

VLIV VÝVOJOVÝCH CHELATAČNÍCH TENZIDŮ PŘI BARVENÍ BAVLNY PŘÍMÝMI BARVIVY

Petra Bayerová¹, Ladislav Burgert¹, Pavlína Horáčková¹, Michal Černý¹, Radim Hrdina²

¹ Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: petra.bayerova@upce.cz

² Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

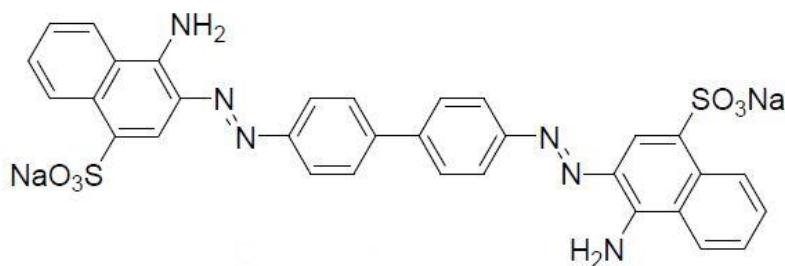
Souhrn

V této práci byla zkoumána možnost použití vývojových vzorků biodegradabilních chelatačních tenzidů při barvení v tvrdé vodě. Při barvení bavlněného materiálu byla použita přímá barviva. Barvení probíhalo v lázni vytahovacím postupem. Bylo provedeno ustalování a byly provedeny stálostní zkoušky v praní. Vybarvení bylo hodnoceno objektivním měření barevnosti na přístroji Hunterlab ColorQuest XE.

1 Úvod

Přímá barviva, běžně také substantivní, jsou ve vodě rozpustné sodné soli barevných sulfokyselin, které ionizují ve vodném prostředí a barevná složka či chromofor představuje aniont. Přímá barviva se barví „přímo“. Názvem „přímá“ se u prvních azobarviv tohoto typu začala zdůrazňovat výhoda barvení „bez moření“, které do té doby bylo nezbytné při barvení celulósových vláken s prakticky všemi barvivy, která se v tu dobu vyskytovala. Přímými barvivy se tedy snadno obarvuje bavlna a další celulósová vlákna, jako je juta, konopí, len, ramie a viskózové umělé hedvábí [1, 2].

Přímá barviva jsou většinou bis - azo, tris - azo i tetra - azobarviva s aromatickými jádry. Typická je dlouhá lineární molekula, jež obsahuje i několik $-SO_3Na$ skupin, které zajišťují rozpustnost barviva ve vodě. Úplně první přímá azobarviva popsal Paul Böttiger v roce 1884, přičemž první přímé barvivo byla kongočerveň. [3]



Obr. 1: Struktura kongočerveně [4]

Zatímco široká část produkce přímých barviv je spotřebována textilním průmyslem, přibližně 25% putuje na barvení papíru, kůže a další použití. Přímá barviva se v dnešní době prodávají pod různými obchodními značkami a jsou vyráběny různými firmami jako např. Synthesia, Archroma, Bayer. Mezi pozitiva této třídy barviv patří velmi dobrá egalizace, jednoduchá technologie, široká odstínová paleta a cenová dostupnost.

Při barvení je obecně velká spotřeba vody. Voda běžně používaná může obsahovat ionty vápníku, hořčíku a ionty těžkých kovů. Tyto ionty tvoří nerozpustné sraženiny, které se usazují na barveném materiálu a ovlivňují tak negativně jeho vybarvení. Působením těchto iontů může docházet také k vysrážení nebo silné agregaci barviva. Takto znehodnocené barvivo se ukládá na barveném materiálu a způsobuje nerovnoměrné vybarvení a špatné stálosti v praní a otěru. Proto je potřeba tyto ionty v barvicí lázni eliminovat např. převést do vodorozpustných komplexů za pomoci prostředků se sekvestrační účinností. [5].

Vzhledem k tomu, že tvrdá voda snižuje účinnost tenzidů používaných v textilním průmyslu, jsou pro výrobu detergentů používány směsi tenzidů a sekvestračních prostředků. Spojením vlastností obou z těchto látek vzniká chelatační tenzid. Takové tenzidy mohou být připraveny např.: syntézou z ftalanhydridu, kyseliny citronové a polyethylenglykolu [6], syntézou z kyseliny fumarové s polyoxyethylenovaným stearyletherem [7] nebo syntézou z ftalanhydridu, kyseliny citrónové, kyselina itakonové a oxypropylenovaných diolů [8]. Dobrými vlastnostmi se vyznačují také amidy polyaminopolykarboxylových kyselin [9] nebo látky získané syntézou z oktylglykosidu [10, 11].

Vzhledem k množství textilních pomocných prostředků, které je ročně ve světě spotřebováno, je současný výzkum zaměřen na přípravu biologicky odbouratelných látek. Nové typy těchto sloučenin byly syntetizovány na Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek Univerzity Pardubice, na oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie.

2 Experimentální část

2.1 Použité chelatační tenzidy

Vzorek č. 1

- produkt adice oleylaminu na MA, molárně 1:1, disodná sůl
- připravený vývojový vzorek chelatačního tenzidu
- sušina, bílý prášek

Vzorek č. 2

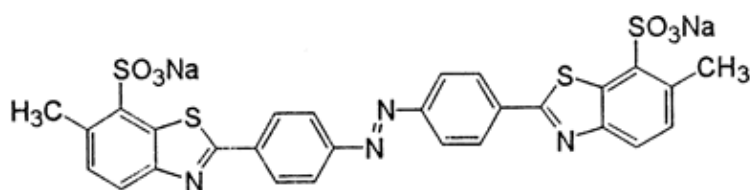
- produkt adice oleylaminu na MA, molárně 1:2, tetrasodná sůl
- připravený vývojový vzorek chelatačního tenzidu
- sušina, bílý prášek

2.1.1 Stanovení sekvestrační kapacity vzorků

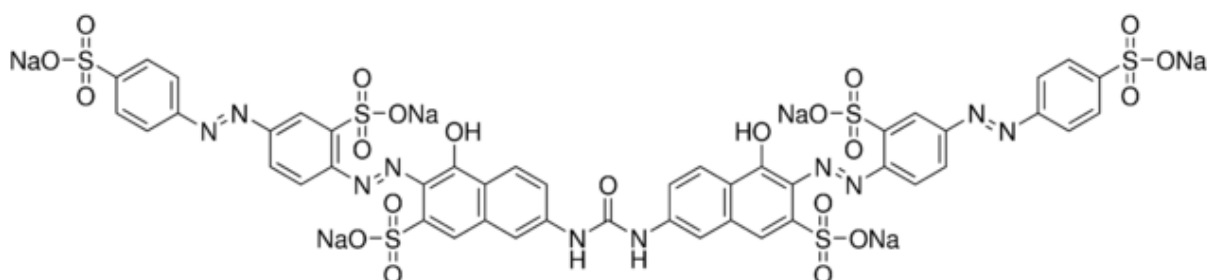
Sekvestrační kapacita byla stanovena vůči Ca^{2+} iontu srážecí zákalovou titrací – Hampshirským testem [12] a to při 20 a 90 °C v různém rozmezí hodnot pH. Odměrným roztokem používaným při zákalové titraci byl roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s přesně známým obsahem Ca^{2+} (mg/1 ml roztoku). Bod ekvivalence byl stanoven měřením absorbance vzniklého zákalu při vlnové délce 650 nm, v kyvetě 1 cm [Spektrofotomer Spekol 11 (firmy Carl Zeiss)] a následným vyhodnocením získaných závislostí.

2.2 Struktura použitých přímých barviv

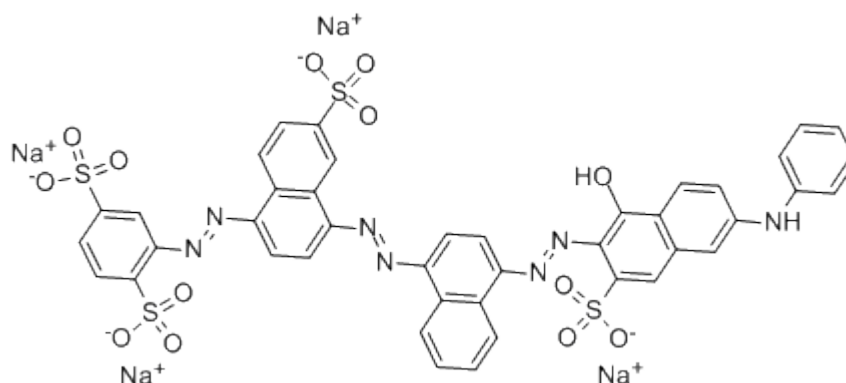
C.I. Direct Yellow 28 [13]



C.I. Direct Red 80 [14]

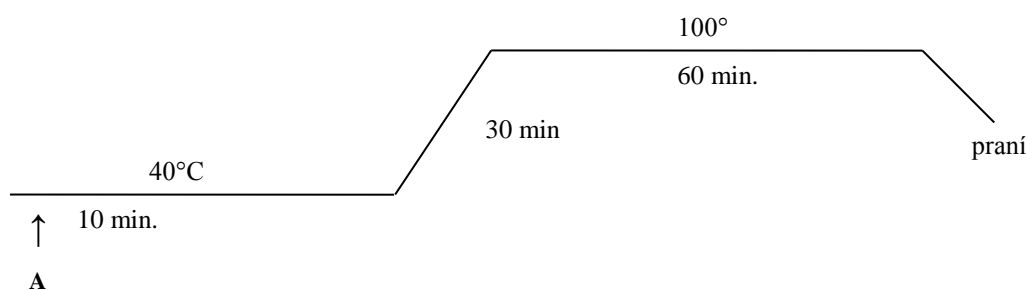


C.I. Direct Blue 78 [15]



2.3 Postup barvení

Barvení dle časově teplotního diagramu:



Složení lázně v bodě „A“:

- 2% barviva
- 1 g/l Altaran S8
- 1,5% Na₂CO₃
- 12% NaCl
- 2g/l chelatační tenzid

Bylo použito 10g předupravené bavlněné tkaniny, délka lázně 1:20.

K barvení byla používána destilovaná voda, voda z vodovodního řádu (Pardubice Cihelna) a připravená tvrdá voda 10°dH a 22°dH. Barvení bylo provedeno v kovových ampulích na přístroji AHIBA NUANCE TOP SPEED IIB (Datacolor, USA). Po vybarvení následuje oplachování a sušení. Ustalování bylo provedeno pomocí 2% Syntefixu TE při 30°C po 30 minut.

2.3.1 Provedená měření na vybarvených tkaninách

Na barevných tkaninách bylo provedeno objektivní měření pomocí přístroje Hunterlab ColorQuest XE. Jako standardy byly použity tkaniny vybarvené bez přídavku sekvestračního prostředku. Měření bylo provedeno v CIE L*a*b* systému. Hodnoty relativní barevné síly

(Avg) a vážené síly (Wgt) pro reflektanci jsou vypočítány s využitím Kubelka - Munkovy rovnice (1).

$$\frac{K}{S} = \frac{[1-0,01R]^2}{2*0,01R} \quad (1)$$

$$Avg = \frac{\sum_{\lambda=1}^{počet} K/S_{\lambda}}{počet} \quad (2)$$

$$Wgt = \frac{\sum_{\lambda=1}^{počet} (\frac{K}{S})_{\lambda} * E_{\lambda} * S_{\lambda}}{počet} \quad (3)$$

E rozložení energie světelného zdroje

S funkce pozorovatele

R reflektance

K absorpční koeficient

2.4 Stálostní zkoušky v praní

Z nabarvených tkanin se odstříhnou vzorky (4x10 cm) a sešijí se volným stehem spolu s první doprovodnou tkaninou - neobarvenou bavlnou (stejnou jako byl vzorek před obarvením) a druhou doprovodnou tkaninou – definovanou normou (u bavlny se používá vlna). Takto připravené sdružené vzorky se podrobí stálostní zkoušce v praní při 40°C a 60°C dle normy ČSN EN ISO 105 c 10.

Zkouška v praní při 40°C a 60°C se provádí v destilované vodě (lázeň 1:50) s přídavkem 5g/l speciálního detergentu. Zkouška probíhá při 40°C nebo 60°C 30 minut v barvicím aparátu AHIBA NUANCE TOP SPEED IIB (Datacolor, USA).

Po dokončení zkoušky se vzorky perou a suší. Pak se měří na přístroji Hunterlab ColorQuest XE změna odstínu, stupeň zapaštění do bavlny a stupeň zapaštění do vlny.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Sekvestrační kapacita

Tabulka 1: Hodnoty sekvestrace vzorku č. 1 při teplotě 20 °C a 90 °C

	pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]		pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]
20 °C	9	7,70	90 °C	9	-
	10	21,34		10	21,39
	11	22,19		11	7,00
	12	29,90		12	22,45

Tabulka 2: Hodnoty sekvestrace vzorku č. 2 při teplotě 20 °C a 90 °C

	pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]		pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]
20 °C	9	14,14	90 °C	9	-
	10	21,78		10	14,40
	11	30,66		11	13,95
	12	41,59		12	28,02

Sekvestrační kapacita (Tab. 1, 2) charakterizuje účinnost chelatačního tenzidu z pohledu komplexace iontů Ca²⁺. Tato hodnota je závislá na teplotě a hodnotě pH. Sekvestrační kapacita chelatačních tenzidů není příliš vysoká (např. v porovnání s klasickými sekvestračními prostředky) a dosahuje řádově desítek mg Ca²⁺ vázaných 1 g vzorku.

Zvýšením obsahu MA na poměr 1:2 vztaženo na výchozí amin se zvýší počet karboxylových skupin v molekule, což má pozitivní vliv i na hodnotu sekvestrace. Sníží se také pravděpodobnost obsahu volného aminu v konečném produktu. Tato skutečnost je pro některá použití naprosto rozhodující.

3.2 Barvení přímými barvivy

V tabulkách 3 – 5 jsou popsány jednotlivé změny odstínu (odstínová odchylka ΔE^* ; hloubka odstínu Avg, Wgt). Nižších odstínových odchylek bylo dosaženo při barvení spolu s vývojovými prostředky, a to u všech tří používaných barviv. Jako nejvíce citlivé k tvrdé vodě se projevuje barvivo C.I. Direct Red 80, kdy odstínová odchylka při barvení

v tvrdých vodách bez chelatačního tenzidu výrazně přesahuje hodnotu 1,00 popř. 2,00. Pro porovnání účinnosti byl použitý komerční sekvestrační prostředek Sokalan CP-5, což je klasický sekvestrant na bázi kyselin akrylové a maleinové.

Tabulka 3: Objektivní měření – odstínová odchylka a síla typu pro C.I. Direct Yellow 28

C.I.Direct Yellow 28	ΔE^*	popis	Avg	Wgt
D	0,00	STANDARD	100,00	100,00
VŘ	0,53	Kalnější, červenější, sytější	106,17	105,92
VŘ + 1	0,18	Kalnější, stejný odstín, sytější	102,99	103,04
VŘ + 2	0,41	Stejně světlý, stejný odstín, sytější	106,47	106,20
VŘ + Sokalan	0,87	Kalnější, červenější, sytější	108,48	108,17
TV ₁₀	0,46	Kalnější, červenější, sytější	102,79	102,74
TV ₁₀ + 1	0,43	Jasnější, stejný odstín, sytější	102,34	102,36
TV ₁₀ + 2	0,47	Stejně světlý, stejný odstín, sytější	105,47	105,35
TV ₁₀ + Sokalan	0,47	Stejně světlý, stejný odstín, sytější	104,82	104,71
TV ₂₂	0,77	Jasnější, žlutější, sytější	105,50	104,59
TV ₂₂ + 1	0,54	Kalnější, červenější, sytější	106,14	105,70
TV ₂₂ + 2	0,87	Kalnější, červenější, sytější	110,06	109,54
TV ₂₂ + Sokalan	0,98	Kalnější, červenější, sytější	109,77	109,31

Tabulka 4: Objektivní měření – odstínová odchylka a síla typu pro C.I. Direct Red 80

C.I.Direct Red 80	ΔE^*	popis	Avg	Wgt
D	0,00	STANDARD	100,00	100,00
VŘ	1,49	Jasnější, modřejší, méně sytý	94,74	94,93
VŘ + 1	0,59	Kalnější, modřejší, méně sytý	99,70	99,87
VŘ + 2	0,52	Kalnější, modřejší, méně sytý	100,94	101,00
VŘ + Sokalan	0,49	Stejně světlé, modřejší, méně sytý	98,35	98,47

TV ₁₀	1,31	Kalnější, modřejší, méně sytý	98,47	98,57
TV ₁₀ + 1	0,57	Stejně světlé, modřejší, méně sytý	98,44	98,48
TV ₁₀ + 2	0,73	Kalnější, modřejší, méně sytý	98,44	98,53
TV ₁₀ + Sokalan	0,44	Kalnější, stejný odstín, stejně sytý	103,14	103,17
TV ₂₂	2,31	Kalnější, modřejší, méně sytý	93,59	93,80
TV ₂₂ + 1	0,58	Kalnější, modřejší, stejně sytý	101,95	102,14
TV ₂₂ + 2	1,00	Kalnější, modřejší, méně sytý	102,30	102,55
TV ₂₂ + Sokalan	0,61	Jasnější, modřejší, méně sytý	95,48	95,67

Vysvětlivky k tabulkám:

Ddestilovaná voda

VŘ.....voda z vodovodního řádu (16°dH)

TV₂₂ ...tvrdá voda 22°dH

TV₁₀... tvrdá voda 10°dH

ΔE^* ... odstínová odchylka

Avg ... relativní barevná síla pro reflektanci

Wgt ... vážená síla pro reflektanci

Tabulka 5: Objektivní měření – odstínová odchylka a síla typu pro C.I. Direct Blue 78

C.I.Direct Blue 78	ΔE^*	popis	Avg	Wgt
D	0,00	STANDARD	100,00	100,00
VŘ	0,96	Kalnější, zelenější, sytější	108,11	108,40
VŘ + 1	1,25	Kalnější, stejný odstín, sytější	109,97	110,56
VŘ + 2	1,69	Kalnější, modřejší, sytější	114,51	114,79
VŘ + Sokalan	2,32	Kalnější, modřejší, sytější	120,04	120,25
TV ₁₀	0,42	Kalnější, zelenější, sytější	103,17	102,84
TV ₁₀ + 1	0,64	Kalnější, zelenější, sytější	102,99	102,59
TV ₁₀ + 2	0,39	Kalnější, zelenější, sytější	103,24	102,93
TV ₁₀ + Sokalan	0,45	Kalnější, zelenější, sytější	103,91	103,63

TV ₂₂	1,10	Kalnější, stejný odstín, sytější	109,11	108,98
TV ₂₂ + 1	0,42	Kalnější, stejný odstín, sytější	102,97	102,80
TV ₂₂ + 2	0,53	Kalnější, zelenější, sytější	103,75	103,52
TV ₂₂ + Sokalan	0,62	Kalnější, zelenější, sytější	105,57	105,26

Tabulka 6: Hodnocení stálobarevnosti vybarvení v praní pro C.I. Direct Yellow 28

C.I.Direct Yellow 28	40°C			60°C		
	D	4	2-3	5	4	1-2
VŘ	4-5	2-3	5	4	1-2	4
VŘ + 1	4	2	5	4	1-2	4
VŘ + 2	4-5	2	5	4	1-2	4
VŘ + Sokalan	4-5	2	5	4-5	1-2	4
TV ₁₀	4-5	2-3	5	4	1-2	4
TV ₁₀ + 1	4	2-3	4-5	4	1-2	4
TV ₁₀ + 2	4	2	4-5	4	1-2	4-5
TV ₁₀ +Sokalan	4-5	2-3	5	4	1-2	4-5
TV ₂₂	4	2	5	4	1-2	4
TV ₂₂ + 1	4-5	2	5	4	1-2	4-5
TV ₂₂ + 2	4-5	2	5	4	1-2	4
TV ₂₂ +Sokalan	4-5	2	5	4	1-2	4

Tabulka 7: Hodnocení stálobarevnosti vybarvení v praní pro C.I. Direct Red 80

C.I.Direct Red 80	40°C			60°C		
	D	4	2-3	4-5	3-4	1-2
VŘ	4	2-3	5	4	1-2	4-5
VŘ + 1	4	2-3	4-5	3-4	1-2	4-5
VŘ + 2	4	3	4-5	3-4	2	4-5
VŘ + Sokalan	4	2-3	5	3-4	2	4-5
TV ₁₀	4	2-3	4-5	3	1-2	4
TV ₁₀ + 1	4	2-3	4-5	3	1-2	4-5
TV ₁₀ + 2	4	2-3	4-5	3-4	1-2	4-5
TV ₁₀ +Sokalan	3-4	2-3	5	3	1-2	4-5
TV ₂₂	3-4	2-3	4-5	3-4	1-2	4-5
TV ₂₂ + 1	3-4	2-3	4-5	3	1-2	4-5
TV ₂₂ + 2	4	2-3	5	3	2	4-5
TV ₂₂ +Sokalan	3-4	3	5	3	1-2	4-5

Tabulka 8: Hodnocení stálobarevnosti vybarvení v praní pro C.I. Direct Blue 78

C.I.Direct Blue 78	40°C			60°C		
D	4-5	3-4	4-5	4	2	4-5
VŘ	4-5	2-3	4-5	4	2	4-5
VŘ + 1	4	3	4-5	4	2	4-5
VŘ + 2	4-5	3	4-5	4-5	2	4-5
VŘ + Sokalan	4-5	3	4-5	4-5	2	4-5
TV ₁₀	4-5	3	4-5	4-5	2	4-5
TV ₁₀ + 1	4	3	4-5	4-5	2	4-5
TV ₁₀ + 2	4-5	3	4-5	4-5	2	4-5
TV ₁₀ +Sokalan	4-5	3	4-5	4-5	2	4-5
TV ₂₂	4	3	4-5	4	2	4-5
TV ₂₂ + 1	4-5	2-3	5	4	2	4-5
TV ₂₂ + 2	4-5	3	5	4	2	4-5
TV ₂₂ +Sokalan	4-5	3	5	4	2	4-5

V tabulkách 6 – 8 je hodnocena stálobarevnost vybarvení (změna odstínu, zapouštění do bavlny a vlny). Byla provedena stálostní zkouška v praní při 40°C a 60°C. Přídavek vývojových vzorků do barvicí lázně nemá na hodnocené mokré stálosti negativní vliv. V některých případech dochází ke zlepšení stálosti. Nejlepších hodnot bylo dosaženo pro C.I. Direct Blue 78 (5...nejlepší hodnocení, 1...nejhorší hodnocení).

4 Závěr

V předložené práci byla ověřována možnost použití některých vývojových vzorků chelatačních tenzidů jako přísad do barvicích lázní při aplikaci vybraných přímých barviv.

Při barvení v tvrdé vodě byly při použití připravených vzorků dosaženy příznivé výsledky. Z obou vzorků se v lázni lépe projevuje vzorek č. 1., a to i v porovnání s komerčním sekvestrantem Sokalanem CP-5.

Nejvýraznější rozdíly jsou patrné u barviva C.I. Direct Red 80, které lze hodnotit jako citlivé na tvrdou vodu. Na změny vybarvení může mít vliv i struktura samotných barviv, která je dosti rozdílná. Také v provozních podmínkách může být situace odlišná. A to např. vzhledem k nižšímu poměru lázně, cirkulačnímu uspořádání, odlišné koncentraci vápníku a jiných kovů na barveném materiálu apod.

Získané výsledky dávají nové informace o chování a možnostech použití vývojových vzorků a jsou podkladem pro další výzkum.

5 Literatura

1. BURDYCH, Lubomír a kol. *Příručka pro textilní barvíře a tiskaře*. Praha: Sdružení pro odbyt dehtových barviv, 1976, 884 s.
2. KRYŠTŮFEK, Jiří a Jakub WIENER. *Barvení textilií I*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 212 s. ISBN 978-80-7372-328-6.
3. MARSHALL WHITE, J.R. *Dyeing with direct dyes*. In *Textile chemist and colorist*, 1980 12, 4, s 38-39.
4. Struktura kongočerveně; dostupné z [online]: http://www.p-lab.cz/katalog/cerven-kongo_3389p [24.6.2016]
5. KRYŠTŮFEK, Jiří, WIENER Jakub a Dagmar MACHAŇOVÁ. *Barvení textilií II*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2011, 278 s. ISBN 978-80-7372-796-3.
6. CHEN, K.M., WANG, H.R.: Synthesis and surface activity of self-sequestering surfactants, *JAACS*. 1992, 69, 1, s.60-63.
7. CHIU-CHUN, Lai, KENG-MING, Chen: Preparation and properties of novel water-soluble surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, 102, s. 3559-3564.
8. AZAB, M.M., BADER, S.K., SHAABAN, A.F.: Synthesis and surface activity of self-sequestering surfactants, *Pigment and Resin Technology*. 2002, 31, 3, s.138-147.
9. MAJER, J., NOVAK, J., PROCHAZKA, a kol., : Detergents from polyaminopolycarboxylic amides and their salts, Int. Cl. C 07 C 102/04. CS 214910. 1984-10-30
10. FERLIN, N., GRASSI D., OJEDA C., CASTRO, M. J. L., GRAND, E., FERNÁNDEZ CIRELLI, A., KOVENSKY, J.; *Carbohydrate Research* 2008, 343, s. 839-847
11. FERLIN, N., GRASSI D., OJEDA C., CASTRO, M. J. L., GRAND, E., FERNÁNDEZ CIRELLI, A., KOVENSKY, J.; *Journal of Surfactants and Detergents* 2011, 15, s. 259-264
12. Degussa: Polyoxycarbonsäuren. Inventors: Haschke H., Bäder E. Int.Cl.: C 08 f 3/00. Ger.offen. DE 1904941(A1), 1970 – 08 – 0
13. C.I. Direct Yellow 28; dostupné z [online]: [24.6.2016]
<http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/06/Direct-Yellow-28.gif>
14. C.I. Direct Red 80; dostupné z [online]: [24.6.2016]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/365548?lang=en®ion=CZ>

15. C.I. Direct Blue 78; dostupné z [online]: [24.6.2016]

http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2875158_EN.htm