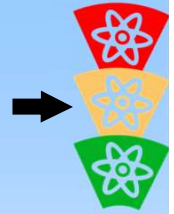


Jakub Wiener



# Fyzikální podstata světla



Světlo je vytvářeno proudem fotonů (resp. zářením) o různé energii  $E$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]. Vztah mezi energií a frekvencí světla vyjadřuje PLANCKova rovnice:

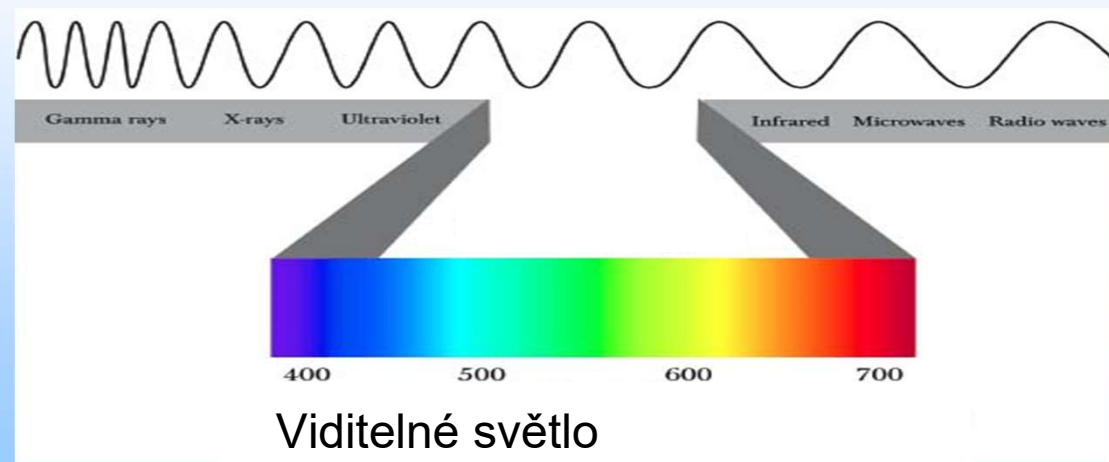
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$h$ .... Planckova konstanta [ $6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s];

$\nu$ .... frekvence světla [ $\text{s}^{-1}$ ];

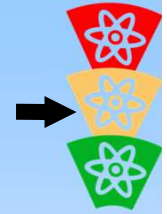
$c$ .... rychlost světla [ve vakuu:  $3 \cdot 10^8$  m.s $^{-1}$ ];

$\lambda$ .... vlnová délka [m]





# Barevnost látek

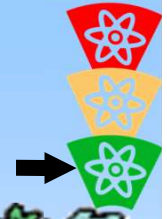


Jestliže na předmět dopadne bílé světlo, mohou nastat tři případy:

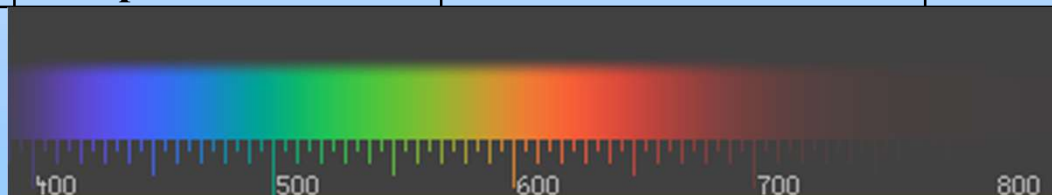
- všechno světelné záření se absorbuje – *předmět je černý*
- všechno světelné záření se reflektuje (odráží) – *předmět je bílý*
- část světelného záření se absorbuje a část reflektuje –  
*předmět je barevný.*



# Psycho-senzorické vnímání světla



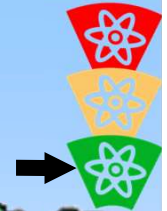
Absorbované záření			doplňková ( pozorovaná, komplementární) barva
vlnová délka [nm]	energie fotonů [J.mol <sup>-1</sup> ]	spektrální barva	
pod 380	více než 300 000	UV – záření	<i>není vnímána</i>
380 – 435		fialová	zelenožlutá
435 – 480		modrá	žlutá
480 – 490		zelenomodrá	oranžová
490 – 500		modrozelená	červená
500 – 560		zelená	purpurová
560 – 580		zelenožlutá	fialová
580 – 595		žlutá	modrá
595 – 605		oranžová	zelenomodrá
605 – 730		červená	modrozelená
730 – 780		purpurová	zelená
nad 760	pod 158 000	IR – záření	<i>není vnímána</i>







# Míšení barev



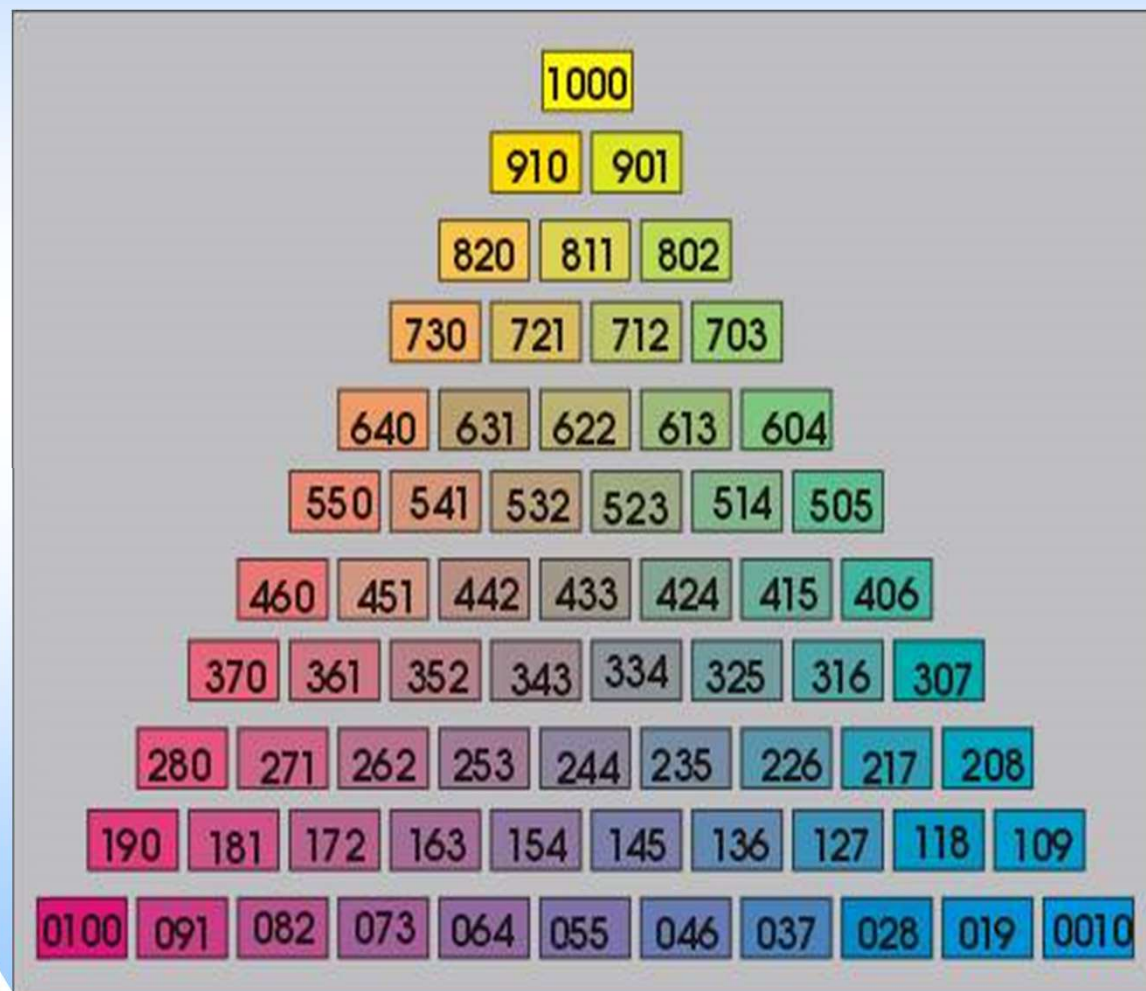
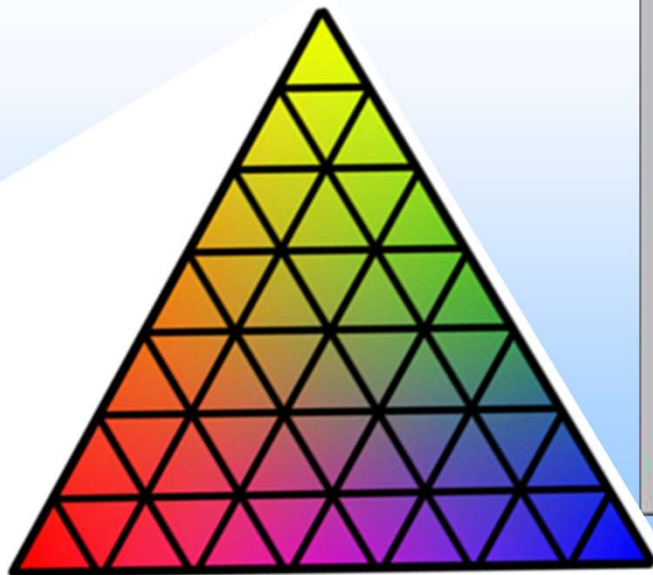
**Desítkový  
systém**

**Ž Č M**

**žlutá ~ 1000**

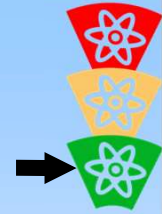
**červená ~ 0100**

**modrá ~ 0010**



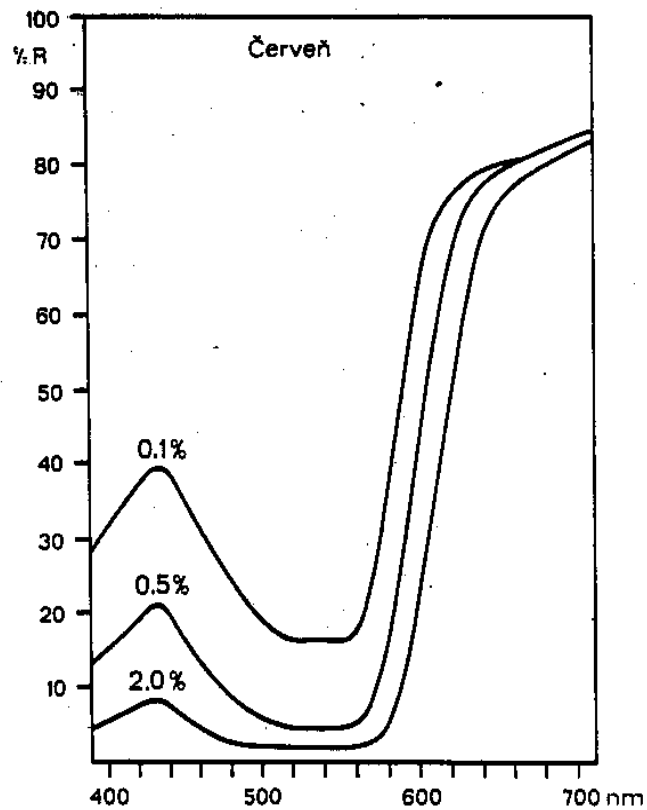


# Remisní křivky

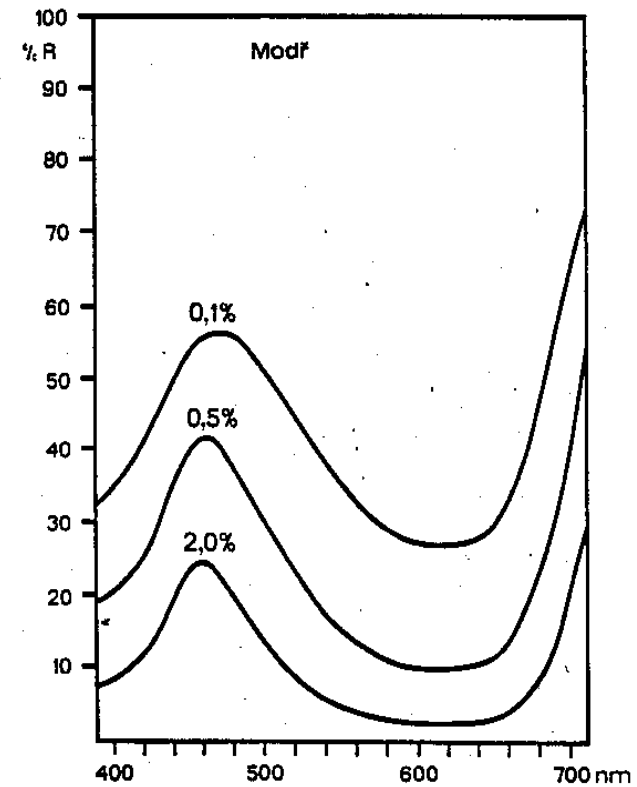


Závislost remise na vlnové délce

Měření – remisní spektrofotometr



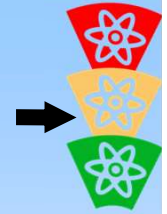
Remisní křivky koncentračních řad červeně



Remisní křivky koncentračních řad modře



# Definice barviva a pigmentu

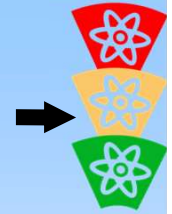


**Barviva** jsou typická těmito vlastnostmi: silně absorbují ve viditelné oblasti světla, vykazují afinitu k textilnímu nebo jinému substrátu, dosažená vybarvení vykazují aspoň minimální stálosti (v praní, otěru a rovněž dobrou světlostálost). Barviva se při barvení substrátu aplikují z kapalného prostředí, ve kterém jsou zcela nebo částečně rozpustná.

**Pigmenty** (přesněji: barevné pigmenty) tvoří samostatnou skupinu pro svou charakteristickou vlastnost - jsou nerozpustné jak ve vodě, tak i ve většině organických rozpouštědel. Jedná se o barevné sloučeniny s vysokým absorpčním koeficientem a obvykle s vysokou stálostí na světle, které však nemají žádné solubilizační skupiny. Vlivem své nerozpustnosti principiálně nemohou mít afinitu k textilním vláknům.



# Požadavky na barviva

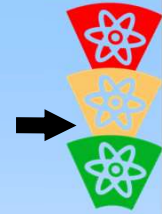


- intenzivně barevné sloučeniny
- barvivo se musí pevně vázat na obarvovaný substrát
- stálosti technologické i spotřebitelské
- ekonomická aplikace
- hygienická nezávadnost
- ...





# Přírodní barviva



Pro absorpci fotonů viditelného světla připadají energeticky v úvahu elektrony ve dvojných – konjugovaných vazbách.

V přírodě existuje mnoho barevných látek, jejichž barevnost je dána přítomností konjugovaných dvojných vazeb

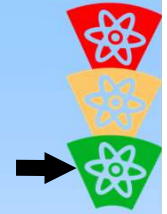
v rovně probíhajících uhlovodíkových řetězcích (karoteny ij).

U těchto látek se však nepodařilo zajistit ani efektivní aplikaci v textilním barvířství, ani dostatečné upevnění na vlákna (afinitu k vláknům nebo realizovatelný způsob ustálení).



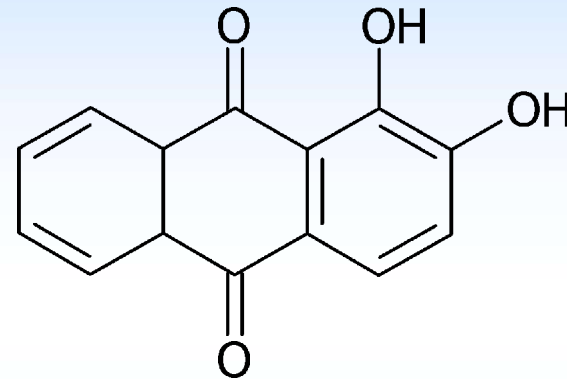


# Přírodní barviva



Cestu vývoje syntetických barviv ukázala dříve běžně využívaná přírodní barviva: Indigo, Alizarin

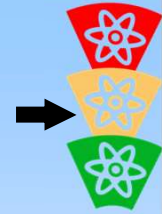
Jde o aromatické struktury. V obou směrech byla syntetizována řada imitujících syntetických barviv a velmi četné deriváty, jejichž efektivnost výroby i aplikace již na zač. 20. století zcela vytlačila původní přírodní produkty.



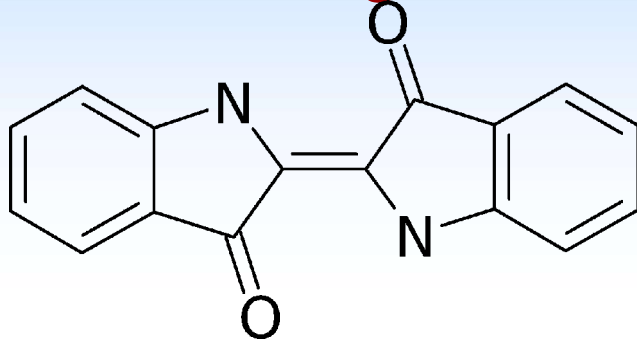
**alizarin** – mořidlové barvivo (z mořeny barvířské *Rubia tinctorium*), které se solemi kovů (hliníku, železa ij.) poskytovalo barevné laky červené až hnědé).



# Přírodní barviva



**indigo**



**indigo** - velmi stálá  
přírodní tmavá modř  
z keře rodu *Indigofera*  
*tinctoria*

**INDIGO** – modré barvivo z  
indigové rostliny

Výtěžek malý – ze 100 kg rostlin  
se získají 2 kg indiga.

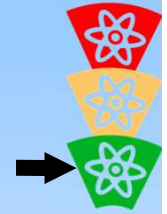
Dnes se indigo získává  
synteticky (první výroba BASF  
r.1890).

Použití – pro barvení denimu a  
pracovních obleků





# Historie přírodních barviv

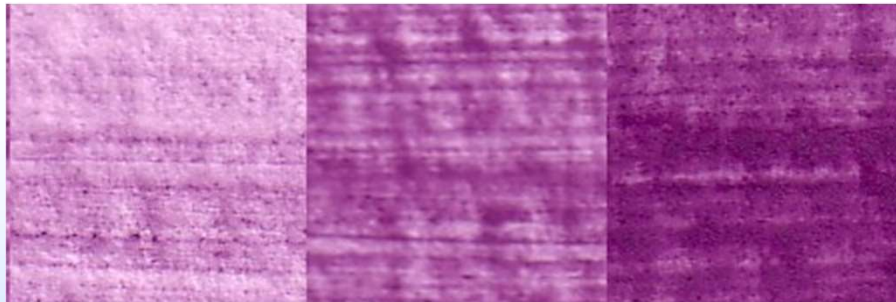


Schránky plžů, vlevo „Purpura haemastoma“, uprostřed „Murex brandaris“, vpravo „Murex trunculus“ (Muller)



**Antický purpur = bromderivát indiga**

**1g = 3000 Kč**



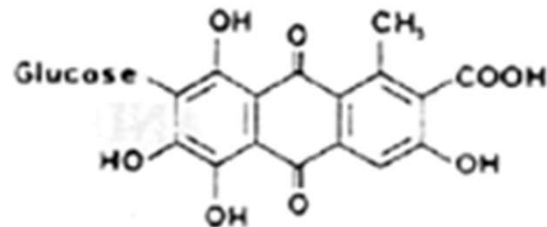
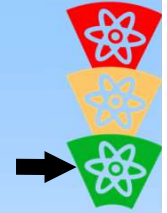
**PURPUR** – barvivo z mořských plžů, dibromindigo, K přípravě 1 g purpurového barviva se spotřebovalo 10 000 mořských plžů.

**Tekutinu, z níž se purpur získával, produkuje žláza v těle plže. Tato tekutina je bezbarvá až mléčná. Ponechaná na slunci se mění postupně na žlutou, dále zelenou, modrou a nakonec purpurovou.**





# Přírodní barviva



carminic acid

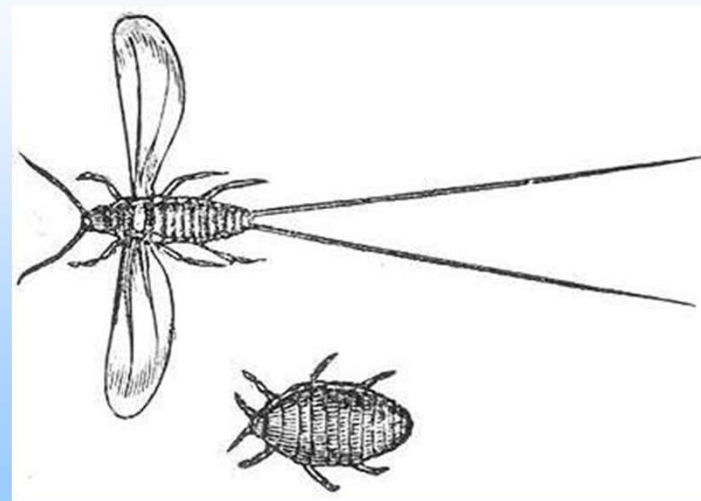
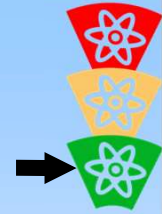
**Košenila je přírodní červené barvivo, kapalina rozpustná ve vodě, ve většině jídel je její barva stále červená, při reakci se zásadou však zmodrá. Je relativně drahá a velmi často je nahrazována jinými červenými barvivy. Může způsobit životu nebezpečnou anafylaxi, astma, kopřivku, sennou rýmu.**

**USD 50/kg  
a USD 250/kg  
for košenila  
and karmín**

Získávané extrakcí z vysušených těl samiček hmyzu *Dactyloptius Coccus*, která žije na kaktusech v Peru, na Kanárských ostrovech i na dalších místech. Košenilu je potřeba velmi často konzervovat benzoanem sodným (E211). Karmín je pak přečištěné barvivo vyrobené z Košenily.

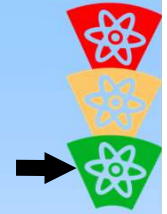


# Přírodní barviva



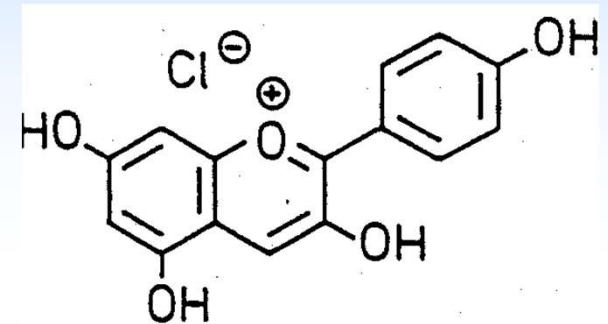


# Přírodní barviva



## Anthokyaniny - pelargonidin (purpurová červeň)

- *pelargonin: pelargonie Pelargonium zonale* – květ
- *mák vlčí Papaver rhoeas* – květ
- *marhaník (granátovník) obecný Punica granatum* – květ
- *náprstník červený Digitalis purpurea* – květ
- *chrpa modrá Centaurea cyanus* – květ
- *bez černý Sambucus nigra* – plod
- Červené víno

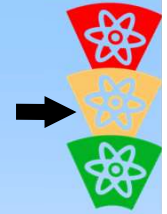


**Bez černý** Podstatou barviva jsou **anthokyaniny** = glukosidy anthokyanidů, které jsou rozpustné ve vodě a obecně se vyskytují v buněčných šťávách rostlin. Jsou velmi citlivé na změny pH-hodnot: v kyselém roztoku při  $\text{pH} < 3$  jsou přítomny jako červené barevné kationty, mezi  $\text{pH} = 7-8$  se tvoří fialový barevný základ a v silně alkalické oblasti,  $\text{pH} > 11$ , modrý barevný aniont. V kyselém roztoku jsou anthokyaniny nejstabilnější.





# Syntetická barviva



První syntetické barvivo vyrobil W.H. Perkin v r. 1856.

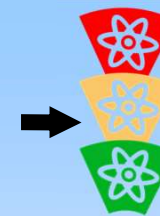
Náhodně při syntéze chininu připravil barvivo **mauvein** (derivát aminotoluenu).

Fialové barvivo, anilinové,  
podle francouzského jména  
fialově kvetoucí rostliny  
mauve.



Následovala řada dalších objevů, např. P. Gries, objev diazoniových sloučenin v r. 1862, výroba azobarviv.

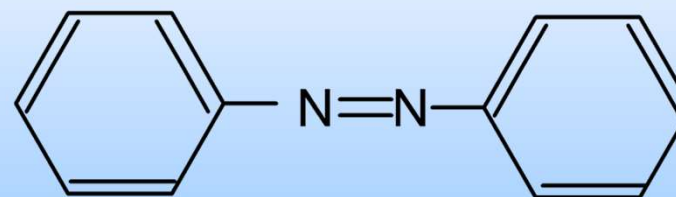
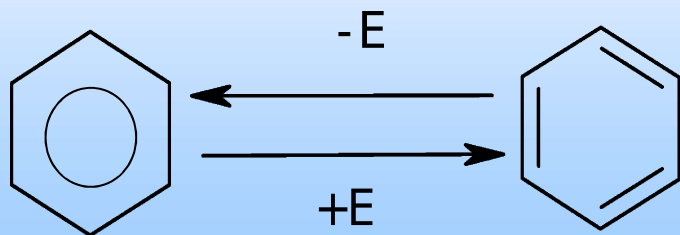
# Chromoforové systémy



Postupně bylo vyvinuto řádově  $10^5$  chemických struktur barviv, které již nemají analogy v přírodě. Ne všechna tato barviva se prakticky uplatnila.

Vývoj dnes usiluje o vysoký molární absorpční koeficient (tj. vysokou barevnostní vydatnost), maximální stálosti vybarvení, brilanci odstínu a možnost ekonomické i ekologické aplikace.

Dnešní barviva musí být zdravotně zcela nezávadná (četná starší barviva tuto podmínku nesplňovala – častá karcinogenita).

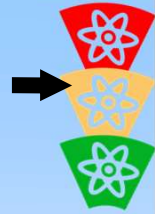


Azobenzen ( nažloutlé barvy )





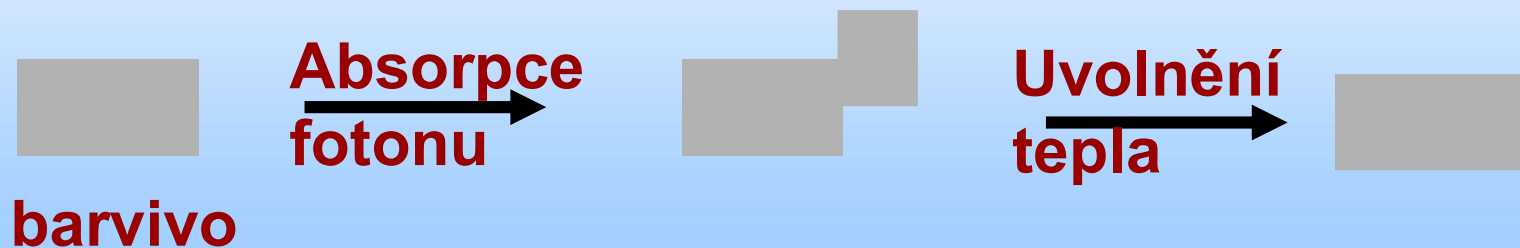
# Teorie barevnosti



## elektronová teorie barevnosti

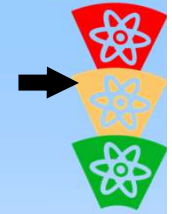
Izmailský (1913)

- schopnost sloučeniny absorbovat ve viditelné oblasti světla podmíněna dlouhým řetězcem konjugovaných vazeb v molekule, která tak může přejít pohlcením fotonu viditelného světla do excitovaného stavu.
- Molekula se vrací do stavu původního tepelnou disipací přebytečné energie.

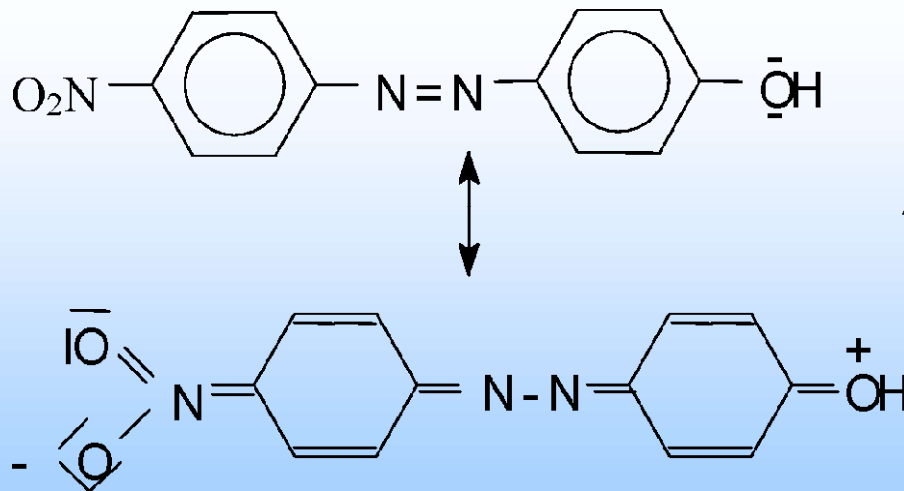




# Chromoforové systémy



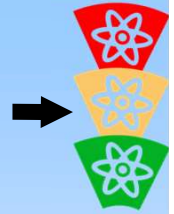
Syntetická organická barviva jsou dnes naprosto převážně deriváty **aromatických** základních uhlovodíků: **benzenu**, **naftalenu**, **anthracenu**. Barevnost je vyvolávána systemy konjugovaných dvojných vazeb, ve kterých snadno probíhají přesuny elektronů v molekulách.



4-hydroxy-4'-nitroazobenzen



# Klasifikace barviv



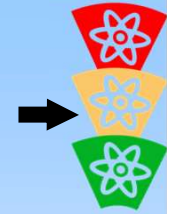
Vzhledem ke značnému počtu organických barviv a různých způsobů aplikace je klasifikace barviv nezbytná.

## Členění podle:

- chemické struktury barviva
- barvířských vlastností (způsobu aplikace)

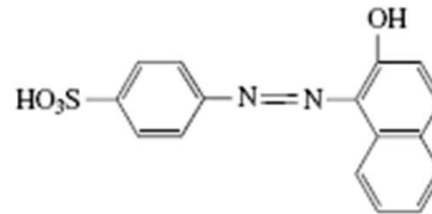


# Klasifikace barviv



Podle chemické struktury, např.:

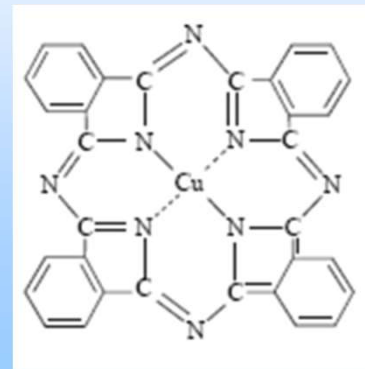
- AZO BARVIVA



- ANTRACHNONOVÁ



- FTALOCYANINOVÁ





# Klasifikace barviv podle aplikace →



- přímá barviva
- sirná barviva
- kypová barviva
- indigosolová barviva
- reaktivní barviva
- kyselá barviva
- disperzní barviva
- pigmenty





# KLASIFIKACE BARVIV – COLOUR INDEX



## COLOUR INDEX

Celosvětová indexační služba pro veškerá organická barviva včetně polotovarů.

Každému barvivu je přiděleno tzv. colour indexové číslo  
( C.I. GENERIC NAME )

Např. C.I. Generic Name: C.I. Pigment Yellow 1

C.I. Disperse Red 60

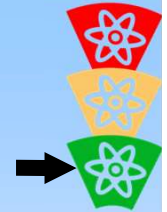
C.I. Constitution number

Např. C.I. 11680



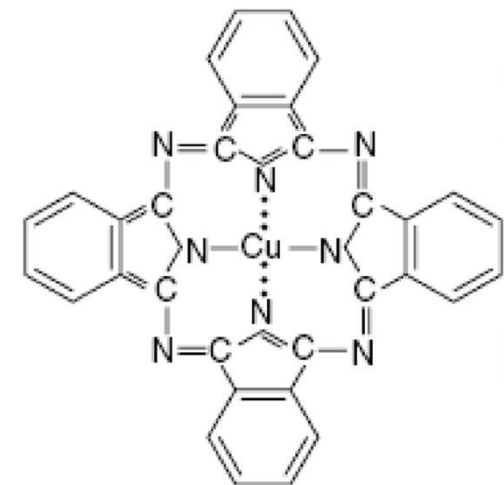


# Colour index



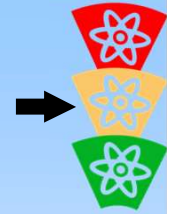
Chemical Class	Colour Index Constitution Number
Insoluble Azo	
1. Acetoacetyl	11640–11790
2. Heterocyclic hydroxy	12600–12825
3. Disazo	11640–11790
4. 2-Naphthol	20000–29999
5. 3-Hydroxy-2-naphthanilide	12300–12520
Precipitated Azo	
1. 2-Naphthol (sulfonic) acid	15500–16815
Precipitated Nonazo	
1. Xanthene	45000–45999
2. Triphenylmethane	42000–44999
Insoluble Nonazo	
1. Phthalocyanine	74000–74999
2. Anthraquinone	58000–72999
3. Quinacridone	73900–73999

**Např.**  
ftalocyaninová  
modř má Colour  
Index name  
Pigment Blue 15 a  
Colour Index  
number 74160.





# Azová barviva



Vzhledem k odlišnostem od ostatních barviv se používají i některé nové pojmy:

**Pasívní komponenta** - produkty s obchodním označením **Ultrazoly** řady **AS**, odvozené od kyseliny 2,3 - hydroxynaftoové (“naftol”)

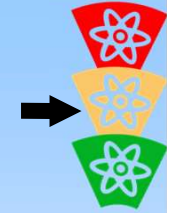
**Aktivní komponenta** - diazotovaný primární aromatický amin, někdy též nazývaný „báze“ nebo vývojka (“amin”).

**Diazotace** - reakce primárního aromatického aminu s kyselinou dusitou, uvolněnou z dusitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou, v kyselém prostředí za vzniku diazoniové soli - aktivní komponenty. Reakce se provádí v rozmezí teplot 0 - 15 °C.

**Kopulace** - reakce mezi pasívní a aktivní komponentou za vzniku nerozpustného azového barviva

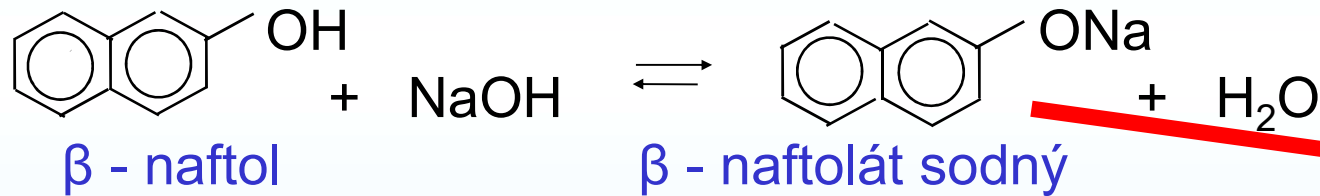


# Nerozpustná azová barviva

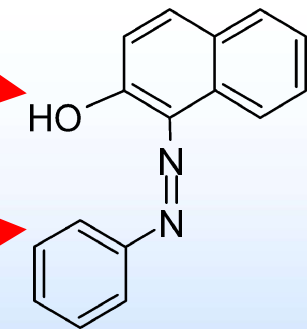
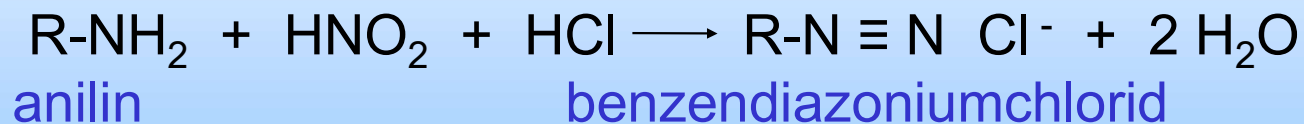


Průběh vytváření tohoto barviva je založen na následujících reakcích, které jsou uvedeny s nejjednoduššími základními látkami,  $\beta$ -naftolem a anilinem:

## rozpuštění $\beta$ - naftolu pomocí hydroxidu sodného



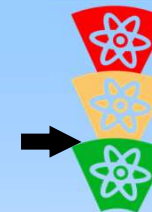
## diazotace primárního aromatického aminu



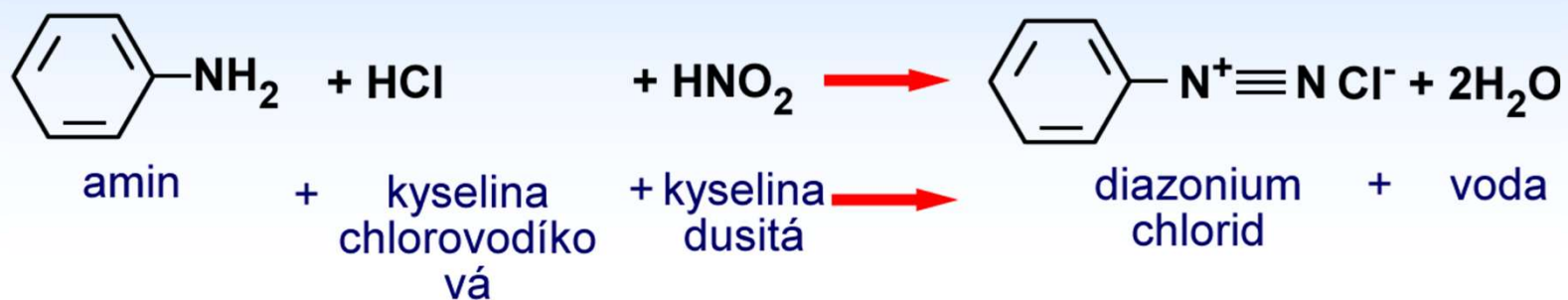
**barvivo**



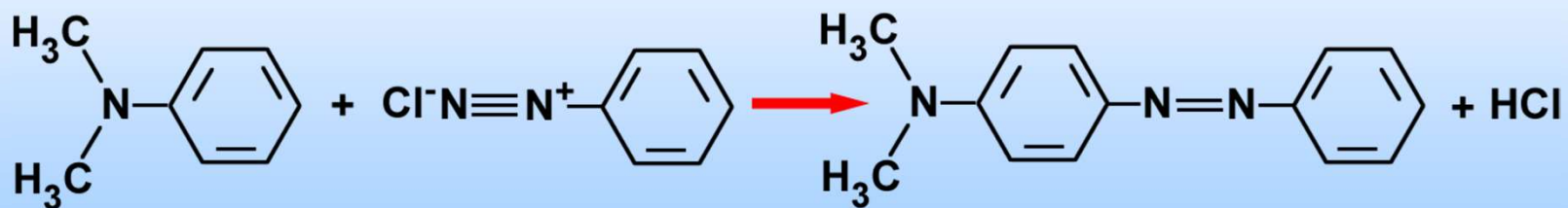
# Výroba azobarviv



## DIAZOREAKCE - VZNIK DIAZONIOVÉ SOLI



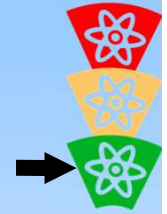
## KOPULACE („coupling” = spojení) ZA VZNIKU AZOBARVIVA



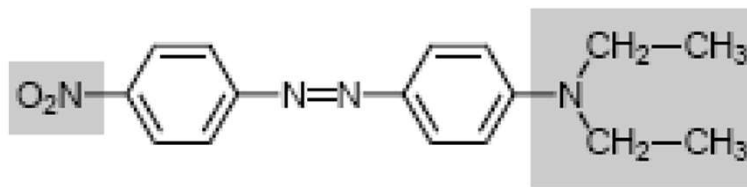




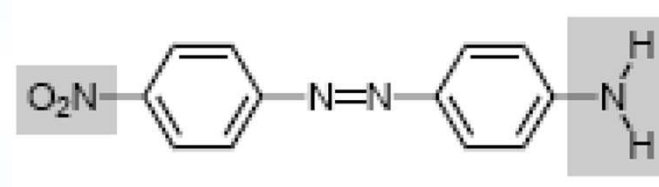
# Chemická struktura a barevnost



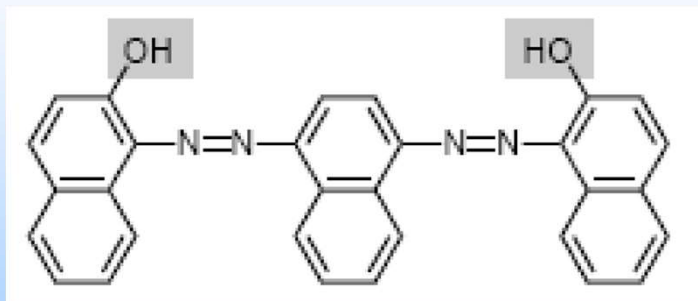
Auxochrom = 



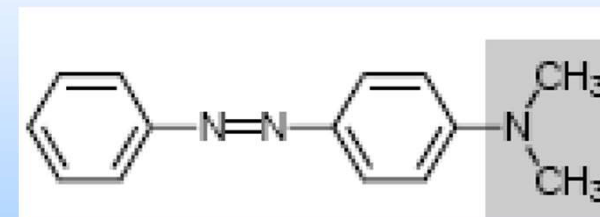
červeň



žlut'



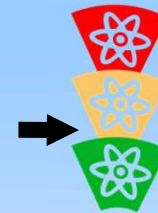
modř



zelen'



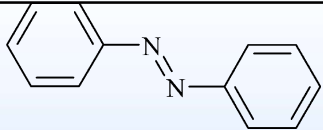
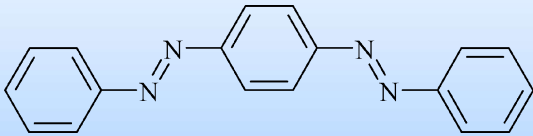
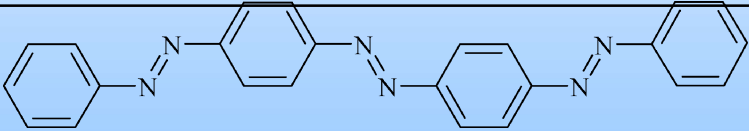
# Úprava barevnosti barviva



**Posunutí absorpce světla k delším vlnovým délkám se dociluje:**

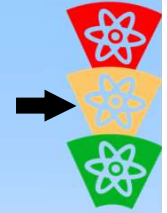
Prodlužováním systému konjugovaných dvojných vazeb např. pomocí dalších azoskupin (disazo-, trisazo-, tetraazobarviva).

U nesubstituovaných molekul byla zjištěna tato absorpční maxima:

struktura	absorpční maximum (roztok v etanolu)
	310 nm
	360nm
	395nm



# Velikost barviva a afinita k vláknu



## Makromolekula polymeru



Různé molekuly barviv

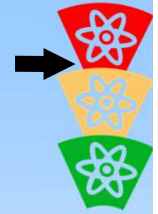


Mezimolekulové interakce (např. vodíkové vazby)

Placatá a dlouhá molekula barviva = mnoho interakcí s vlákem  
= vysoká afinita k vláknu (stálosti, vytažení barviva na vlákno)

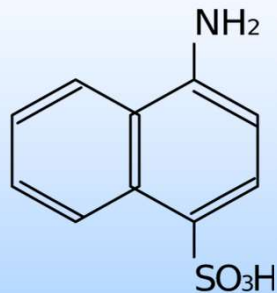


# Úprava rozpustnosti barviva



barvivo rozpustné ve vodě - použijí se pro syntézu molekuly barviva výchozí meziprodukty obsahující nejméně jednu SULFOSKUPINU  $-\text{SO}_3\text{H}$ , která se až v závěru syntézy barviva (mnohostupňové) zneutralizuje na sodnou sůl  $-\text{SO}_3\text{Na}$  (u anionických barviv).

Sodné soli barevných sulfokyselin dobře ve vodě disociují a výsledné molekule poskytují dobrou rozpustnost. Příklady běžných sulfonovaných meziproduktů:



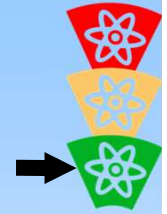
kyselina 1-naftylamin-4-sulfonová



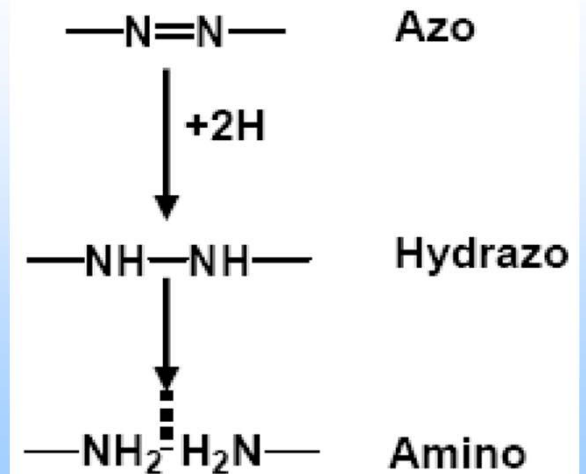
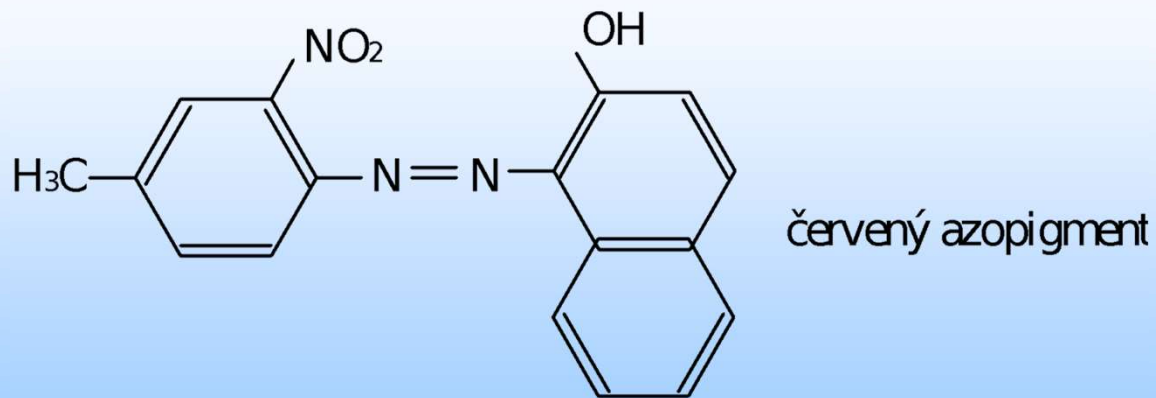
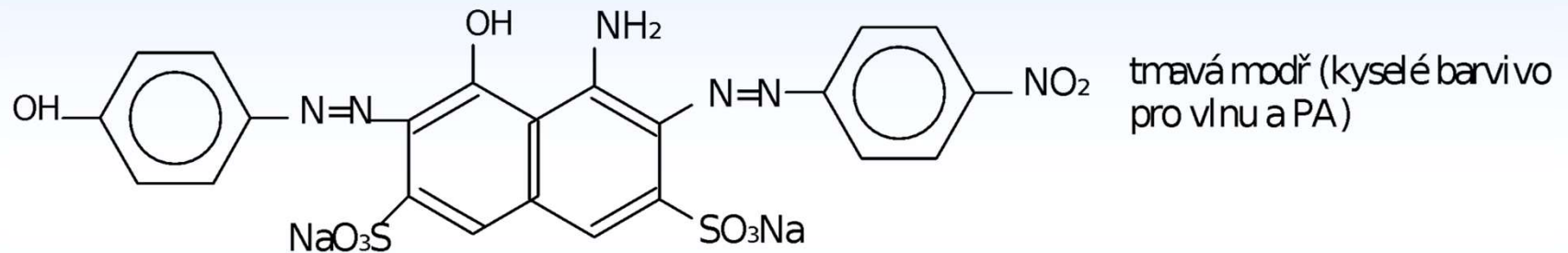
kyselina 2-naftylamin-5,7-disulfonová



# Azová barviva



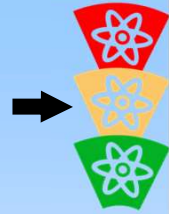
Příklad azobarviv:





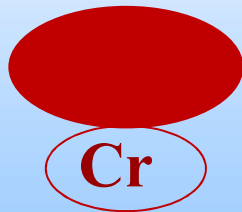


# Kovokomplexní barviva

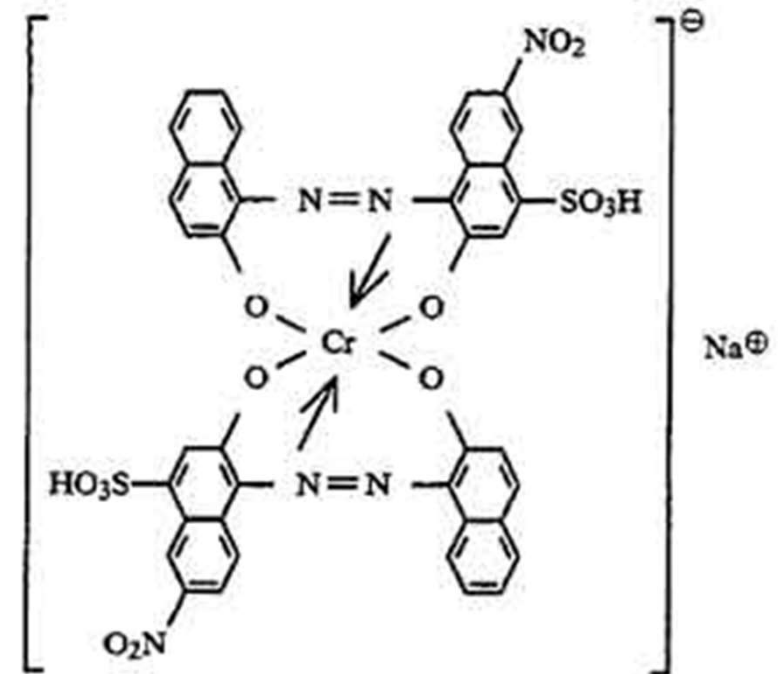
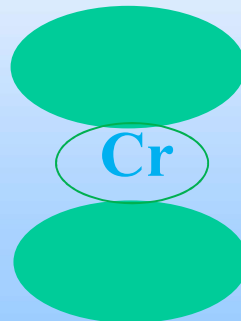


Některá (strukturně vhodná) azobarviva se snadno komplexují s kovy (např. Cr, Co, Cu, Fe...) – vznikají velmi stálé komplexy – zvýšení ale také zkalení barevnosti

**1:1**  
**kovokomplexní**



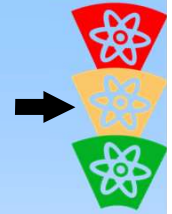
**1:2**  
**kovokomplexní**



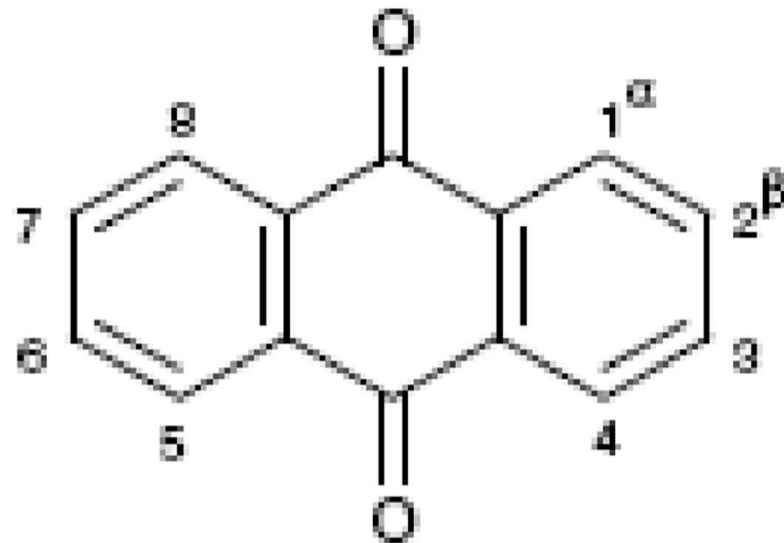
Acid Black 172 (1:2 complex)



# Antrachinová barviva

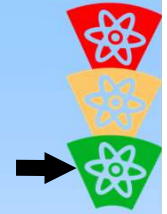


Antrachinonová barviva obsahují 9,10-antrachinon.

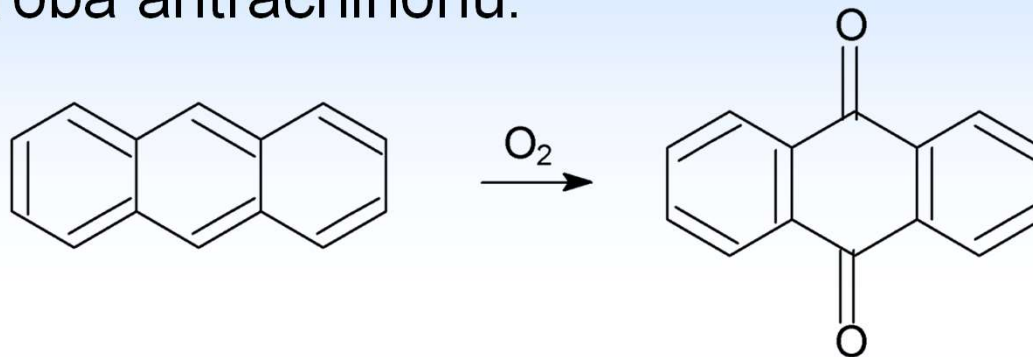




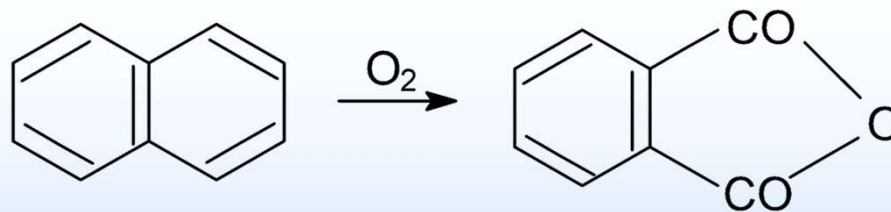
# Antrachinová barviva



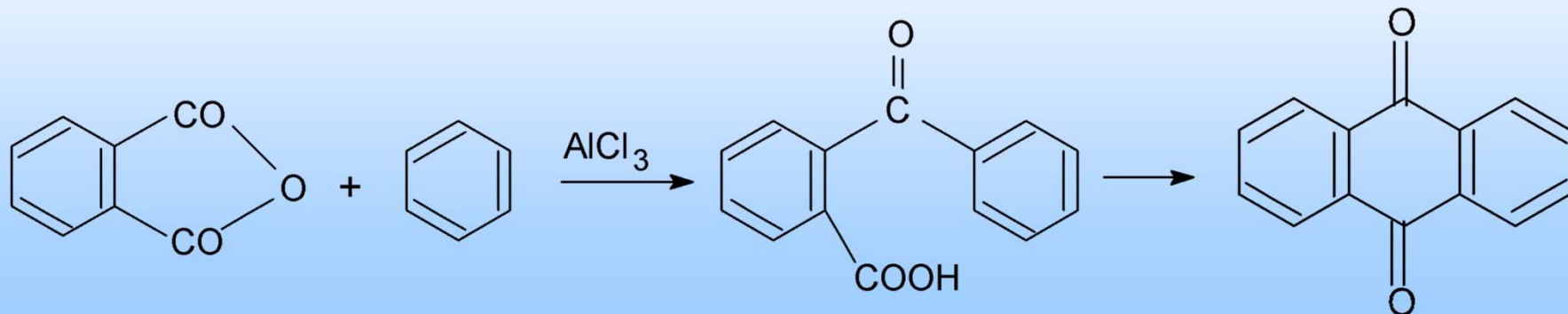
Výroba antrachinonu:



antrachinon

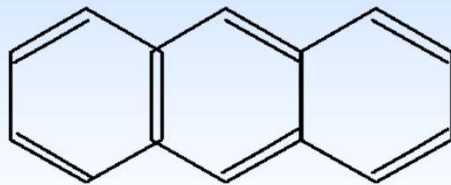
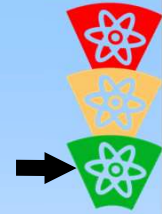


ftalanhydrid

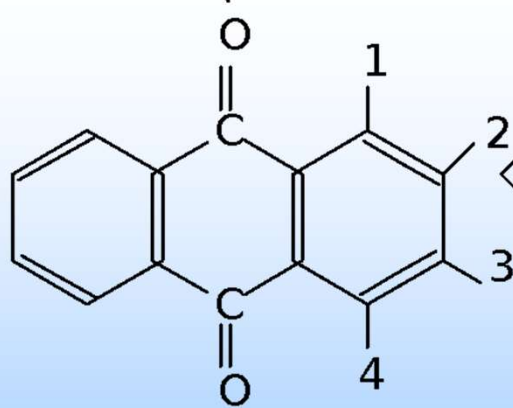




# Antrachinová barviva



anthracen (bezbarvý)




anthrachinon (slabě nažloutlý)

1-NH<sub>2</sub>, 4-OH: disperzní červeň (pro PA, PL)

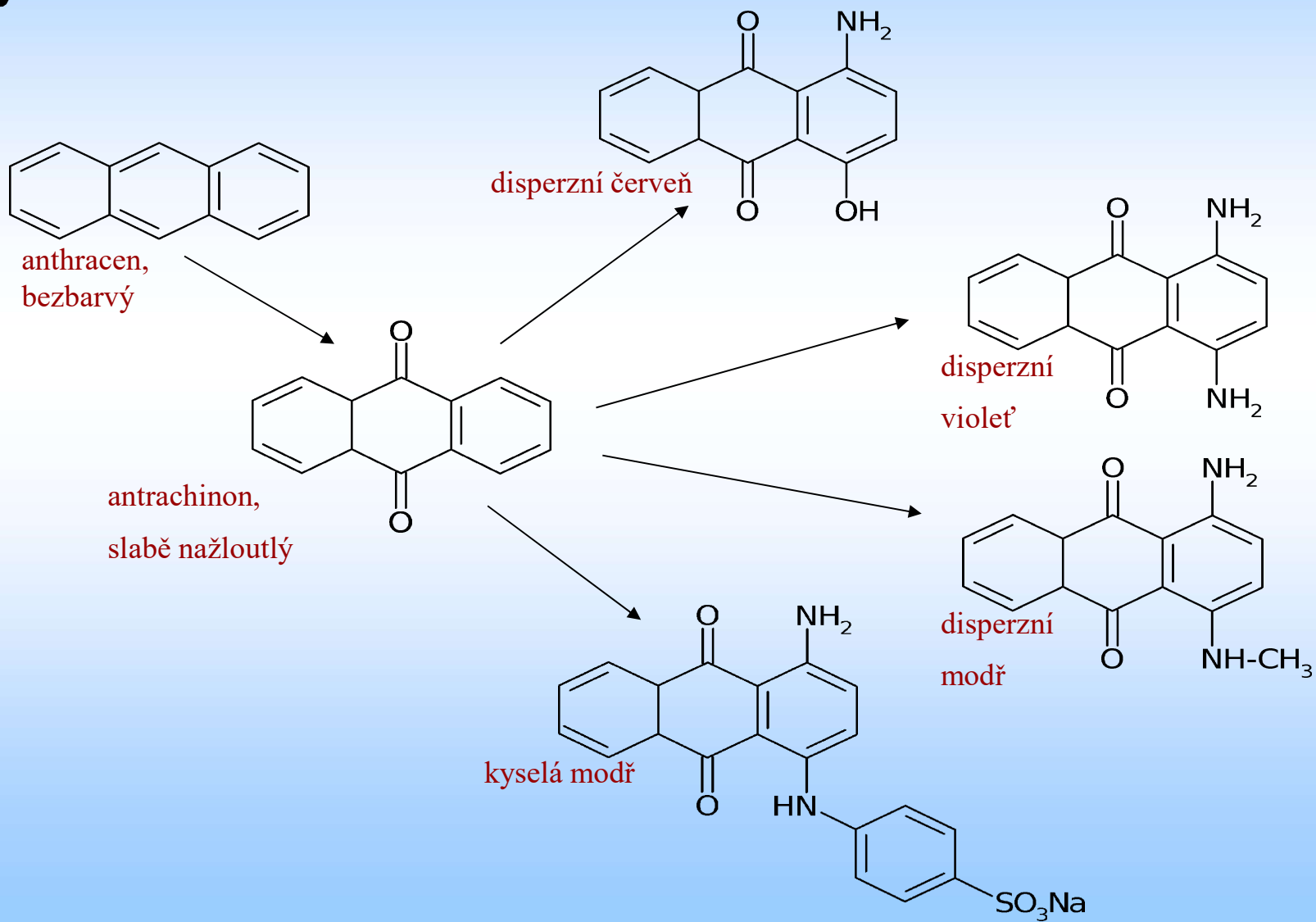
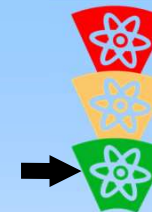
1-NH<sub>2</sub>, 4-NH<sub>2</sub>: disperzní violeť (pro PA, PL)

1-NH.CH<sub>3</sub>, 4-NH.CH<sub>3</sub>: disperzní modř pro PA, PL

1-NH<sub>2</sub>, 4-NH —  — SO<sub>3</sub>Na: kyselá modř (pro vlnu, PA)



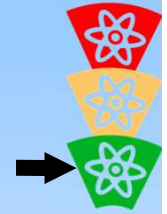
# Antrachinová barviva





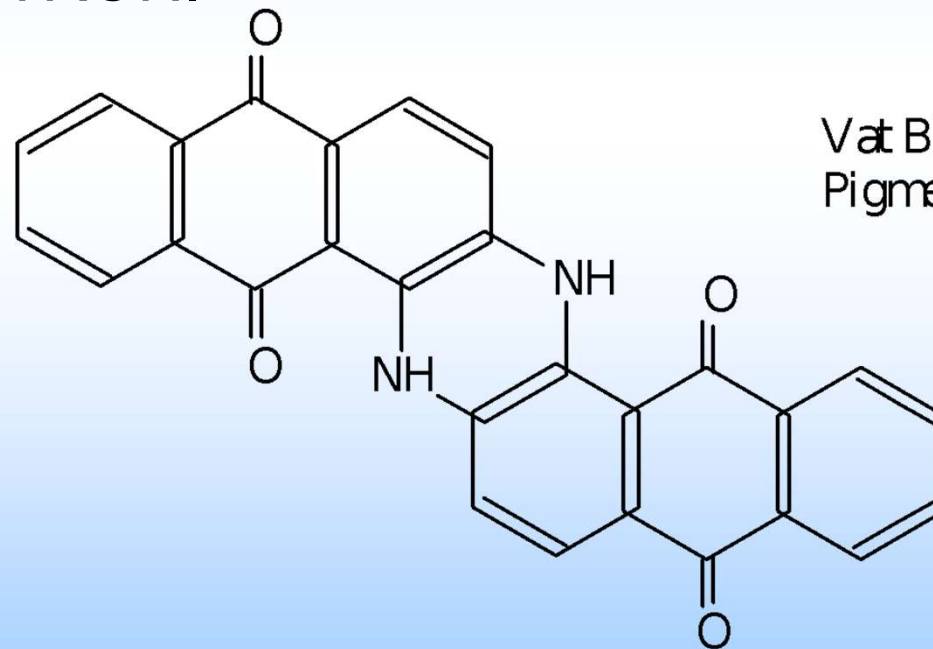


# Antrachinová barviva



Významná jsou **antrachinonová kypová** barviva.

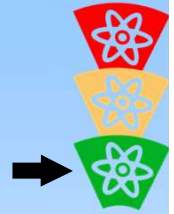
Z 1-aminoantrachinonu byl již r. 1901 připraven  
**INDANTRON.**



Vat Blue 4, (vat=angl, kypová)  
Pigment Blue 60

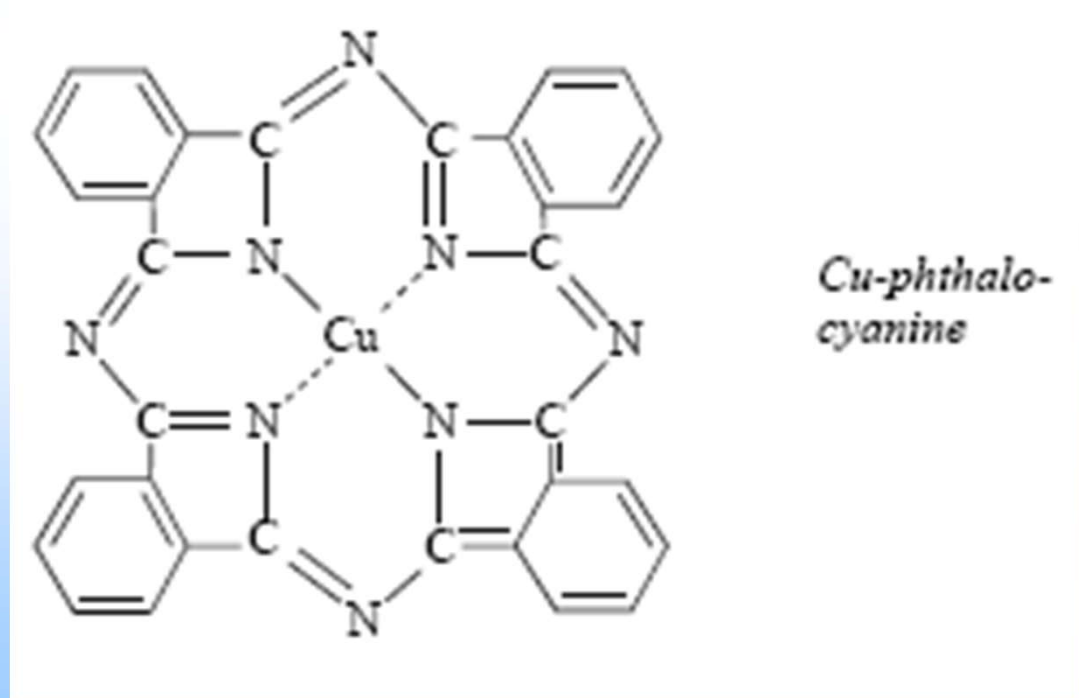


# Ftalocyaninová barviva



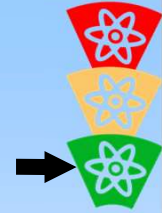
Při reakci ftalanhydridu, močoviny a chloridu mědného vzniká ftalocyanin mědi.

Z něho se připravují ftalocyaninová barviva.





# Barviva

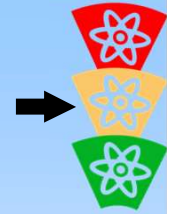


Rozdělení barviv podle způsobu aplikace,  
např.:

- **reaktivní barviva**
- **kypová barviva**
- **indigosolová barviva**
- **disperzní barviva**
- **pigmenty**



# Reaktivní barviva



Reaktivní barviva se váží s textilním vláknem kovalentní vazbou. Reakce probíhá mezi molekulou barviva a ionizovanou hydroxyskupinou celulosy. Reakce může probíhat jen v alkalickém prostředí.

Složení reaktivního barviva:

S – CH – M – R – X

S – solubilizační skupiny

CH – chromogenový systém

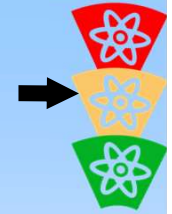
M – můstek

R – nosič reaktivních atomů, X – reaktivní atom

**Pro barvení bavlny, vlny, PAD**

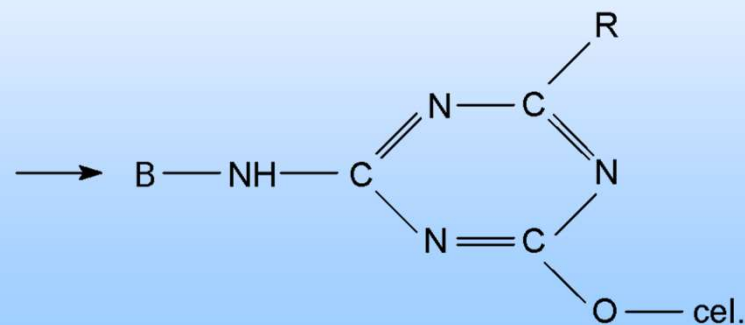
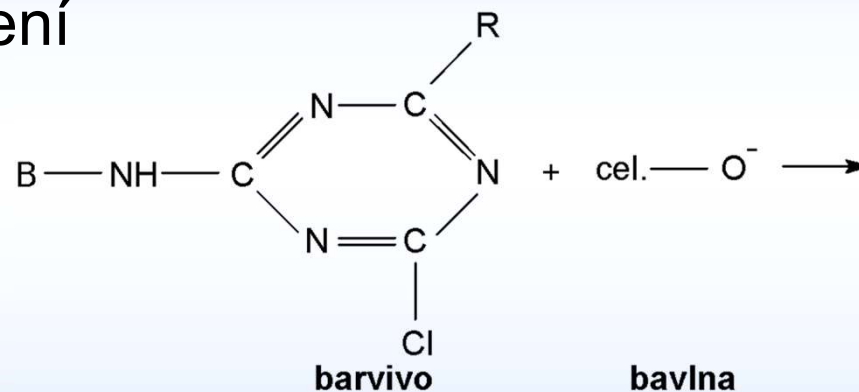


# Reaktivní barviva



Chlortriazinová barviva

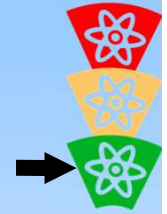
Monochlortriazinová pro tisk, dichlortriazinová pro barvení



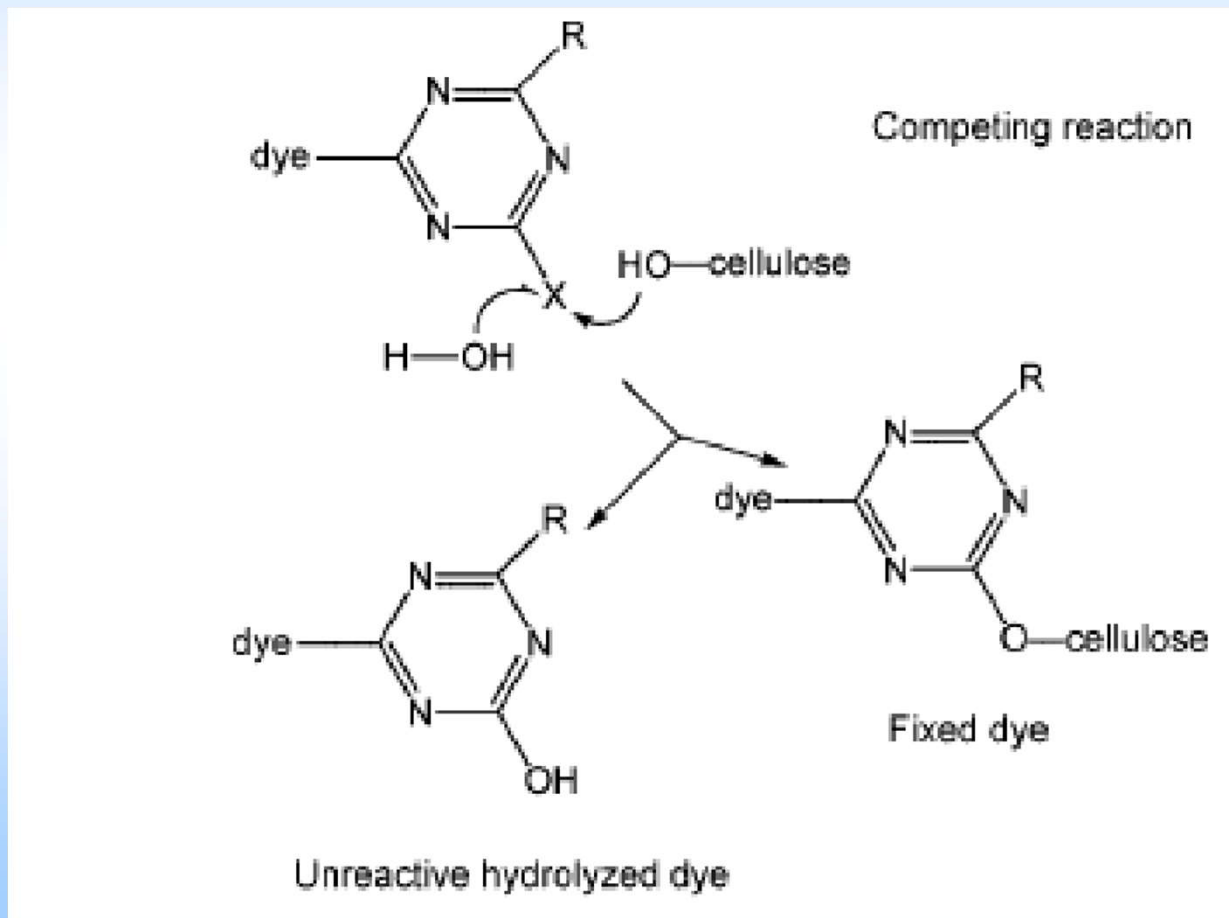




# Reaktivní barviva

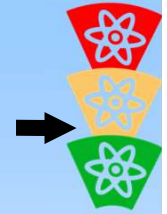


## Halogentriazinová barviva

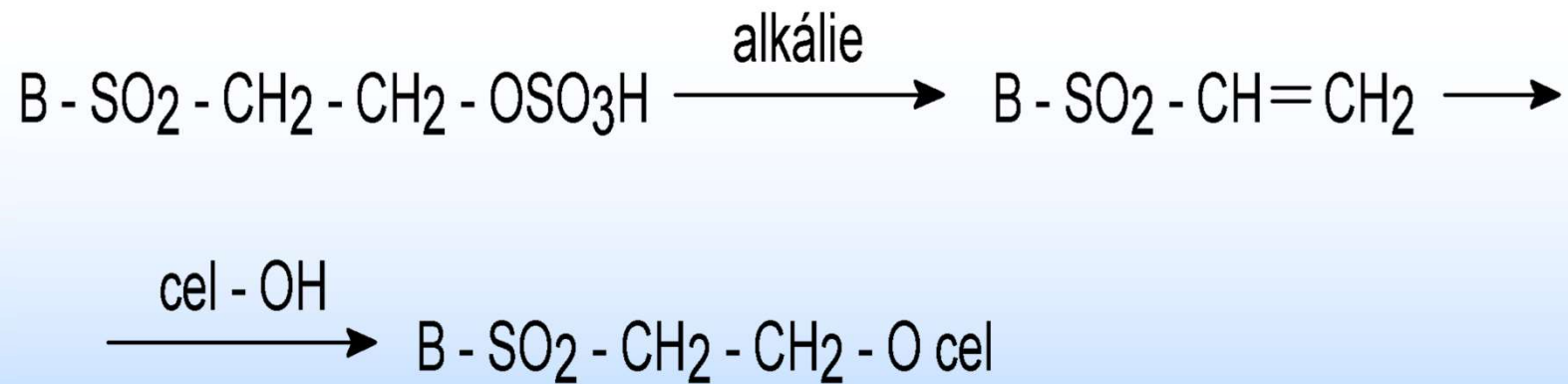




# Reaktivní barviva

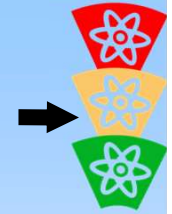


Vinylsulfonová barviva

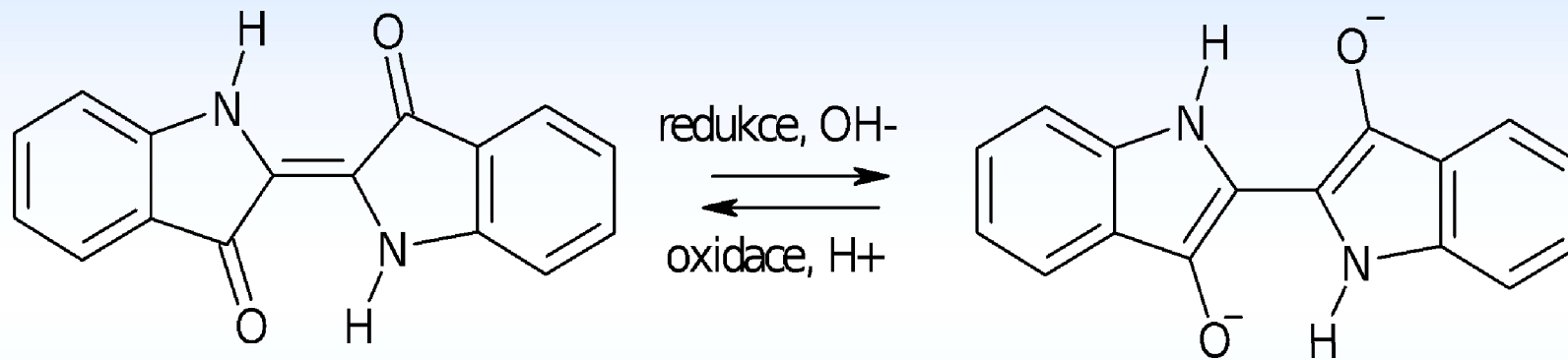




# Indigoidní barviva



## INDIGO

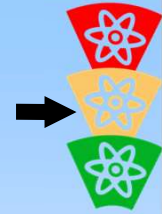


Redukcí v alkalickém prostředí (**kypování**) přechází na rozpustnou sůl leukosloučeniny (leukos = bílý, konkrétně: kalně žluté barvy) táhnoucí na vlákna. Po vybarvení se vzdušným kyslíkem

(za současného vypírání alkálie) leuko-forma oxiduje na původní nerozpustnou formu – již uvnitř vláken.

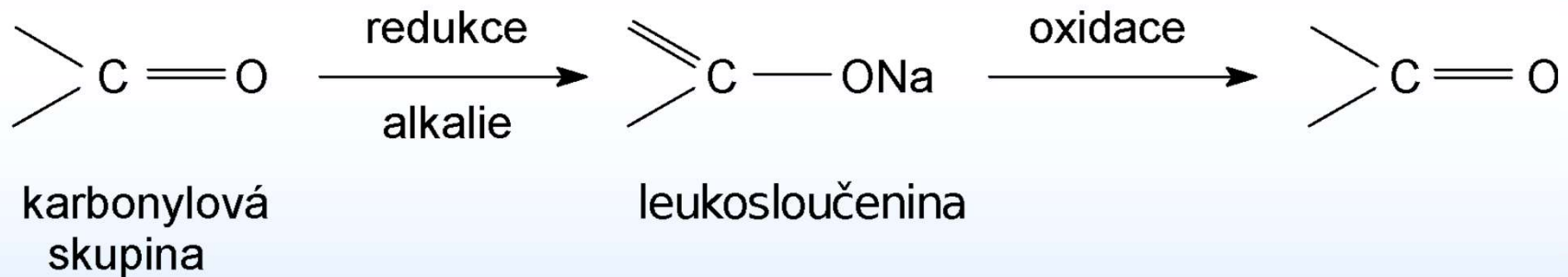


# Kypová barviva



Nerozpustná ve vodě.

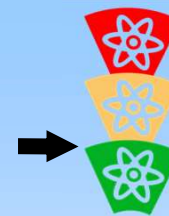
Redukční prostředky: dithioničitan sodný, sulfinan sodný



**Pro barvení bavlny**

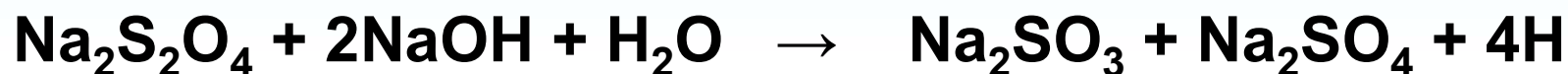


# Dithioničitan sodný



Dithioničitan sodný  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Silné redukční činidlo ( v alkalickém prostředí )



Použití dithioničitanu sodného :

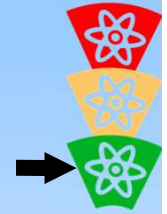
- k redukci kypových barviv
- ke stahování chybných vybarvení



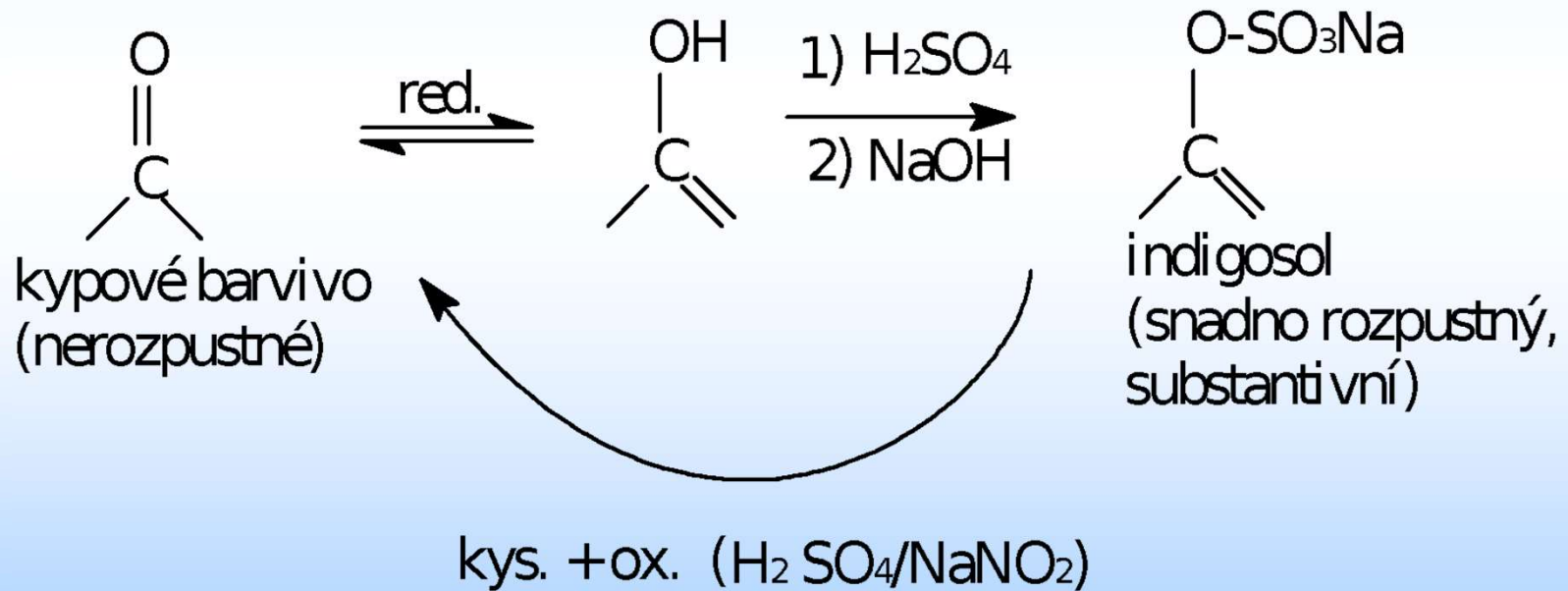




# Indigosolová barviva



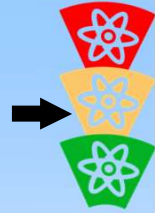
Rozpustná ve vodě.



**Pro barvení bavlny, vlny**



# Disperzní barviva



Disperzní barviva jsou základními a nejdůležitějšími barvivy pro syntetická vlákna – zejména pro polyesterová.

Většina barviva v lázni je tedy přítomna v jemné disperzi.

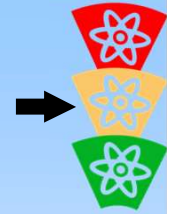
Molekula disperzního barviva se musí dobře **rozpouštět v polymeru** hydrofobních vláken. To s sebou nese značnou hydrofobnost molekuly barviv.



**Pro barvení syntetických vláken**



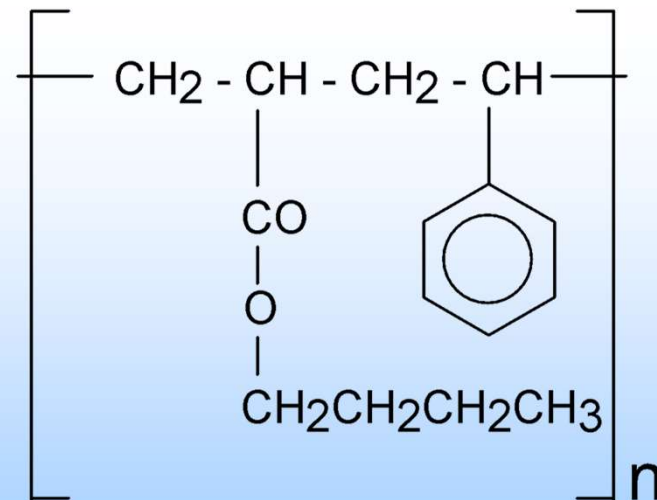
# Pigmenty



Prakticky nerozpustné ve vodě a ve většině organických rozpouštědel.

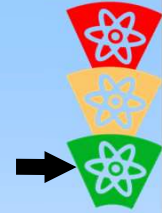
Fixují se na textilie pomocí pojidel ( filmotvorné polymery)

Příklad pojidla:



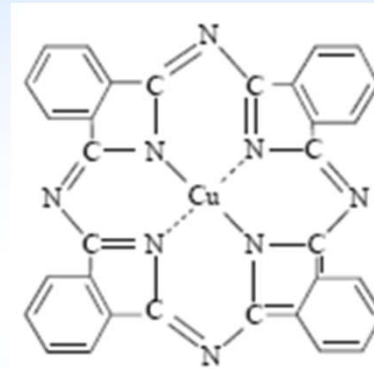


# Pigmenty



## Pigmenty :

- Azo pigmenty
  - N = N -
- Neazo pigmenty  
( např. ftalocyanin )
- Anorganické pigmenty  
( např. oxid titaničitý, síran  
barnatý )



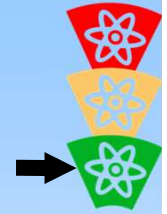
C.I. Pigment Blue 15



C.I. Pigment White 6



# Luminiscence



**Luminiscence** zahrnuje dva jevy:

**fluorescenci** (k emisi fotonu dochází okamžitě po pohlcení fotonu) a **fosforescenci** (k emisi fotonu dochází po delší době).

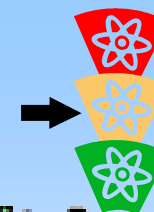
Rozdíl mezi fluorescencí a fosforescencí lze vysvětlit na základě chování elektronů v orbitalech.

Speciálním případem fotoluminiscenčních barviv jsou opticky zjasňující látky (OZP), které absorbují UV světlo a emitují světlo viditelné

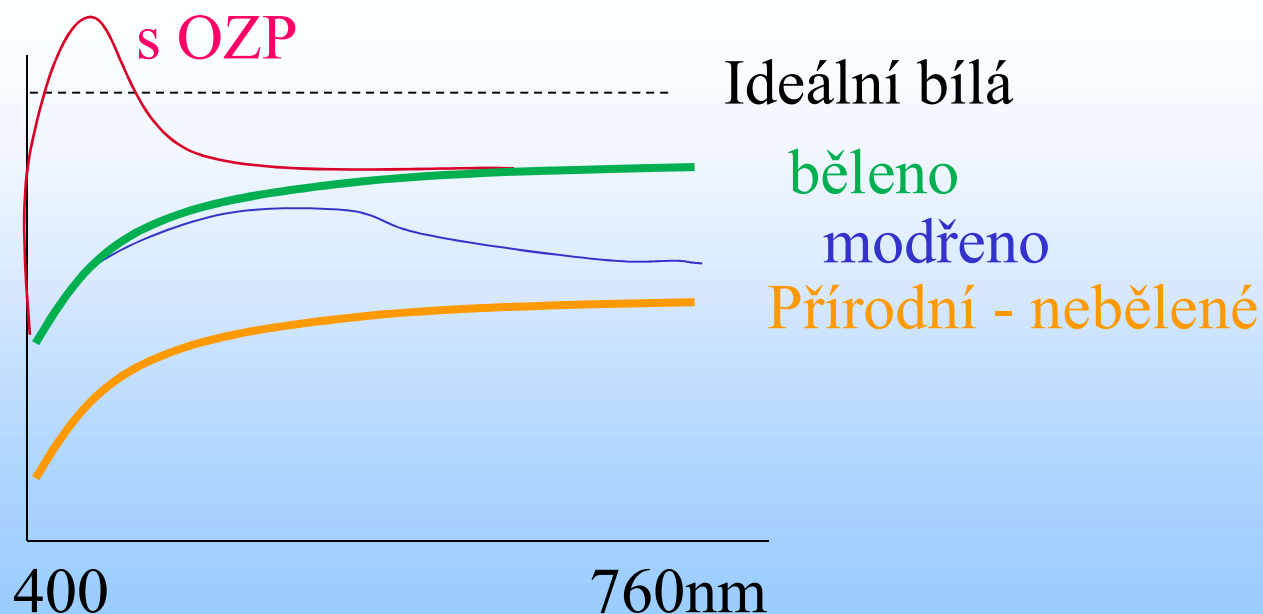




# Luminiscence - OZP

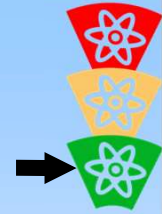


I dobře vybělené materiály mají však více či méně nažloutlý odstín, který je vlastní příslušnému textilnímu materiálu. Dosáhnou skutečné intenzivní bělosti v čistém odstínu umožňuje použití **opticky zjasňujících prostředků (OZP)**. Jejich zjasňující efekt je založen na principu fluorescence.





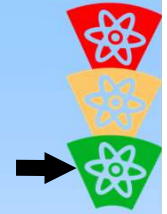
# Barevnost nanočástic zlata



Rubínové sklo

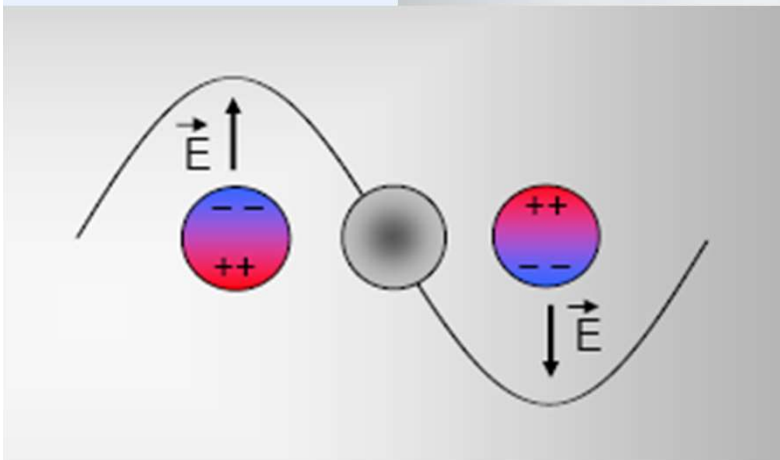
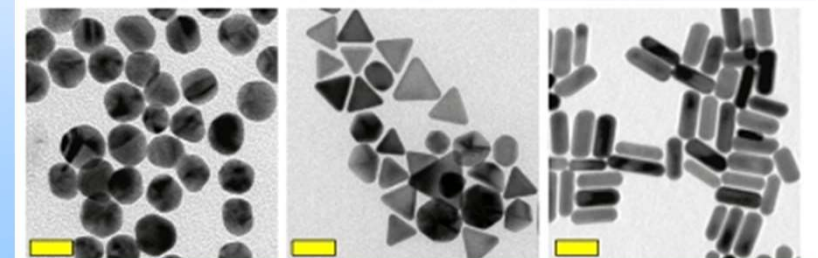


# Barevnost nanočástic zlata



Malé monodisperzní částice zlata (~30nm) jsou barevné - zelené světlo (500 nm) je absorbováno = pozorovaná barevnost: červená

Světlo indukuje kolektivní oscilace vodivostních elektronů = rozptyl + absorpce



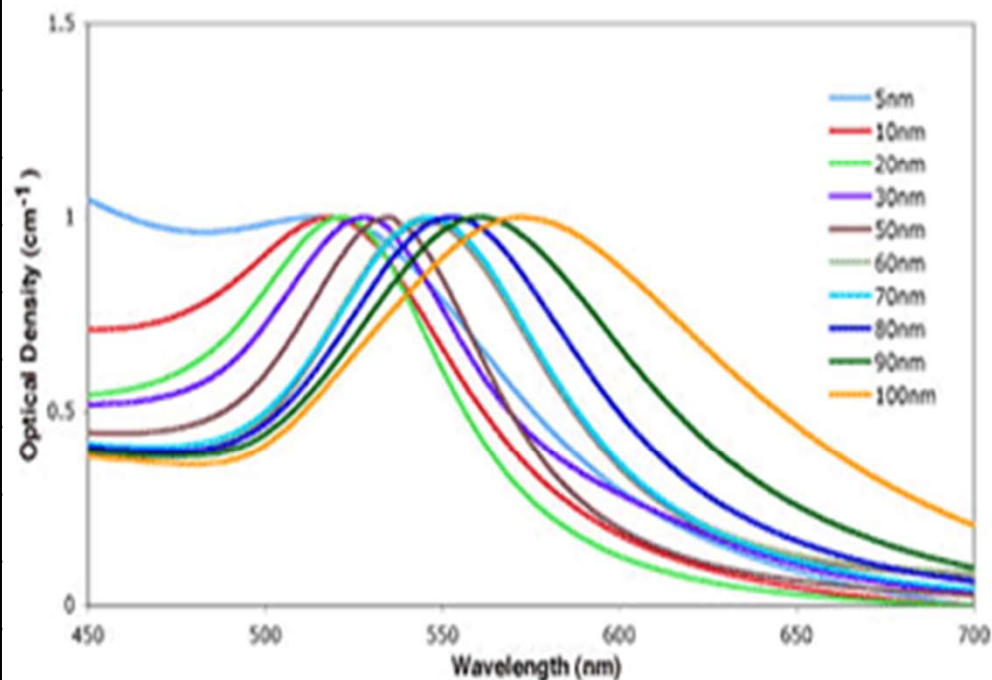


# Barevnost nanočástic zlata



Diameter	Peak SPR Wavelength	Molar Ext ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
5 nm	515-520 nm	$1.10 \times 10^7$
10 nm	515-520 nm	$1.01 \times 10^8$
20 nm	524 nm	$9.21 \times 10^8$
30 nm	526 nm	$3.36 \times 10^9$
40 nm	530 nm	$8.42 \times 10^9$
50 nm	535 nm	$1.72 \times 10^{10}$
60 nm	540 nm	$3.07 \times 10^{10}$
80 nm	553 nm	$7.70 \times 10^{10}$
100 nm	572 nm	$1.57 \times 10^{11}$

Gold Nanoparticle Absorbance - Cytodiagnostics



**Větší částice posouvají absorpci do větších vlnových délek**





**Děkuji za pozornost!**