

*Posudek vedoucího disertační práce*  
**Ing. Vlasty Liškové**  
**„Barvení polyamidu 6 novými reaktivními barvivy“.**

Předložená disertační práce Ing. Vlasty Liškové vznikla v rámci řešení výzkumného projektu „Vývoj reaktivních barviv pro vlnu“ řešeného ve spolupráci tehdejší katedry organické technologie (dne Ústav organické chemie a technologie) a tehdeším Ústavem polymerních materiálů (dnes Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek) v letech 2000-2005. při zpracovávání literární rešerše bylo zjištěno, že počátkem osmdesátých let nabízely některé barvářské firmy (např. fy. Hoechst paletu barviv Hostalan) palety barviv pro barvení vlny, kde ethylsulfonová reaktivní skupina byla modifikována N-methyltaurinem. Důvod nebyl uváděn, časem se tento typ barviv přestal vyrábět. Při podrobnějším studiu v rámci uvedeného projektu bylo zjištěno, že modifikací  $\beta$ -sulfatoethylsulfonové nebo vinylsulfonové reaktivní skupiny  $\alpha$ -aminokyselinou dojde ke zvýšení reaktivity barviva s vhodnou nukleofilní skupinou vlny (nebo polyamidu) a důsledkem toho je nejen zvýšení výtěžnosti barviva ale také, a to je v mnoha případech rozhodující, dojde k výraznému zvýšení mokrých stálostí vybarvení takto modifikovanými barvivy. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo při modifikaci reaktivního barviva C.I. Reactive Black 5, kdy pečlivým provedením modifikace bylo dosaženo stálostí, které odpovídaly vybarvení provedeném mořidlovým barvivem C.I. Mordant Black 11. Poznatek má dalekosáhlé ekologické důsledky, protože při aplikaci modifikovaných reaktivních barviv ve srovnání s aplikací barviv mořidlových není nutno používat ekologicky těžko akceptovatelný dichroman draselný a na obarveném materiálu není přítomen chrom při dosažení vysokých mokrých stálostí požadovaných především s ohledem na některé náročné postupy při finální úpravě vlněných tkanin (krabování, dekatura a pod). Totéž platí i pro aplikaci barviv kovokomplexních.

Cílem disertační práce Ing. Vlasty Liškové bylo ověřit účinnost modifikace reaktivní skupiny reaktivních barviv a to jak skupiny  $\beta$ -sulfatoethylsulfonové (vinylsulfonové) tak reaktivního systému na bázi trichlortriazinu. Tato modifikace byla studována jak na barvivech připravených jako originály (tj. modifikace při syntéze barviva) tak také dodatečná modifikace komerčních barviv a ověřit účinnost modifikace při barvení vlny a polyamidu 6 a to z hlediska využití barviv a především studovat možnost zvýšení mokrých stálostí vybarvení.

Ing. Lišková syntetizovala 7 originálních reaktivních barviv z komerčních barvářských polotovarů. Převažuje reaktivní skupina na bázi m-aminofenylsulfatoethylsulfonu, barvivo č. 1 (1A) má reaktivní skupinu na bázi p-aminofenylsulfatoethylsulfonu a barvivo 7 (7A) je s reaktivním systémem dichlotriazinovým. Syntéza barviv je v práci dostatečně přesně popsána pro případnou reprodukci výsledků. Struktura připravených barviv byla potvrzena  $^1\text{H}$  (360.13 MHz) a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii jak je uvedeno ve velmi stručné zmínce na str. 64 předložené práce. Reaktivní systémy připravených barviv byly modifikovány sarkosinem (N-methylglycinem), přičemž průběh reakce byl kontrolován TLC chromatografií, jak je stručně připomenuto u přípravy modifikované formy. V další části práce doktorandka modifikovala buď komerční formy barviv (C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Yellow 145) nebo modelová barviva připravená v rámci výše uvedeného výzkumného projektu na katedře organické technologie. Jedná se o barviva mono- nebo bifunkční (heterobifunkční), kde reaktivní skupina je i v různé formě (barvivo č. 11). Studovány byly i koloristické vlastnosti reaktivního barviva č. 9. Jedná se o modř velmi žádaného odstínu, která v té době měla být uváděna do výroby. Řada těchto modelových barviv jsou analogie C.I. Reactive Black 5

(barvivo 10, 14, 15, 16, 17). Studiu tohoto barviva byla věnována velká pozornost s ohledem na oblibu černých (šedých) odstínů v produkci vlnařských oblekových tkanin a vzhledem ke skutečnosti, že samotná C.I. Reactive Black 5. Zajímavé je porovnání barviva č. 12 (C.I. Reactive Black 5) – modravá čern - s barvivy 14 a 17 – červeň, potom s barvivy 15 a 16 – žlutě. Syntéza reaktivního barviva neutrálního černého odstínu vhodného pro barvení vlny a polyamidu představuje dosud nevyřešený problém.

U hodnocených barviv byla stanovena vlnová délka maximální absorbance s charakteristikou odstínu. Pro další hodnocení koloristických vlastností byla stanovena relativní síla barviva – vždy pro kombinaci nemodifikované – modifikované barvivo s ohledem na skutečnost, že modifikací a další následnou izolací barviva z reakční směsi dochází k snížení koloristické síly (vydatnosti) barviva. Stanovení síly bylo provedeno nezávisle na sobě dvakrát. Přes značný rozsah práce je o tomto kroku poměrně stručná zmínka na straně 68.

Jako způsob barvení vlny a polyamidu připravenými barvivy a jejich modifikovanými formami byl volen postup doporučovaný firmou CIBA-GEIGY pro paletu barviv Lanazol (značení pro rok 1966) s  $\beta$ -bromakrylamidovou reaktivní skupinou. V rámci řešení projektu „Reaktivní barviva pro vlnu“ bylo zjištěno, že tento barvicí postup je použitelný především pro barvení vlny barvivy i s jiným reaktivním systémem. O barvicím postupu je v práci zmínka na str. 35 a 65. Barvicí postup se skládá ze dvou kroků: 1) Barvení v kyselé oblasti kolem  $100^{\circ}\text{C}$  – obdoba aplikace jiných „vlnařských“ barviv bez reaktivního systému. 2) Zpracování takto obarveného materiálu na čerstvé lázni při hodnotách pH lázně kolem 8 při teplotě  $85^{\circ}\text{C}$ . Ve druhém kroku barvení v alkalickém prostředí dochází k další reakci barviva s barveným materiálem, což má ve svém důsledku příznivý vliv na mokré stálosti vybarvení. pH lázně ve druhém kroku barvicího postupu se při barvení vlny nesmí příliš odlišovat od hodnoty 8, čemuž odpovídá 1 g  $\text{NaHCO}_3$  / l. Možno také použít a alkalizování vodné roztoky amoniaku. Vlna je mimořádně citlivá na alkalické prostředí a již při nízkých alkalitách dochází při teplotách kolem  $80^{\circ}\text{C}$  k výraznému poškození vlny (snížení pevnosti, zvýšení křehkosti, horší omak). Při barvení polyamidu je možno pH lázně zvýšit až na hodnotu 10. Studium mokrých stálostí vybarvení bylo však na pracovišti doktorandky zjištěno, že vybarvení vlny reaktivními barvivy, především modifikovanými reaktivními barvivy, vykazuje podstatně vyšší stálosti, nežli odpovídá vybarvení barvivy kyselými. Tyto vysoké stálosti jsou důkazem, že k reakci dochází do značné míry již v kyselém prostředí a ve stupni alkalizace dochází jen k doreagování zlomku barviva. Z toho důvodu není také nutno věnovat zvláštní pozornost praní nebo odždímnutí materiálu při přenosu substrátu z kyselé do alkalické lázně. Odmačk je nutný spíše proto, aby byla zachována potřebná alkalita druhého stupně. Problematice barvení mohla doktorandka ve své disertační práci věnovat více prostoru již s ohledem na skutečnost, že již několik let pracuje v a.s. Synthesia ve skupině aplikace a prodeje organických barviv a pigmentů a závažnost podmínek barvení je jí dobře známá. Významné je sledování opětně uvolněného sarkosinu v barvicí lázni při aplikaci modifikovaných reaktivních barviv. Metoda byla autorkou modifikována a pro případy barvení použita. Postup je velmi stručně připomenut na straně 64.

Naměřené koloristické parametry syntetizovaných a modifikovaných reaktivních barviv – především vytažení a stálosti – jsou rozsáhle zpracovány v kapitole 4. Diskuse výsledků a závěry poukazují k jedné skutečnosti. Každá značka (barvivo) jedné technologické třídy je chemickým individuem a přesto, že je to jako ve studovaném případě, barvivo reaktivní, má své specifické vlastnosti – reaktivita, afinita a s tím související vypratelnost nezreagovaného podílu barviva a také následné stálosti, které závisí na chemické konstituci a které je obtížné dávat do širších souvislostí. Tak je tomu i s modifikací reaktivní skupiny barviv. V řadě

případů dojde modifikací ke zlepšení požadovaných koloristických vlastností, jindy zlepšení není významné. Na úspěch výsledků modifikace má však kromě struktury použitého barviva i jeho kvalita – tj. obsah vedlejších produktů vzniklých při syntézách a také obsah „hydrolyzovaného“ podílu reaktivního barviva, které v této formě není schopno reakce s barveným materiálem, ani modifikační komponentou – sarkosinem.

Práce má některé formální nedostatky. Především měly být formulovány cíle práce v samostatné kapitole – takto jsou popsány v kapitole 1. Úvod. Mohl být věnován větší prostor otázce barvicího postupu. Také celá otázka potvrzení konstituce nových barviv měla být alespoň v příkladě uvedena. Obdobně mohla doktorandka rozsáhleji popsat sledování modifikace barviva i potvrzení volného sarkosinu v barvicí lázni. Na druhé straně chápu, že by se tak rozsah písemné práce neúměrně zvýšil.

Výsledky získané v rámci disertační práce mají zásadní význam pro další vývoj reaktivních barviv pro barvení vlny a polyamidu. Modifikovanými reaktivními barvivy lze na vlně dosáhnout stálosti, které jinak získáme pouze mořidlovými barvivy a které zdaleka převyšují stálosti barviv kovokomplexních. Je zde naznačena cesta, jak celý proces barvení vlny optimalizovat z ekologického hlediska, kdy není nutné používat při procesu barvení dichroman draselný a na materiálu nebudou ionty kovů vázaných v kovokomplexních barvivech.

Disertační práci Ing. Vlasty Liškové doporučuji k obhajobě.

  
Doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.

Pardubice, 13. ledna 2010.