Chem. Listy *91,* 149 - 159 (1997)

# REAKTIVNÍ BARVIVA NA ŽIVOČIŠNÁ VLÁKNA A SYNTETICKÉ POLYAMIDY

**RADIM HRDINA**

*Katedra technologie organických látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 533 54 Pardubice - Doubravice*

Došlo dne 16.VIII.1996

**Obsah**

1. Úvod
2. Vlastnosti polypeptidických vláken
3. Obecný popis reaktivního barviva
4. Základní typy reaktivních skupin
5. Komerční reaktivní systémy
6. Nové reaktivní systémy
7. Reaktivní skupiny v biochemii
8. Azidová reaktivní skupina
9. Systémy založené na fixačních činidlech
10. Závěr

## 1. Uvod

Živočišná vlákna a syntetické polyamidy se v současnosti barví převážně barvivy kyselými a kovokomplexními, v menší míře také barvivy reaktivními a ve fázi testů je barvení barvivy disperzními.

Z aplikačního hlediska vybarvení kyselými barvivy trpí nízkými stálostmi v praní. Iontové fixační vazby (SUBSTRÁT-$NH_3^+$ $^-O_3S$-BARVIVO) jsou totiž slabé ave vodě se zpětně ustavuje rovnováha mezi barvivem fixovaným a barvivem v roztoku.

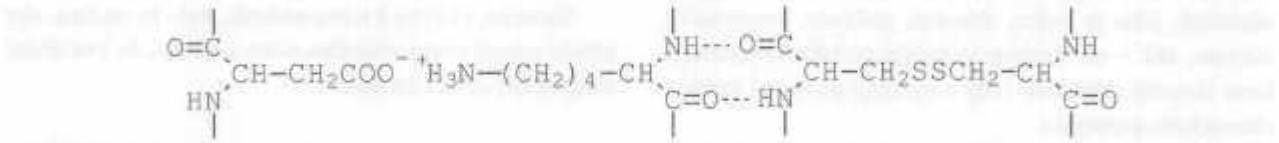
Doposud nejvíce používaná kovokomplexní barviva jsou převážně barviva kyselá, která mají ve své molekule kationt kovu, nejčastěji $Cr^{3+}$ nebo $Co^{3+}$, který při barvení fixuje barvivo kovokomplexní vazbou s aminoskupinou substrátu. Tato barviva mají dobré až výborné stálosti v praní. Jelikož jsou Cr i Co škodlivé lidskému zdraví, barviva se přestávají používat a to jak z hygienických tak i ekologických důvodů. Na trhu tak vzniká požadavek nových barviv, která budou mít dobré mokré stálosti.

Jedno z řešení spočívá v používání barviv reaktivních, která díky pevné kovalentní vazbě mezi barvivem a substrátem mají vysoké stálosti v praní. Tento přehledný článek, který se zabývá reaktivními barvivy, má napomoci při inovaci sortimentu výroby barviv určených pro barvení živočišných materiálů a syntetických polyamidů.

## 2. Vlastnosti polypeptidických vláken

Chemickou podstatou vlněného vlákna je keratin - bílkovina molekulové váhy asi 68000, jejíž polypeptidické řetězce jsou přibližně rovnoběžné s hlavní osou vlákna[1,2] (obr. 1). Pro barvení reaktivními barvivy jsou rozhodující nukleofilní skupiny, které toto vlákno obsahuje[3-14], protože s nimi barvivo reaguje za tvorby kovalentní vazby. Jedná se o alifatické aminoskupiny $-NH_2$ od lysinového zbytku a koncové aminoskupiny polypeptidického řetězce. Proteinová vlákna ve skutečnosti ale obsahují amoniové skupiny $-NH_3^+$ (vlna asi 850 $mmol.kg^{-1}$, hedvábí asi 250 $mmol.kg^{-1}$) s příslušným ekvivalentním množstvím karboxylových skupin $-COO^-$ v izoelektrickém bodě[15]. Dalšími nukleofilními skupinami jsou thioly -SH (od cysteinu), imidazoliminové skupiny -NH- (od histidinu), primární a alifatické hydroxylové skupiny -OH (od serinu a threoninu), fenolické hydroxylové skupiny (od tyrosinu) a merkaptoeterické skupiny -S- (od methioninu).

Protože vazba -S-S- velice snadno podléhá alkalické hydrolýze, stejně jako za vyšších teplot a pH i vazba pep-



Obr. 1. Chemická struktura vlny

tidická, nelze vlnu barvit v prostředí alkalickém ani silně kyselém. Barví se v prostředí mírně kyselém (pH = 2-6) až neutrálním, při teplotě 90-100 °C, aby došlo k otevření vlákna nezbytného pro difuzi barviva. paralelní reakcí

Syntetické polyamidy obecného vzorce $HOOC[(CH_2)_n$--NH-CO-$]_m$-$NH_2$ pravděpodobně také existují ve vodě jako zwitteriony. Koncentrace koncových aminoskupin bývá 30-50 mmol.kg$^{-1}$ (cit. [15]).

V barvicí lázni je působením kyselin v nepřímé závislosti na pH určitá frakce amino skupin protonizována a tím se přeruší vnitřní iontové vazby. V důsledku toho dojde k adsorpci aniontů (tzv. protiontů) na vlákno, aby zůstal zachován neutrální elektrický náboj. Tyto anionty jsou $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $SO_4^{2-}$, atd. Barvící proces proteinového vlákna je iontová výměna, kdy anionty barviva (v našem případě reaktivního) nahrazují protionty, protože mají větší afinitu k vláknu. Po tomto fyzikálním procesu následuje chemická reakce reaktivní skupiny s nukleofilní skupinou substrátu.

## 3. Obecný popis reaktivního barviva

Reaktivní barvivo má obecně strukturu SS-CHROMOFOR-MŮSTEK-RS, kde SS označuje solubilizační skupiny (obvykle -$SO_3Na$) a RS je skupina reaktivní (funkční skupina). Chromofor je nositelem barevnosti a můstek je alifatický řetězec či aromatická skupina, která odděluje reaktivní skupinu od chromoforu tak, aby při reakci reaktivní skupiny nedocházelo ke změně odstínu barviva.

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

Prvním problémem je afinita barviva k vláknu, 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 vláknu nešlo vyprat na konci barvícího procesu. To by následně způsobilo nízké stálosti v praní u zákazníka.

Druhým problémem je stupeň fixace barviva, kde nežádoucí je hydrolýza barviva. Požadavek na současná barviva je, aby stupeň fixace byl přes 90 %. Zbývajících 10 % je barvivo buď zhydrolyzované a nebo nezreagované.

Třetím problémem je stabilita vazby BAR VIVO-SUBSTRÁT. Je potřeba, aby tato vazba byla dostatečně stabilní jak v prostředí kyselém (barvící prostředí pro barvení živočišných materiálů a polyamidu), tak i slabě alkalickém (mírně zásaditá vypírka nefixovaného barviva po barvícím procesu provádějící se u vlny obvykle vodou a čpavkem[16-18], v poslední době pak za přítomnosti terciárních aminů[19]).

Základním problémem 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.

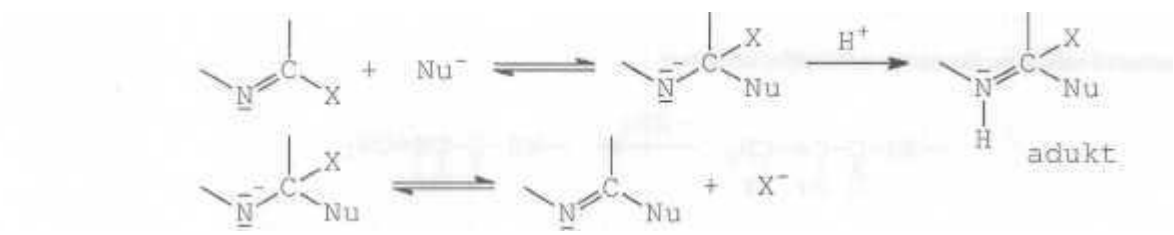
## 4. Základní typy reaktivních skupin

Z hlediska mechanismu fixační reakce rozlišujeme[15,20,21] čtyři základní typy skupin.

*1)* Skupiny, které reagují nukleofilním bimolekulárním (heteroaromatickým) substitučním mechanismem. Základem mechanismu (obr. 2) je nejprve specificky bazicky katalyzovaná adice nukleofilní skupiny substrátu (NuH = OH, $NH_2$) na elektrofilní centrum reaktivní skupiny, následovaná eliminací odstupující nukleofilní skupiny (X = Cl, F, atd.).

Jsou-li poměry při barvení takové, že rychle narůstá koncentrace aduktu, jedná se o reakci obecně bazicky katalyzovanou[22].

Nejdůležitější skupiny tohoto typu jsou na bázi 6π elektronových dusíkatých heterocyklů a to triazinu, pyrimidinu a chinoxalinu, kde odstupujícími nukleofily (X) jsou




Obr. 2. Adičně-eliminační mechanismus nukleofilní substituce

chlor, fluor a nebo kvarterní dusíkatá skupina, například kyselina nikotinová (obr. 3).

V případě tzv. heterobifunkčních reaktivních barviv (jedná se o kombinaci dvou reaktivních skupin reagujících různým fixačním mechanismem) je substituent Z obvykle -NH-ALKYLEN-$SO_2$-CH=$CH_2$ (aktivovaná forma) a nebo v blokované formě např. -NH-$C_6H_4$-m-$SO_2$-$CH_2CH_2$--$OSO_3H$.

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

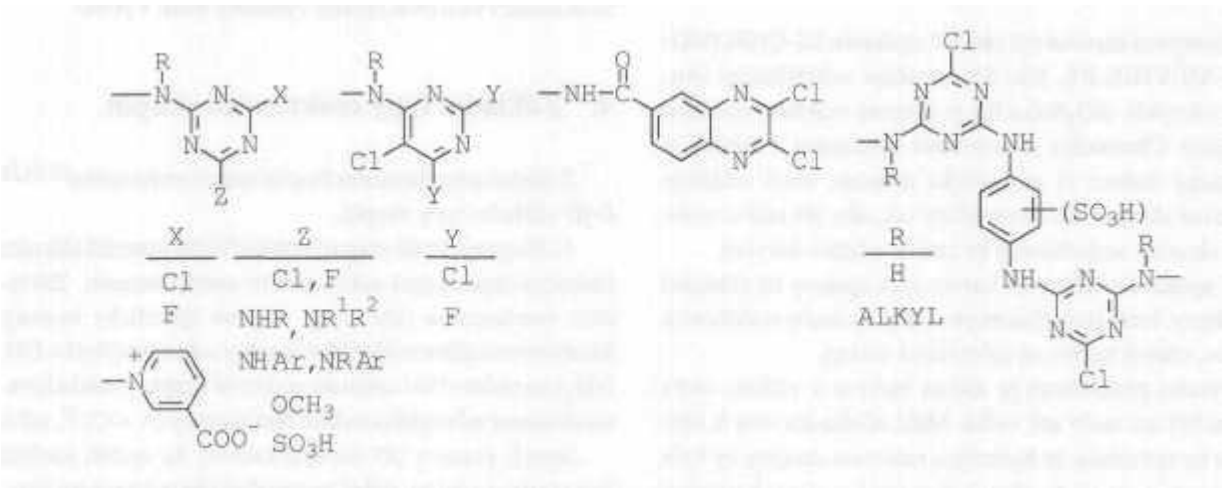
Nejdůležitější skupiny tohoto typu jsou β-sulfáto-ethylsulfonová -$SO_2$-$CH_2CH_2$-$OSO_3H$, N-methyltaurino-ethylsulfonová -$SO_2$-$CH_2CH_2$-N($CH_3$)$CH_2CH_2SO_3H$ a glycidylaminová -NH-$CH_2CHOCH_2$.

Reakční mechanismus se vyznačuje tím, že substrát se neúčastní prvního eliminačního kroku. To umožňuje pracovat při konstantním pH (v pufru), optimalizovat tím poměr rychlosti tvorby vinylového derivátu a rychlosti difuze barviva a získat tak uniformní vybarvení. Stupeň fixace závisí také na typu a koncentraci pufru[23].

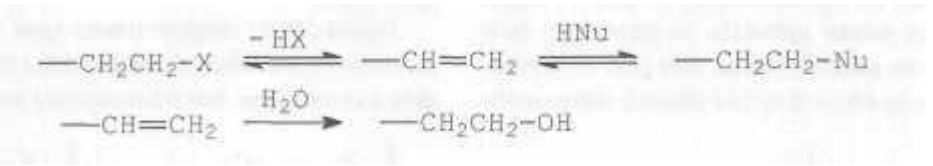
*3)* Skupiny, které reagují několika adičními a eliminačními kroky s nukleofilními skupinami substrátu. Zde se v podstatě jedná o dvě reaktivní skupiny, fungující na stejném principu, kde α,β-dibrompropionylamidická skupina přechází účinkem alkálií na skupinu α-bromakrylamidickou (obr. 5). Toho lze docílit buď v barvicí lázni, nebo přímo „u výrobce". Jedná se o skupinu bifunkční a tzv. zesíťující[24]. Její reakci s vlněným vláknem ukazuje obr. 6.

*4)* Skupina -$PO_3H_2$, která je založena na tvorbě esterů fosfonové kyseliny. Tato barviva byla vyvinuta pro barvení celulózy, kde se barvivo naneslo na povrch substrátu a při teplotě 200 °C za přítomnosti kyanamidu nebo dikyanu (dehydratační činidla) se zafixovalo k materiálu[25]. Reakční schéma fixace (obr. 7) je uváděno pro lepší přehlednost pro celé barvivo. Je-li barveným substrátem celulóza, potom nukleofilní skupinou je hydroxyl (X=O). V případě barvení vlny je nukleofilem aminoskupina (X=NH).

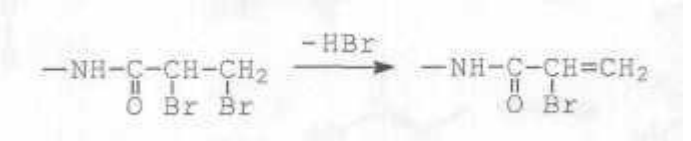
Syntéza těchto barviv, pokud se jedná o azobarviva, je




Obr. 3. Reaktivní skupiny reagující adičně-eliminačním mechanismem




Obr. 4. Eliminačně-adiční mechanismus nukleofilní substituce




Obr. 5. Vznik α-bromakrylamidické skupiny z jejího prekurzoru

snadná, je-li k dispozici klíčová komponenta - *m*-aminobenzenfosfonová kyselina (*m*-$H_2N$-$C_6H_4$-$PO_3H_2$), jejíž syntéza je naopak velmi komplikovaná.

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. Příčina malého stupně fixace je v tom, že karbodiimid může tvořit příčné vazby s aminovými a karboxylovými skupinami substrátu a neúčastnit se tak fixace barviva.

## 5. Komerční reaktivní systémy

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

U barviv typu Hostalan a Procilan E je funkční vinylsulfonová skupina (-$SO_2CH{=}CH_2$) blokována. Tyto deriváty se teprve v barvicí lázni postupně aktivují na reaktivní vinylsulfon, který reaguje s nukleofilní skupinou vlny[16,30,31] (obr. 4). 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 ($CH_3NHCH_2CH_2SO_3Na$), které probíhá za mírně kyselých podmínek (pH ≅5), které jsou pro barvení vlny podstatně příznivější.

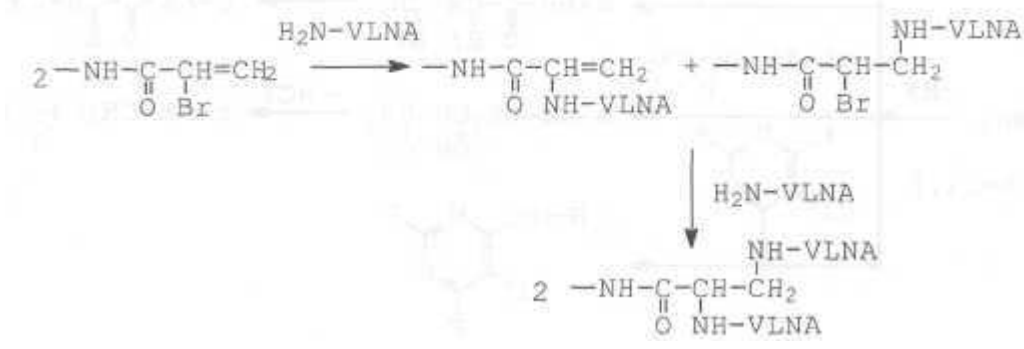
Tabulka I
Komerční typy reaktivních systémů pro vlnu a polyamid

| Reaktivní skupina | Název | Výrobce | Rok zavedení |
|---|---|---|---|
| Akrylamido | Procilan | ICI | 1964 |
| α-Bromakrylamido | Lanasol | CIBA | 1966 |
| 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidinyl | Verofix | BAYER | 1970 |
| | Drimalan F | SANDOZ | 1970 |
| β-Sulfátoethylsulfon | Hostalan | HOECHST | 1971 |
| N-Methyltaurinoethylsulfon | Procilan E | ICI | 1985 |

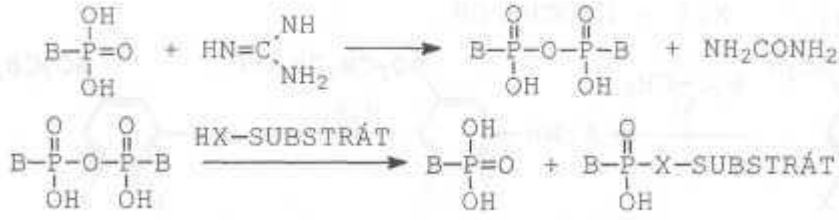
Barviva tohoto typu vykazují výborné egalizační vlastnosti díky blokované reaktivní skupině, kdy v počátcích barvení se barvivo chová v podstatě jako kyselé barvivo vykazující výborné migrační vlastnosti.

Fluorchlorpyrimidinová 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 (obr. 2). Atom F v poloze 4 je nejreaktivnější[32-35]. Takto reaktivní barvivo je na vlnu nepoužitelné, pokud se nepoužijí pomocné textilní prostředky (PTP).

Bromakrylamidová barviva (Lanasol) jsou barviva bi-




Obr. 6. Fixace α-bromakrylamidické skupiny na vlnu




Obr. 7. Schéma fixace fosfonového barviva

funkční[16], kdy reaktivní skupina může reagovat s nukleofilní skupinou adicí a s dalším nukleofilem substitucí[36-40] (obr. 6).

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 dociluje amfoterními či slabě kationaktivními PTP[41-44]. 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[16].

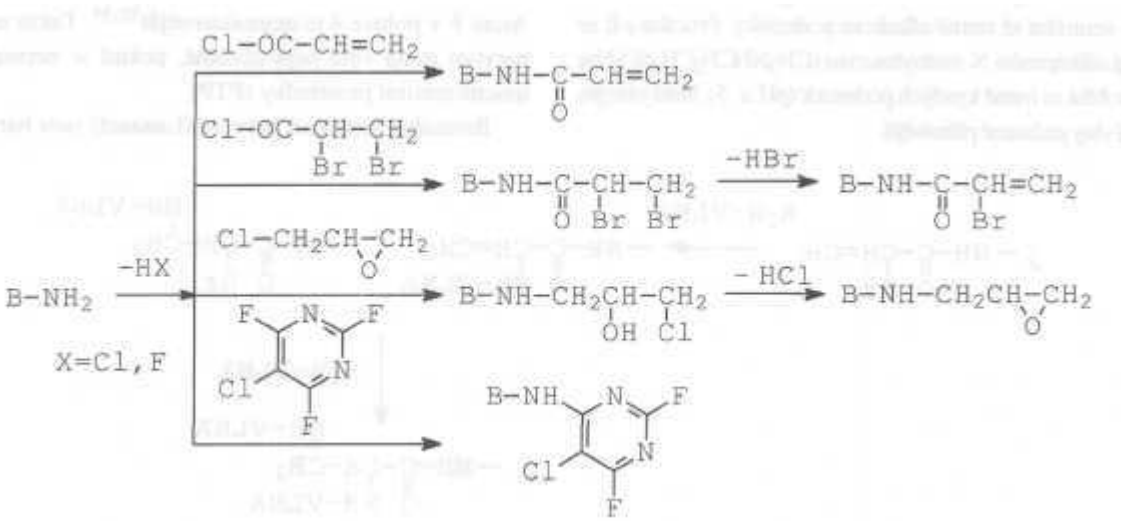
Jedna skupina výše uvedených reaktivních barviv je syntetizována z barviv, majících ve své molekule dostatečně bazickou aminoskupinu (obr. 8).

Všechny uvedené reakce mají tu výhodu, že se provádí ve vodném prostředí, za přídavku 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.

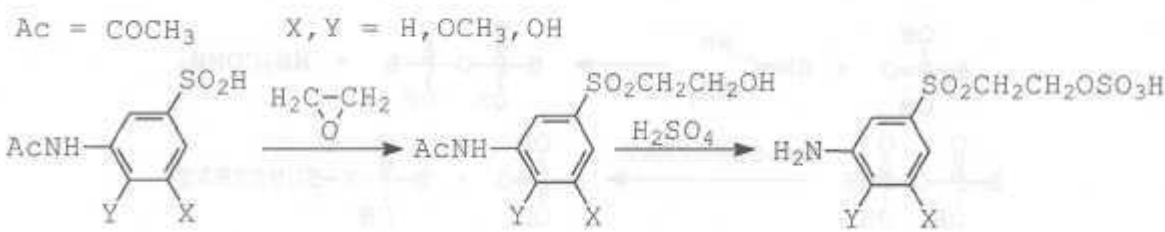
Zatímco epichlorhydrin, 2,3-dibrompropionylchlorid a akroylchlorid jsou běžně dostupné, jiná situace je v případě trifluorchlorpyrimidinu, který se připravuje z odpovídajícího tetrachlorpyrimidinu výměnou halogenů pomocí HF nebo NaF.

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

Reaktivní barviva β-sulfátoethylsulfonového typu se obvykle syntetizují tak, že se připraví nejprve aktivní komponenta (to jest komponenta, která má aminoskupinu schopnou diazotace či kondezace), s již připravenou reaktivní skupinou. V zásadě existují dva syntézní postupy. První způsob začíná sulfochlorací a přípravou sulfinové




Obr. 8. Schéma přípravy reaktivních barviv modifikací aminoskupiny




Obr. 9. Syntéza 1-sulfátoetylsulfonové reaktivní skupiny ze sulfinové kyseliny

kyseliny, na kterou se působí ethylenoxidem[45] (obr. 9). Druhý způsob (obr. 10) vychází z thiolů, na které se rovněž působí ethylenoxidem. Sulfataci alkoholu kyselinou sírovou lze provést buď u aktivní komponenty, nebo se často provádí až u hotového barviva.

N-Methyltaurinoethylsulfonová reaktivní skupina se syntetizuje z β-sulfáto-ethylsulfonové adicí N-methyltaurinu v alkalickém prostředí.

Další reaktivní skupinou komerčně používanou v reaktivních barvivech pro celulózu jsou barviva[46], kde odstupující skupinou je kyselina nikotinová (obr. 11). Jedná se o barviva, která se aplikují z neutrální lázně, protože za alkalických podmínek rychle probíhá jejich neobvyklá přeměna na příslušné (a nereaktivní) aminoderiváty[47]. Tato barviva jsou použitelná pro barvení živočišných materiálů, včetně barvení kůží[48], kde teplotní podmínky barvení jsou mírné (40-60 °C).

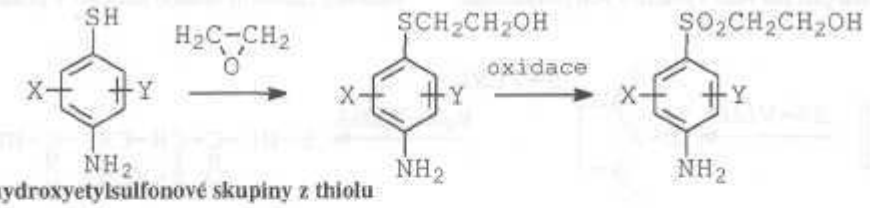
Jejich syntéza vychází z příslušného derivátu monochlortriazinu kvarternizační reakcí s kyselinou nikotinovou za přítomnosti alkálie (pH neutrální) ve vodném prostředí (obr. 12).

## 6. Nové reaktivní systémy

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

Patentovaným reaktivním systémem je maleinimidová skupina[49], kdy zamýšlená reaktivní barviva se mohou připravit z kyselých barviv například Teherniac-Einhornovou reakcí (obr. 13).

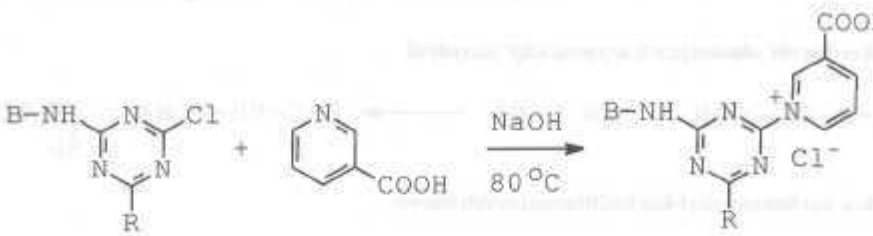
Kupříkladu modř na bázi kyseliny bromaminové vykazovala při pH = 4 (teplota barvení 80 °C) stupeň fixace na vlnu 96 %. Tato vysoká hodnota je způsobena tím, že



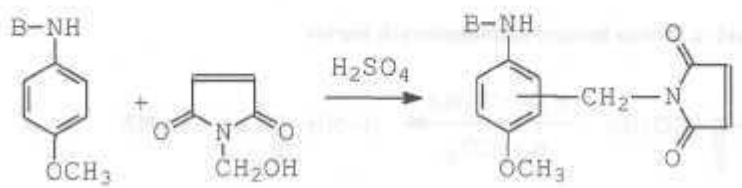

Obr. 10. **Syntéza 1-hydroxyetylsulfonové skupiny z thiolu**




Obr. 11. **Fixační reakce barviv obsahujících nikotinovou reaktivní skupinu**




Obr. 12. **Syntéza nikotinových reaktivních barviv kvarterizační reakcí**




Obr. 13. **Teherniacova-Einhornova reakce**

skupina je bifunkční, kdy v prvním stupni dojde k adici nukleofilní SH skupiny a posléze se otevře kruh spojený s adicí aminoskupiny substrátu (obr. 14).

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

Další zajímavou skupinou je asymetrický anhydrid, který se připravuje z barviva (B) majícího ve své molekule karboxylovou skupinu[50] (obr. 15).

Uvedená barviva reagují s aminoskupinami substrátu (obr. 16) za vzniku amidické vazby. Barví se z mírně kyselé až neutrální barvící 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 hydrolýza chlormravenčanu ethylnatého.

Velmi odolná barviva vůči hydrolýze jsou karboxymethylkarbodithionátová barviva[51], která se fixují na vlnu reakcí s aminoskupinami substrátu (obr. 17).

Karbamoylsulfonamová barviva, jakož i thiokarbamoylsulfonamová barviva se syntetizují z isokyanátů resp. isothiokyanátů[52,53] působením hydrogensiřičitanu sodného (obr. 18). Hlavní výhodou těchto barviv je, že při aplikaci v kyselé 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. 19). Thiomočovinová vazba není ovšem dlouhodobě stabilní, časem se rozkládá, a to by mohlo po čase u zákazníka způsobit špatné stálosti v praní.



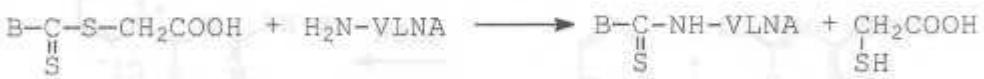

Obr. 14. **Fixace barviv obsahujících maleinimidovou reaktivní skupinu**




Obr. 15. **Syntéza reaktivního asymetrického anhydridu**



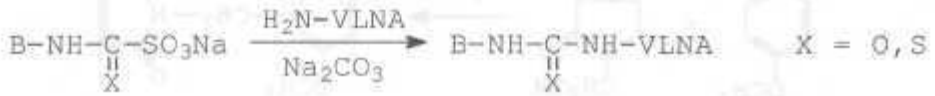

Obr. 16. **Fixační reakce barviv obsahujících asymetrický anhydrid**




Obr. 17. **Fixační reakce karboxymethyl-karbodithionátových barviv**




Obr. 18. **Syntéza karbomoyl- a thiokarbomoyl-sulfonamových barviv**




Obr. 19. **Fixační reakce karbomoyl- a thiokarbomoyl-sulfonamových barviv**

## 7. 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, $NH_2$, fenolické OH) při co nejvyšším stupni fixace a stabilitě vzniklé kovalentní vazby.

Problematika použití reaktivních luminoforů v biochemii včetně chemických struktur je shrnuta v monografii[54]. 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 ester sukcinimidu, protože je sám o sobě dostatečně stabilní, reaguje pouze s alifatickými aminy (nereaguje s aromatickými aminy, alkoholy a fenoly) a tvoří stabilní produkt - amid karboxylové kyseliny (obr. 20).

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.

## 8. Azidová reaktivní skupina

Azidům je věnována samostatná kapitola, protože se jednak 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[55,56].

Nejstarší originální práce o přípravě azidosloučenin pochází od Griesse[57,58], a to reakcí diazoniové sloučeniny s amoniakem (obr. 21). Obvyklá metoda přípravy azidosloučenin je N-kopulační reakce diazoniové sloučeniny s azidovým iontem, neboli azido-de-diazotace[59,60] (obr. 22). Další přípravy spočívají v substituci reaktivního halogenu azidovým iontem (obr. 23).

Do důsledku vzato, azidy byly zamýšleny jako univer-



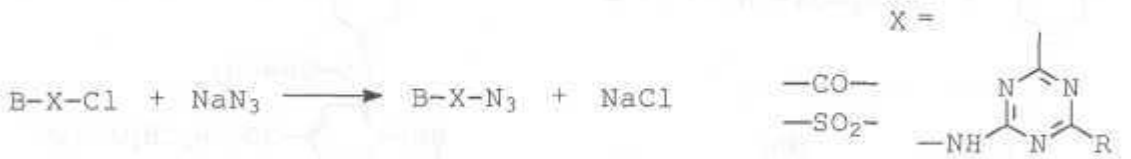

Obr. 20. **Fixační reakce sukcinimidových barviv**



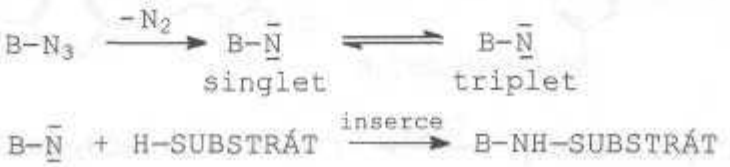

Obr. 21. **Greissova syntéza azidů**




Obr. 22. **Syntéza azidů azido-de-diazotací**




Obr. 23. **Syntéza azidů substitucí reaktivního halogenu**




Obr. 24. **Princip fixace azidů na substrát vznikem nitrenu**

zální reaktivní systém pro všechny typy vláken. Připravená reaktivní barviva jsou za normálních podmínek dostatečně stabilní. Teprve působením tepla nebo světla v barvícím 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[61,62] (obr. 24). 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[63], že jejich termicky iniciovaná fixační reakce se substrátem probíhá přesmykem přes isokyanát, který reaguje s aminoskupinou substrátu za vzniku močovinové vazby (B-NH-CO-NH-SUBSTRÁT). Nežádoucí hydrolýza vede ke vzniku příslušného aminu ($B\text{-}NH_2$).

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

## 9. Systémy založené na fixačních činidlech

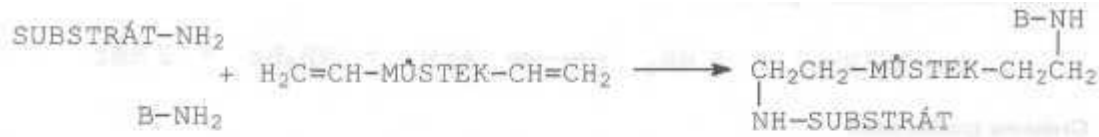
Základní princip je ten, že barvivo má ve své molekule skupinu schopnou pomocí vhodného fixačního činidla vytvořit kovalentní vazbu se substrátem. Barvení substrátu je dvojstupňové. V prvním kroku se substrát vybarví barvivem (podmínky barvení jsou jako u barviva kyselého) a posléze se do barvicí lázně přidá fixační (zesíťující činidlo), které reakcí s nukleofilní skupinou substrátu a nukleofilní skupinou barviva vytvoří kovalentní vazbu, neboli můstek (obr. 25).

Jako fixační činidla vhodná pro barviva mající dostatečně bázickou aminoskupinu se osvědčily sloučeniny[64-68], jejichž příprava je ukázána na obr. 26.

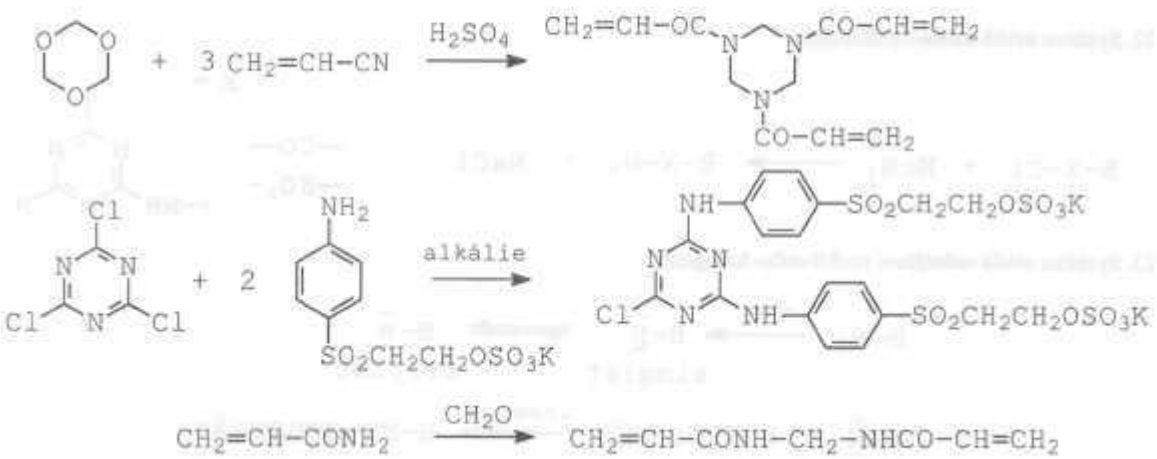
Je-li koncentrace fixačního činidla stejná s koncentrací barviva (ve vztahu k množství vybarvovaného substrátu), potom je u těchto systémů deklarována až 95 % fixace barviva na vlákno. Nesporná výhoda tohoto systému je, že poskytovaná vybarvení jsou díky časovému oddělení difuze barviva do vlákna od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

Velmi zajímavý fixační systém je založen na tzv. peptidizaci vazeb. Jedná se o barviva, která obsahují v molekule karboxylovou skupinu. V prvním stupni barvícího procesu dojde k adsorpci barviva na substrát (vlnu). V druhém stupni barvivo reaguje účinkem kyanamidu či dikyanu (podobnost s fosfonovými barvivy) s aminoskupinami substrátu za vzniku amidické vazby (B-CONH-SUBSTRÁT). Vybarvené substráty mají 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 výhoda výše uvedených systémů.




Obr. 25. **Schéma zesíťujícího působení fixačních činidel**




Obr. 26. **Příklady syntéz fixačních činidel**

Z technologického hlediska není příprava fixačních činidel složitější než syntéza barviva majícího reaktivní skupinu zabudovanou přímo ve své molekule[69] (obr. 26).

## 10. Závěr

V závěru tohoto článku 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[70]. Dále bylo zjištěno, že vlněné vlákno vybarvené reaktivním barvivem vykazuje lepší pevnost[71,72]. Tento jev lze vysvětlit tím, že většina reaktivních barviv (skupin) na vlnu má zesíťující charakter. Naopak ochrana vlákna před alkalickou hydrolýzou 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, s níž se vlněné vlákno nejprve částečně obarví za mírně kyselých podmínek a potom přídavkem alkálie dovybarví na požadovanou sílu vybarvení. Jedná se o bifunkční reaktivní skupiny bromakrylamidového nebo trihalogenpyrimidinového typu. Druhou skupinou jsou pak vinylsulfonová barviva (opět se dvěma či více reaktivními skupinami tak, aby barvivo mělo zesíťující charakter), která se aplikují na vlnu z mírně kyselé lázně.

Při vývoji těchto barviv by bylo nejlepší z ekonomického a technologického hlediska vyjít ze stávajícího sortimentu reaktivních barviv používaných pro barvení celulózových vláken, lépe řečeno ze stávajících polotovarů a zkušeností práce s nimi. Vhodným výběrem dostatečně světlostálých chromoforů posléze vyvinout vícefunkční reaktivní barviva kombinací vinylsulfonové a fluortriazinové reaktivní skupiny.

LITERATURA


1. Chapman G. V., Bradbury J. H.: Arch. Biochem. Biophys. *127,* 157 (1968).
2. Astbury W. T„ Speakman J. B.: J. Soc. Dyers Colour. *Jubilee Issue,* 24 (1934).
3. Shore J.: J. Soc. Dyers Colour. *84,* 408(1968).
4. Shore J.: J. Soc. Dyers Colour. *84,* 545 (1968).
5. Shore 1: J. Soc. Dyers Colour. *85,* 14 (1969).
6. Baumgarte U.: Melliand Textilber. *43,* 1297(1962).
7. Hille E.: Text. Prax. *17,* 171 (1962).
8. Corbertt J. F., ve sborníku: *Proceedings of the 3rd International Wool Textile Research Conference,* Sydney 1965, str. 321.
9. Derbyshire A. N., Tristram G. R.: J. Soc. Dyers Colour. *81,* 504 (1965).
10. Lewis D. M.: *Ph. D. Thesis.* University of Leeds, Leeds 1966.
11. Rouette P., Zahn H.: Textilveredlung *3,* 241 (1968).
12. Rouette P.: *Ph. D. Thesis.* University of Aachen, Aachen 1968.
13. Baumann H.: Textilveredlung 5, 506 (1970).
14. Asquith R. S., Chan D. K.: J. Soc. Dyers Colour. *87,* 181 (1971).
15. Zollinger H., v knize: *Color Chemistry,* str. 278. VCH Verlagsgesellchaft, Weinheim 1991.
16. Lewis D. M.: J. Soc. Dyers Colour. *98,* 165 (1982).
17. Lewis D. M.: Melliand Textilber. *67,* 717 (1986).
18. Datyner A., Finnimore E., Meyer U.: J. Soc. Dyers Colour. *93,* 278 (1977).
19. Evans D. G.: Text. J. Aust. *46,* 20 (1971).
20. Zollinger H.: Textilveredlung *24,* 207 (1989).
21. Siegel E., Schuendehuette K.H., Hildebrand D.: *The Chemistry of Synthetic Dyes,* Vol. VI. Academic Press, New York 1972.
22. Rys P., Schmitz A., Zollinger H.: Helv. Chim. Acta *54,* 163 (1971).
23. Simpkins N. S.: Tetrahedron *46,* 6951 (1990).
24. Ball P., Meyer U., Zollinger H.: Text. Res. J. *56, AA1* (1986).
25. McConnell B. L., Graham L. A., Swidler R. A.: Text. Res. J. *49,* 458 (1979).
26. Blackhall A.: Brit. Patent 966 803 (1964), Chem. Abstr. *62,* 7906h (1965); Brit. Patent 1 001 836 (1965), 1 020 801 (1966), 1 020 802(1966), 1 020 820(1966), Chem. Abstr. *64,* 846g, 16022h, 16023g,c (1966); Brit. Patent 1 033 166 (1966), Chem. Abstr. *65,* 10702g (1966); Imperial Chemical Industries Ltd.: Belg. Patent 610 138 (1962), Chem. Abstr. *58,* 9259e (1963).
27. CIBA: Belg. Patent 567 435 (1957); Braun W., Weissauer H.: Ger. Patent 1 124 172 (1959), Chem. Abstr. *57,* 12671a(1962); Badische Anilinu. SodaFabrik A. G.: Belg. Patent 683 734 (1965).
28. Bayer A. G.: Belg. Patent 703 598 (1966), 712 733 (1967).
29. Heyna 1, Schumacher W.: Ger. Patent 952 121 (1955), Chem. Abstr. *50,* 4520d (1956); Ger. Patent 960 534 (1957), 965 902 (1957), 966 651 (1957), Chem. Abstr. 55, 11854c, 10783a, 14533g (1959).

30. Osterloh F.: Text. Prax. *26,* 164(1965).
31. OsterlohF.: Melliand Textilber. *49,* 1444(1968).
32. Zollinger H.: Textilveredlung *6,* 57(1971).
33. Hildebrand D., Meier G.: Text. Prax. *26,* 499 (1971).
34. Egli H.: Textilveredlung *8,* 495(1973).
35. Altenhofen U., Baumann H., Zahn H.: Proc.-Int. Wolltextil-Forschungkonf., 5th, *3,* 529 (1975); Chem. Abstr. *87,* 86251 (1977).
36. Buehler A., Casty R.: Melliand Textilber. *48,* 693 (1967).
37. Casty R.: Text. J. Aust. *45,* 29(1970).
38. Mosimann W.: Text. Chem. Color. *1*, 27 (1969).
39. Mausezahl D.: Textilveredlung 5, 839 (1970).
40. Buehler A., Hurter R., Mausezahl D., Petitpierre J. C: Proc.-Int. Wolltextil-Forschungkonf., 5th, *5,* 263 (1975); Chem. Abstr. *87,* 40633 (1977).
41. Graham J. F., Holt R. R. D., Lewis D. M.: Proc.-Int. Wolltextil-Forschungkonf., 5th, *5*, 200(1975); Chem. Abstr. *87,* 24631 (1977).
42. Christoe G., Datyner A.: Appl. Polym. Symp. *18,* 1, 447(1978).
43. Datyner A., Finnimore E. D., Furrer F., Meyer U.: Proc.-Int. Wolltextil-Forschungkonf., 5th, *5,* 585 (1980); Chem. Abstr. *87,* 24624 (1977).
44. *Index to Textile Auxiliares,* World Textile Pubs., Bradford (1986).
45. Hoechst A. G.: Ger. Patent Appl. 1 153 029 (1960).
46. Morimura N., Ojima M.: Am. Dyest. Rep. *74,* 28 (1985).
47. Taylor J. A., Renfrew A. H. M.: J. Soc. Dyers Colour. *106*, 230 (1990).
48. Ajioka S., Tanaka T.: Ger. Patent Appl. 3 529 294 (1986); Chem. Abstr. 105,261216(1986).
49. Zahn H., Altenhofen U.: Textilveredlung *12, 9* (1977).
50. Gomes J. I. N. R., Soares G. M. B., Hrdina R., Campos A. M. F. O., Moura J. C. V. P., Maia H. L. S.: **I.** Soc. Dyers Colour. *112*, 19 (1996); Europ. Patent Appl. 670 003 (1995).
51. Leon N. H., Swift J. A.: Brit. Pat. 1 309 743 (1973); Chem. Abstr. *78,* 160908 (1973).
52. Kirkpatrick A., Maclaren J. A.: I. Soc. Dyers Colour. *93,* 272 (1977).
53. Kirkpatrick A., Maclaren J. A.: Aust. J. Chem. *30,* 897 (1977).
54. Haugland R. P.: *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals.* Molecular Probes, Inc, USA 1994.
55. Patai S., ed.: *The Chemistry ofAzide Group.* Wiley, New York 1971.
56. Zollinger H.: *Diazo Chemistry I.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.
57. Griess J. P.: Philos. Trans. R. Soc. London *155,* 377 (1864).
58. Griess J. P.: Liebigs Ann. Chem. *137,* 65 (1866).
59. Smith P. A. S.,Boyer J. H.: Org. Synth. *4,* 75(1963).
60. Mendenhall G. D., Smith P. A. S.: Org. Synth. 5, 829 (1973).
61. Knowles J. R.: Acc. Chem. Res. 5, 155 (1972).
62. Peters K., Richards F. M.: Annu. Rev. Biochem. *46,* 523(1977).
63. Curtius T., Angew. Chem. *27/III,* 213 (1914).
64. Lei X. P., Lewis D. M., Wang Y. N.: J. Soc. Dyers Colour. *111,* 12 (1995).
65. Lei X. P., Lewis D. M., Wang Y. N.: J. Soc. Dyers Colour. *111,* 385 (1995).
66. Lei X. P., Lewis D. M., Shen X. M., Wang Y. N.: J. Soc. Dyers Colour. *111,* 12 (1995).
67. Lewis D. M., Ho Y. C.: Dyes Pigm. *28,* 171(1995).
68. Lewis D. M., Ho Y. C: Dyes Pigm. *28,* 237 (1995).
69. Lewis D. M.: Europ. Pat. Appl. 306 256 (1985).
70. Steenken I., Souren L, Altenhofen U., Zahn H.: Text. Prax. *39,* 1146 (1984).
71. Dittrich J. H., Blankenburg G.: Text. Prax. *38*, 466 (1983).
72. Zahn H.: George Douglas Lecture (SDC), Bradford 1985; citace z Lewis D. M.: Melliand Textilber. *67,* 717(1986).

**R. Hrdina** *(Department of Technology of Organic Compounds, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice):* **Reactive Dyes for Animal Fibers and Synthetic Polyamides**

A review concerns the area of reactive dyes for animal fibers and man-made polyamides. The critical review is written from the point of view of the syntheses of dyes with reactive functional groups, their properties, and fixing reactions with substrates. Commercial and patented reactive systems are included, together with a short survey of the properties of coloured substrates.