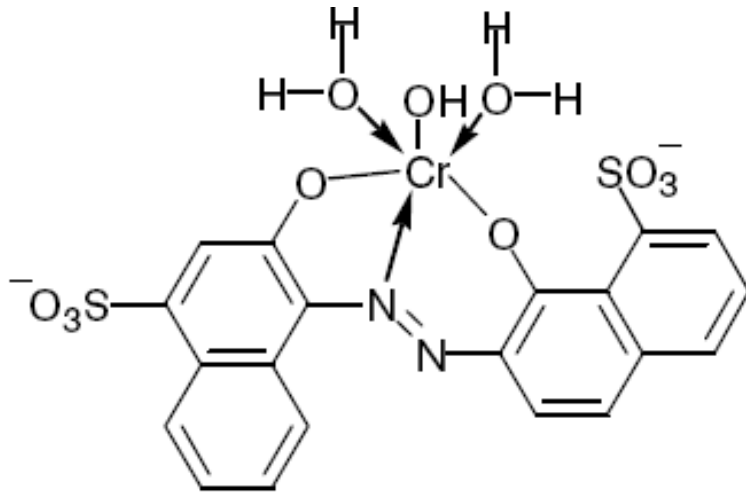
1. Optimalizované postupy barvení jako např. A.D.A.M. - An Advanced Diamond Application Method od firmy DyStar - maskování Cr^{6+} sloučenin
2. Použití kovokomplexních barviv, kde atomů kovů jsou vázány ve struktuře barviva.

Hodnocení barviv

Třída Barviv	Obecný popis	Hlavní aplikace
Metal- complex - Kovokom plexní	Relativně obtížná aplikace; drahá; kompletní barevná šála nicméně tóny jsou relativně kalnější než v případě kyselých barviv; dobré stálosti díky větší molekule a kovovému komplexu.	Hlavní použití pro barvení vlny a polyamidu.

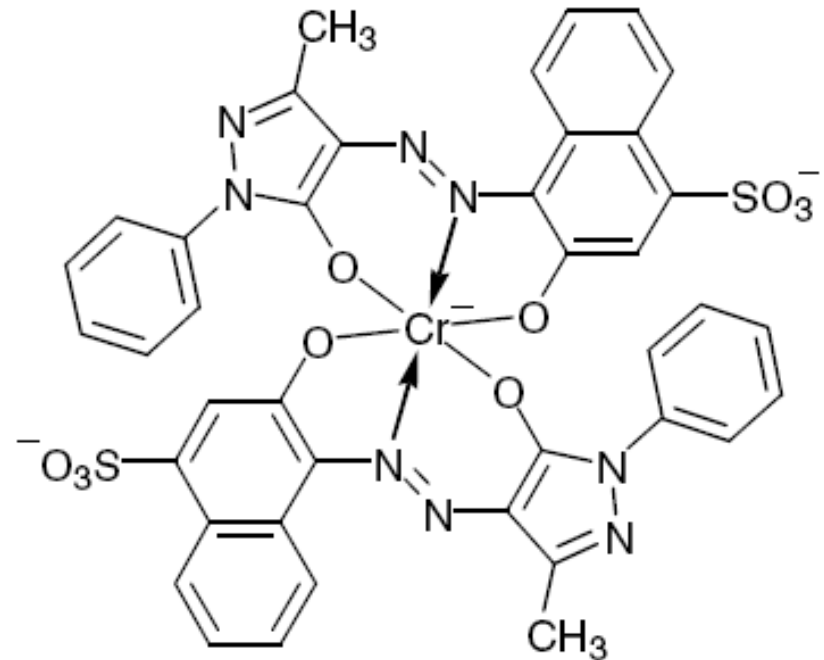
Kovokomplexní barviva I

Rozeznáváme v zásadě dva typy kovokomplexních barviv:



Cr Acid Blue 158

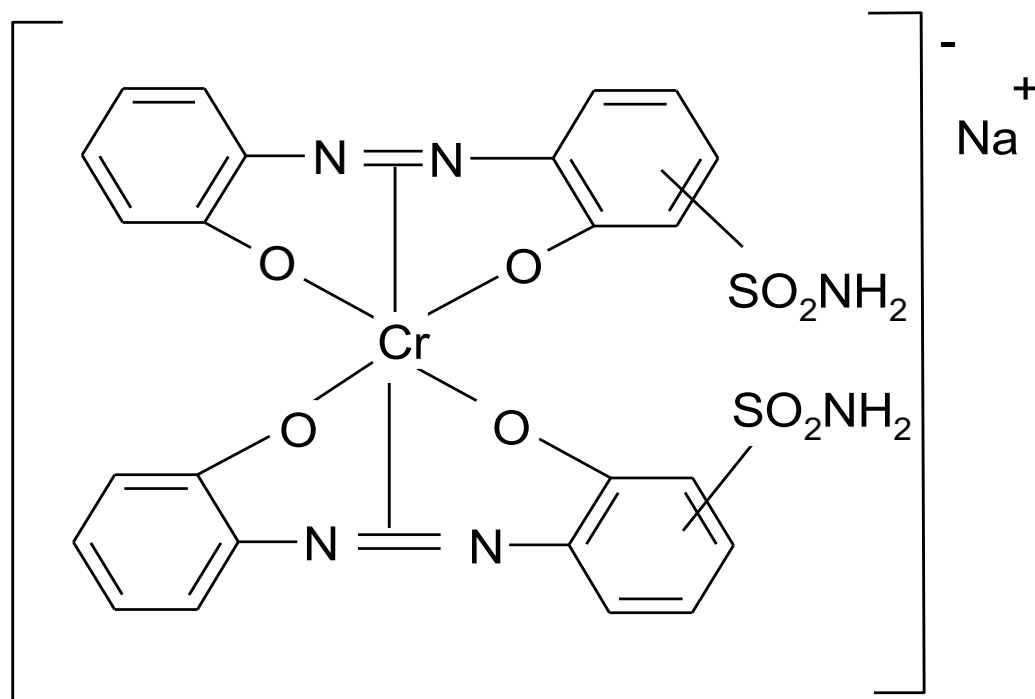
1:1 Kovokomplexní



Cr Acid Violet 90

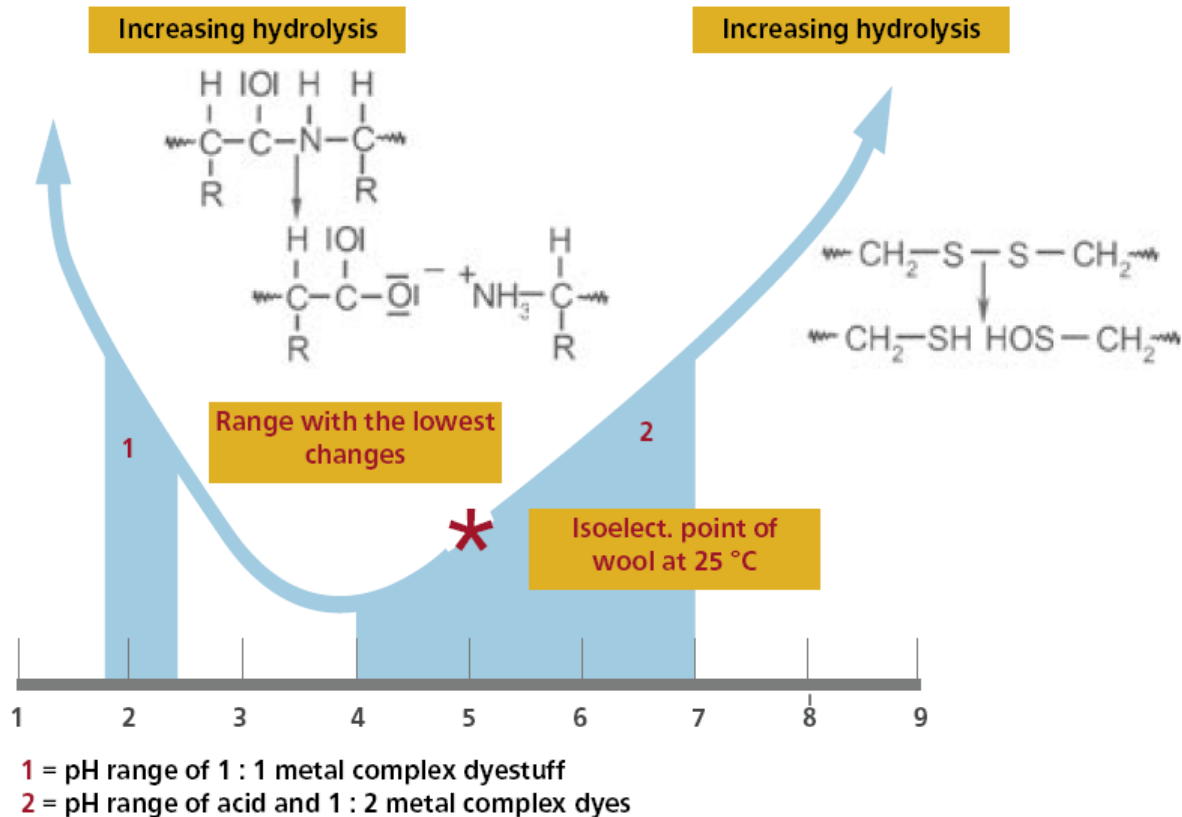
1:2 Kovokomplexní

BARVIVA 1:2 – KOVOKOMPLEXNÍ I



Centrální komplexotvorný iont Cr^{+++} (akceptor elektronů) doplňuje svůj orbit elektronovými páry od dvou protějších azoskupin a současně od čtyř fenolátových skupin $-\text{O}-$, které přinášejí čtyři záporné náboje – komplexu proto přebývá jeden záporný náboj (není lokalizován) a v závěru výroby barviva se kompenzuje Na^+ iontem při neutralizaci.

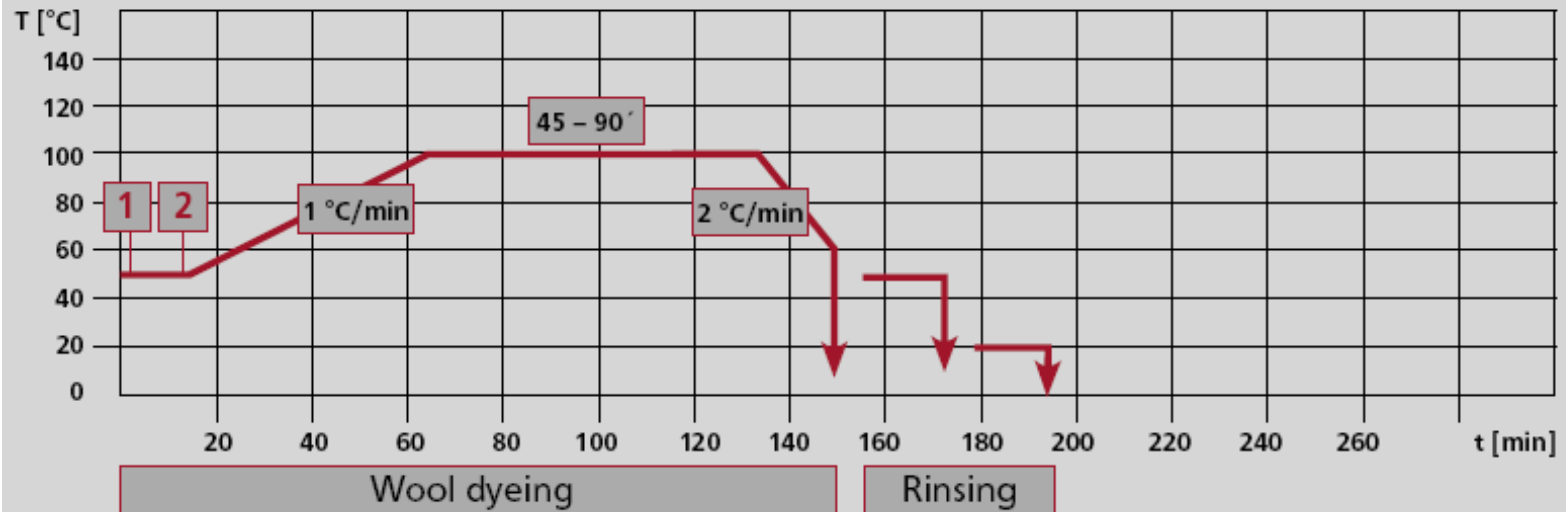
Kovokomplexní barviva II



1:1 kovokomplexní barviva vybarvují vlnu ze silně kyselého prostředí, kdežto 1:2 natahují z mírně kyselého až neutrálního prostředí

Kovokomplexní barviva III

Pure wool – form **loose stock, yarn and top** with
1 : 2 metal complex dyestuffs and **CHT-auxiliaries**

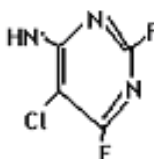


Recipe

1	0.3 – 0.5 g/l	<i>KOLLASOL CDA</i>
	0.5 – 2.0 %	<i>KERIOLAN A2N</i>
	1.0 – 2.0 ml/l	<i>MEROPAN EF</i>
2	x %	<i>BEMAPLEX</i> Dyestuffs

KOLLASOL CDA
 Deaerating agent
 Defoaming agent
 · *KERIOLAN A2N*
 Levelling agent
 · *MEROPAN EF*
 Acid donor

Reaktivní barviva na vlnu I

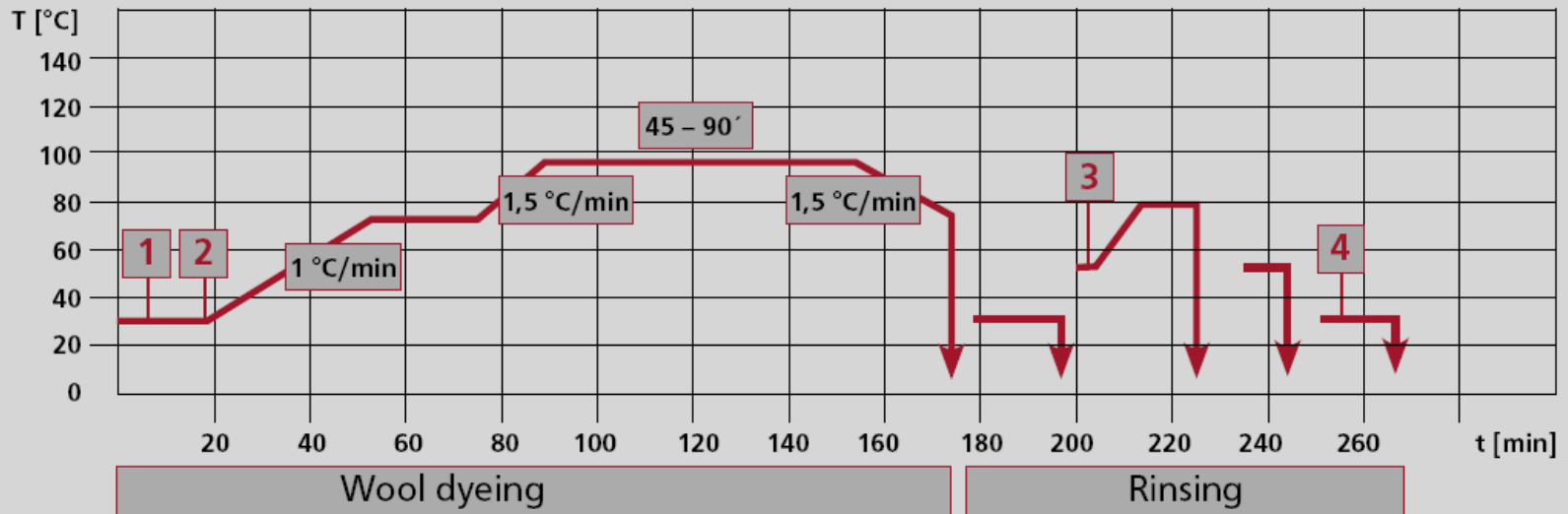
Commercial Name	Reactive group	Introduced in	Color	Concentration
Lanasol (CGY)	$\text{—NHCO—C} \begin{matrix} \text{Br} \\ \end{matrix} \text{= CH}_2$ alpha-Bromo acrylamide	1966	Yellow 4GK	0.2%, 0.5%, 1%, 3%
Drimalan F (S)	 5 Chloro-2,4-difluoropyrimidinyl	1969	Blue 3RL	0.1%, 0.5%, 1.5%, 3%
Hostalan (HOE)	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix} \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ N-methyltaurine-ethylsulphone	1971	Orange RGF	0.2%, 0.6%, 1.8%, 3.6%
Hostalan E (HOE)	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ beta-sulphatoethylsulphone		Scarlet 3GS	0.5%, 1%, 2%, 4%
			Red 6GN	0.2%, 0.4%, 1.2%, 2.4%
			Red 2GN	0.5%, 1.5%, 3%, 5%
			Red GA	0.5%, 1.5%, 3%, 5%
			Red BL	0.1%, 0.4%, 1.2%, 2.4%
			Red 5BH	0.2%, 0.5%, 1.5%, 4.5%
			Blue 3GS	0.1%, 0.5%, 1.5%, 3%
			Blue 8G	0.2%, 0.6%, 1.5%, 3%
			Navy DB	2%, 3%, 4%, 7%
			Black GR	5.4%, 8%

Reaktivní barviva lze použít pro barvení vlny v různém stupni rozpracovanosti. Vlnu vybarvují v kyselém prostředí tvorbou elektrostatické vazby, v neutrálním prostředí kovalentní vazbou s amino skupinou a iontovou vazbou sulfoskupin.

Barvení je jednoduché a příliš se neliší od barvení ostatními technologickými skupinami.

Reaktivní barviva na vlnu II

Pure wool – form **loose stock, yarn and top with reactive dyestuffs** and **CHT-auxiliaries**



Recipe

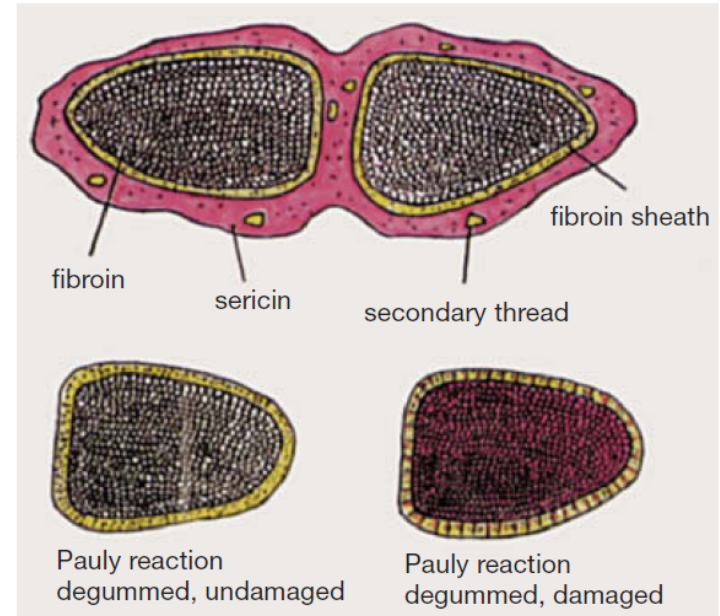
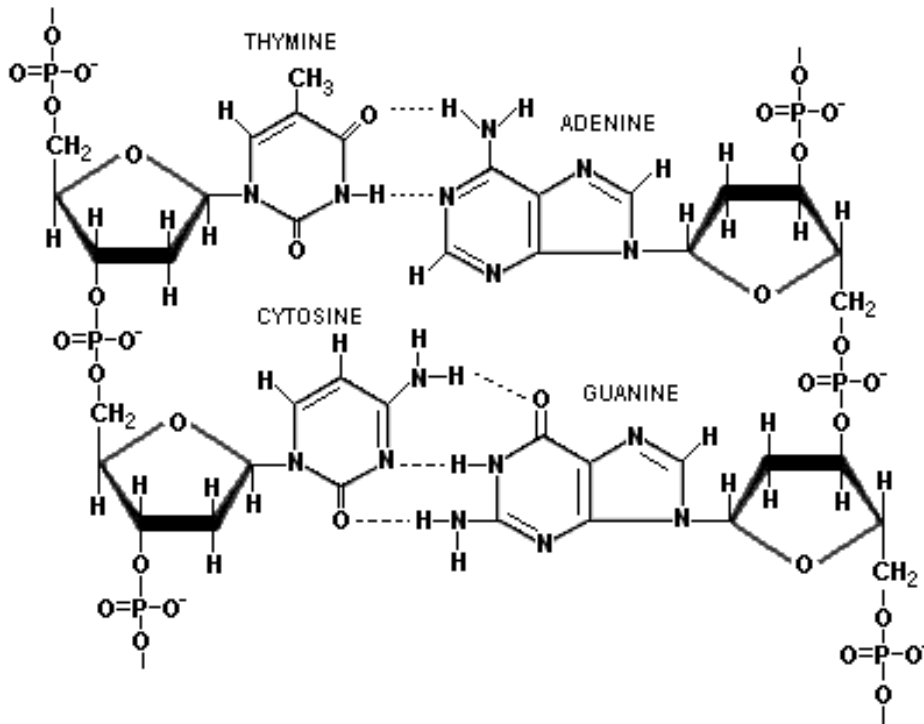
1 0.3 – 0.5 g/l *KOLLASOL CDA*
1.0 – 3.0 % *SARABID PAW*
1.0 % Ammonium sulfate
pH 4.0 – 5.0 With acetic acid

2 x % *BEZACROLAN* - barvivo

3 1.0 g/l *SARABID DLO CONC.*
pH 8.5 With Bicarbonate

4 pH 7.0 With acetic acid

Hedvábí



K barvení hedvábí lze použít většiny skupin barviv pro vlnu i bavlnu. Největší význam však mají barviva kyselá, 1:1 kovokomplexní a přímá. Živé a jasné odstíny poskytují barviva bázecká (kationtová). Teorie barvení je obdobná s vlnou.

Reaktivní barviva na hedvábí

