

# 1 ÚVOD

## 1.1 Obecná charakteristika barviv

Barviva jsou charakterizována svou schopností absorbovat viditelné elektromagnetické záření (nebo-li světlo) ve vlnovém rozsahu 380 - 780 nm. Pro intenzivní vybarvení substrátu (např. textilie) musí mít barvivo dostatečně velké absorpční koeficienty ( $10000 - 40000 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ani tato vlastnost ovšem z barevné látky neučiní barvivo. Konstituce barviva musí být taková, aby barvivo mělo substantivitu (afinitu, přilnavost) k substrátu, dále pak dobrou stabilitu v praní, ořeru a rovněž dobrou světlostálost. Zdravotní neškodnost je samozřejmostí a celé třídy barviv dříve používaných byly zakázány na základě prokázání jejich karcinogenity.

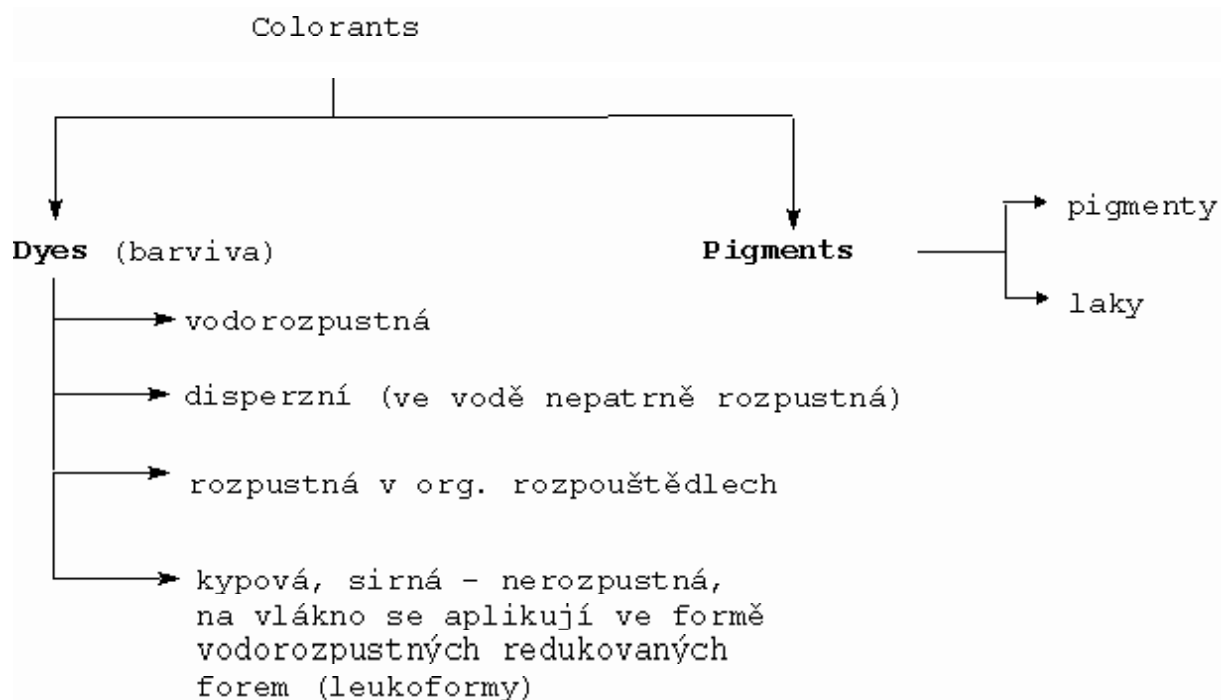
Nejvíce barviv se používá k vybarvování textilních vláken rostlinného a živočišného původu (bavlny, lnu, vlny, hedvábí), dále k barvení vláken z regenerované celulosy a chemických vláken. Používá se jich také k barvení usní, papíru, kaučuku, plastických hmot, tuků, vosků, mýdla, tužek, polygrafických barev, lakařských hmot, k přípravě inkoustů, tuše, při výrobě materiálů pro barevnou fotografii, jako senzibilizátorů, desenzibilizátorů. Stále více se barviva používají v medicíně, biochemii, konverzi slunečního záření, v optice při výrobě barevných laserů, apod.

Rozmanitost použití je příčinou, že existují různé způsoby vybarvování a fixování barviv na materiál.

K vybarvování vláken se používá hlavně barviv rozpustných ve vodě (buď přímo, nebo tím, že se převedou na rozpustné deriváty), a které mají schopnost se fixovat (mají afinitu) na vybarvovaném materiálu. Pro barvení chemických hydrofobních vláken (vlákna acetátová, polyesterová) se používá ve vodě málo rozpustných barviv ve formě disperze (disperzní barviva). Pro speciální způsoby barvení (barvení vláken z regenerované celulosy nebo chemických vláken ve hmotě, barvení papíru ve hmotě, pigmentové způsoby barvení textilií) se používají ve vodě nerozpustná barviva (pigmenty) ve formě jemných disperzních suspenzí. Pigmenty se používají k barvení kaučuku, plastických hmot, malířských a polygrafických barev. Fixují se buď pomocí pojidla (fermeže, klihy, laky), nebo rozptýlením částic pigmentu ve hmotě barveného substrátu.

V některých případech (barvení tuků, benzínů, olejů, nitrolaků) se používá barviv rozpustných v obarvovaném materiálu.

Základní klasifikace barviv v češtině je trochu složitá, neboť v angličtině existuje pojem *Colorants* (což bychom mohli přeložit asi jako barvidla), která se dělí na *Dyes* (barviva) a *Pigments* (pigmenty). Náš pojem barviva zahrnuje ovšem i pigmenty. Pigmenty tvoří samostatnou skupinu pro svou charakteristickou vlastnost - jsou naprosto nerozpustné jak ve vodě, tak i v organických rozpouštědlech. Jedná se o barevné sloučeniny, které nemají žádné solubilizační skupiny (pigmenty) a nebo se jedná o nerozpustné soli rozpustných kyselých barviv (laky). Naproti tomu barviva (dyes) se při barvení substrátu aplikují z kapalného prostředí, ve kterém jsou zcela nebo částečně rozpustná (barviva disperzní).

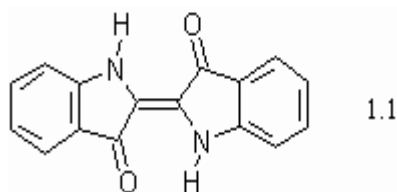


**Obrázek 1-1.** Rozdělení barviv podle rozpustnosti

## 1.2 Historie barviv

Již v dávné historii lidé barvili přírodní materiály. Staré egyptské hieroglyfy popisují extrakci přírodních barviv a jejich použití při barvení. V Altamiře ve Španělsku jsou jeskyně (chráněné UNESCO), kde prehistorický člověk (cca. před 22 000 lety) namaloval na stěny lovecké výjevy a použil k tomu anorganických pigmentů.

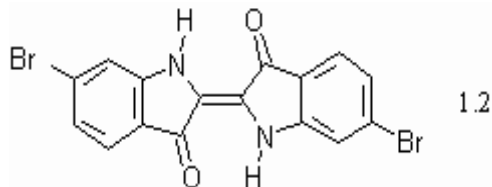
V historii nejpoužívanějším a neznámějším organickým barvivem bylo indigo (1.1), které se až do konce minulého století získávalo z rostlin rodu *Indigofera* (Čína, Indočína, Filipíny, Itálie, Afrika, Brazílie).



První zmínky o používání indiga jsou z Číny, kde za vlády císaře Huang-Ti-Na v letech 2697-2597 př. n. l. byla zavedena modrá barva (barva nebes) a žlutá (barva země) jako výhradní barvy vládnoucí dynastie. Tato znalost se potom přes Indii rozšířila do Evropy. O tom, že používání indiga bylo všeobecně známé svědčí fakt, že i Aztékové barvili své látky indigem. Přírodní indigo se získávalo až do konce minulého století. Barvivo je v rostlinách vázáno ve formě glukosidu indikanu. Ten se kvašením štěpí na glukosu a indoxyl, jež oxidací vzduchem přechází na indigo. Používalo se listí, které se sklízelo 2x do roka a z 1 ha se získalo 60-120 kg barviva. Za určení konstituce indiga získal A. von Bayer roku 1905 Nobelovu cenu. Dnes se indigo získává synteticky (první výroba BASF roku 1890) a je široce používaným barvivem pro barvení pracovních obleků, a hlavně pak denimových obleků.

Dalším historickým barvivem byl purpur, který se získával z mořských plžů (*Murex trunculus* a *Murex brandaris*). Středisky barvení purpurem byla fénická města Tyr a Sydon. Cena

purpuru byla tak vysoká, že za vlády císaře Diokleciána se látky barvené purpurem vyvažovaly zlatem. V Římě směl nosit purpurovou togu pouze císař a Neron svým ediktem zakázal nosit jakékoliv části oděvu barvené purpurem. Po pádu Říma převzal tento symbol moci byzantský císař a katolická církev (kardinálský purpur). Teprve roku 1905 izoloval P. Friedlaender z 11000 plžů 1,4 g barviva, které pak identifikoval jako 6,6'-dibromindigo (1.2).



První syntetické barvivo patrně vyrobil W.H. Perkin (r. 1856), který náhodně při syntéze chininu připravil mauvein. Následovala řada dalších, ale pravým otcem barvářské chemie se stal Peter Gries, který svým objevem diazoniových sloučenin roku 1862 umožnil výrobu azobarviv.

### 1.3 Klasifikace barviv

Vzhledem k tomu, že dnes známe několik tisíc barviv, musíme mít jejich klasifikaci, ať už z důvodů ryze technických či komerčních. Existují dva základní systémy klasifikace - technický a chemický.

Za základ prvního byl vzat okruh nebo způsob jejich použití. Tato klasifikace usnadňuje orientaci při výběru barviv pro různé účely, avšak ponechává stranou jejich chemickou strukturu (tabulka 1-1).

**Tabulka 1-1.** Rozdělení barviv podle jejich použití

|  |  |
|--|--|
| přímá  | pigmenty a laky                          |
| sírná  | barviva rozpustná v tucích a alkoholu    |
| kypová   | barviva na kožešiny                      |
| indigosoly                                     | laserová barviva                         |
| mořidlová na bavlnu                            | potravinářská barviva                    |
| bázická  | barviva absorbující v IČ oblasti spektra |
| kyselá   | reaktivní                                |
| mořidlová na vlnu                              | nerozpustná azová                        |
| barviva na acetátové hedvábí a chemická vlákna | mořidlová                                |

Je jasné, že výčet není vyčerpávající, protože existují celé skupiny barviv pro biochemická zkoumání, pro účely medicíny, konverzi slunečního záření, atd.

Chemická klasifikace barviv má za základ chemickou strukturu (konstituci) barviva, řidčeji pak způsob jejich přípravy (jedná se v podstatě pouze o barviva sírná) a tato barviva dělíme do následujících tříd (tabulka 1-2).

**Tabulka 1-2.** Rozdělení barviv podle jejich konstituce

|                           |                 |
|---------------------------|-----------------|
| nitro                     | azomethinová    |
| nitroso                   | indigoidní      |
| diaryl a triarylmethinová | anthrachinonová |
| chinoniminová             | polycyklická    |
| sirná                     | ftalocyaninová  |
| polymethinová             | azová           |
| polyenová                 |                 |

Opět je si potřeba uvědomit, že výčet nebude nikdy vyčerpávající, protože tak jak se vyvíjejí nové typy barviv, tak vznikají i nové třídy.

#### 1.4 Název barviv

Barvivo je buď chemický jedinec, nebo se jedná o směs barviv, kterou namísí výrobce, či vznikne při syntéze. Každá firma se snaží, aby název barviva (obchodní označení) charakterizoval výrobce (např. Ostalánová oranž RL, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem) a odstín. Součástí názvu mohou být velká písmena zčásti charakterizující určité vlastnosti, hlavně odstínovou odchylku od hlavního odstínu. Tato velká písmena jsou německého či anglického původu a R (rö tlich), G (grü nlich), B (blä ulich). Označují, že např. oranž R je oranž, která má odstín trochu posunutý do červena od standardní oranže. Větší posun se pak charakterizuje buď jako 2R, 3R, nebo RR. Písmeno L (lichtecht) znamená, že barvivo je více světlostálé než je obvyklý průměr v dané třídě. Písmeno F (fein) znamená, že se jedná o barvivo vynikajících mokrých stálostí i světlostálé. Písmeno T (trü b) označuje barvivo kalné (nebrilantního odstínu). Některá písmena označují aplikační určení - např. v Ostacetové modři TP-R písmena TP zkracují Transfer Print (přenosový tisk). U reaktivních barviv písmeno H (hot) označují barviva, která se aplikují z lázně mající teplotu nad 90°C (např. Ostazinová červeň H-B), některá písmena charakterizují reaktivní skupinu, např. VS označuje vinylsulfonovou reaktivní skupinu.

Přes velkou snahu dodržet pravidla pojmenování barviv, existuje v této oblasti značná libovůle. Výrobci se snaží totiž odlišit svoje barviva od konkurenčních.

#### 1.5 Colour Index

Americká asociace barvářů a barvířů (The Society of Dyers and Colourists) v technické spolupráci s americkou asociací textilních chemiků a koloristů (American Association of Textile Chemists and Colorists) vydávají pro komerční a technické účely tzv. Colour Index. Jedná se o přehled všech komerčně používaných barviv. Barviva jsou zde rozdělena do skupin podle použití (tabulka 1-3). Dále jsou zde informace o výrobcích barviva, jejich vlastnosti a pokud výrobce svolil, je uvedena konstituce barviva. Každému barvivu je zde přiřazeno tzv. colour indexové číslo (Generic Name) (např. C.I. Acid Yellow 116), které barvivu jednoznačně přiřazuje konstituci (C.I. Constitution Number) (pokud je uvedena) a hlavně pak vlastnosti garantované mezinárodními ISO a AATCC normami.

#### Tabulka 1-3. Základní uspořádání Colour Indexu

| Volume | Obsah ♣   |
|--------|---|
| 1      | acid<br>azoic<br>basic  |
| 2      | developers<br>direct<br>disperse<br>fluorescent brighteners<br>food<br>ingrain<br>leather                     |
| 3      | mordant<br>natural<br>oxidation bases<br>pigments<br>reactive<br>reducing agents<br>solvent<br>sulphur<br>vat |
| 4      | chemical constitutions<br>intermediate compounds  |
| 5      | commercial names<br>generic index<br>alphabetic index   |

♣ Z důvodů ryze výukových, ponecháváme názvy anglicky.

V současnosti (1999) máme již 4. vydání, ve kterém je přibližně 8000 C.I. čísel (Generic Names) a více než 40000 registrovaných názvů komerčních produktů.

## 1.6 Výroba barviv

V roce 1990 se odhadovalo, že se vyrobilo asi 800 tis. tun barviv, z toho asi polovina byla použita pro barvení textilu, asi 15 % pro podobné materiály (kůže, papír) a asi 25 % byly organické pigmenty.

Následující tabulka 1-4 udává zastoupení jednotlivých tříd barviv (bez pigmentů).

**Tabulka 1-4.** Rozdělení barviv podle jejich použití <sup>1</sup>

| Barviva                     | % zastoupení |
|-----------------------------|--------------|
| Anionická {kyselá}          | 13           |
| Kationická {bázická}        | 8            |
| Přímá                       | 12           |
| Disperzní                   | 21           |
| Indigo                      | 3            |
| Nitro                       | 1            |
| Metalokomplexní a mořidlová | 5            |
| Reaktivní                   | 19           |
| Sírná                       | 12           |
| Kypová {bez indiga}         | 6            |

Další tabulka 1-5 ukazuje použití jednotlivých tříd barviv podle aplikace na jednotlivé materiály.

**Tabulka 1-5.** Rozdělení barviv podle jejich použití

| Barviva              | Vybarvovaný materiál                              |
|----------------------|---|
| Anionická {kyselá}   | vlna, hedvábí, modifikovaný PAN, PAD              |
| Kationická {bázická} | vlna, hedvábí, modifikovaný PAN, acethylcelulosa, |

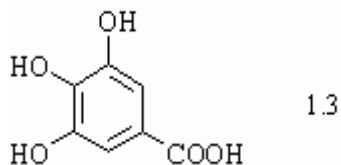
|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
|                     | taninem mořená bavlna              |
| Přímá               | celulosa                           |
| Disperzní           | PAD, polyester, acetátová vlákna   |
| Indigo              | celulosa                           |
| Nitro               | vlna, acetátové hedvábí, polyester |
| Mořidlová           | vlna, bavlna                       |
| Reaktivní           | celulosa, vlna, PAD                |
| Sírná               | celulosa                           |
| Kypová {bez indiga} | celulosa, PAN, vlna                |
| Metalokomplexní     | vlna, PAD                          |
| Vyvíjená na vlákně  | celulosa                           |
| nerozpustná azová   | celulosa                           |

PAN = polyakrylonitril, PAD = polyamid

---

<sup>1</sup> Zollinger H: Color Chemistry, 2nd Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 9, 1991.

Základem taninu je glykosid kyseliny galové, která má vzorec 1.3.



V České republice se barviva vyrábí ve dvou podnicích, v Synthesia, a.s. Pardubice (v roce 1997 asi 6000 t barviv a pigmentů) a ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem (3000 t). Jejich výhradní prodejní organizací, kde jsou i zkušební laboratoře a aplikační technici, je Ostacolor, a.s. Pardubice (tabulka 1-6). Uvedená čísla jsou včetně opticky zjasňujících prostředků, přičemž v obou podnicích je celková kapacita výroby přibližně dvojnásobná.

**Tabulka 1-6.** Přehled barviv vyráběných v ČR

| <b>Colour Index</b>        | <b>Obchodní<br/>označení</b> | <b>Charakteristika</b>   |
|----------------------------|------------------------------|--|
| Direct                     | přímá                        | Přímá barviva pro celulózová vlákna  |
|                            | Saturn                       | Přímá na světle stálá barviva pro celulosová vlákna  |
|                            | Azogen                       | Speciální přímá barviva stabilizovaná diazotací a kopulací   |
| Vat                        | Ostanthren                   | Kypová barviva pro celulosová vlákna   |
| Azoic<br>Coupling<br>Comp. | Ultrazol                     | Nerozpustná azobarviva, tj. na vláknech vyvíjená ledová barviva pro celulosová vlákna  |
| Reactive                   | Ostazin H                    | Monochlortriazinová reaktivní barviva určená pro textilní tisk a klocovací postupy barvení celulosových vláken   |
|                            | Ostazin HE                   | Bifunkční monochlortriazinová reaktivní barviva používaná zejména pro vytahovací způsob barvení celulosových vláken  |
|                            | Ostazin S                    | Dichlortriazinová reaktivní barviva pro barvení celulosových vláken  |
|                            | Ostazin V                    | Dichlortriazinová reaktivní barviva pro barvení celulosových vláken  |
|                            | Ryvalon                      | Vinylsulfonová reaktivní barviva pro barvení a tisk celulosových vláken<br><br>Bifunkční reaktivní barviva používaná zejména pro vytahovací postup barvení celulosových vláken |



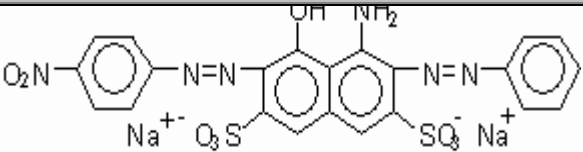
|                     |                      |  |
|---------------------|----------------------|--|
| Acid                | Egacid               | Kyselá barviva vytahující ze silně kyselé lázně určená pro barvení vlny a přírodního hedvábí s vynikající egalizační schopností                                |
|                     | Midlon               | Kyselá barviva na vlnu a přírodní hedvábí vytahující ze slabě kyselé lázně   |
|                     | Rybacid              |  |
|                     | Rybanyl              | Kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé lázně na vlnu a přírodní hedvábí s dobrými stálostmi vybarvení   |
|                     | Chromolan            | Vybraná anionická barviva pro polyamid   |
|                     | Ostalan              | 1:1 kovokomplexní barviva na vlnu a přírodní hedvábí   |
|                     | Ostalan S            | 1:2 kovokomplexní barviva na vlnu, přírodní hedvábí a polyamid   |
|                     | Rylan                | Monosulfonová 1:2 kovokomplexní barviva na vlnu, přírodní hedvábí a polyamid<br><br>Disulfonová 1:2 kovokomplexní barviva na vlnu, přírodní hedvábí a polyamid |
| Mordant             | Alizarinová chromová | Chromovatelná barviva na vlnu s vynikajícími stálostmi vybarvení   |
| Mixtures            | Mediosol             | Směsná barviva na polovlnu   |
| Disperse            | Ostacet P            | Disperzní barviva určená zejména pro polyamidová a acetátová vlákna  |
|                     | Ostacet E            |  |
|                     | Ostacet SE           | Disperzní barviva určená zejména pro polyesterová vlákna   |
|                     | Ostacet S            |  |
| Direct Acid         | Rybacel              | Speciální barviva pro papír  |
| Direct Acid Mordant | Korostan             | Speciální barviva na usně  |
| Acid                | Na kožešiny          | Speciální barviva na kožešiny  |
| Mordant             | Na hliník            | Barviva na anodicky oxidovaný hliník   |
| Acid                | Na poživatiny        | Barviva pro poživatiny   |
| Pigments            | Versal               | Organické pigmenty pro lakařský průmysl, tiskové barvy, malířské a umělecké barvy apod.; vybrané značky  |


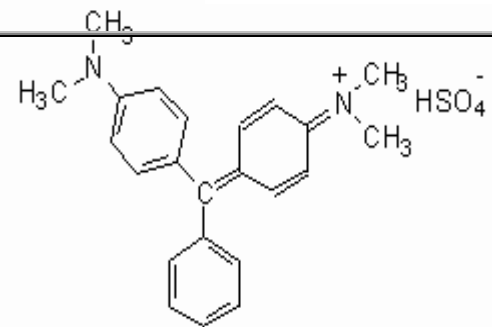

|                                      |   |   |
|--------------------------------------|---|---|
|                                      | Versanyl<br>Versatin<br>Rykobar<br>Rykolen<br>Komaren<br>Spoloxyl | jsou vhodné pro plasty<br><br>Pigmentové preparace vhodné zejména pro vodu<br>ředitelné nátěrové hmoty a pro textilní tisk<br><br>Jemně dispergované pigmenty pro barvení viskóзовých<br>vláken ve hmotě<br><br>Pigmentové preparace pro barvení PVC směsí na<br>opláštění kabelů<br><br>Pigmentové preparace pro barvení PE a POP<br><br>Pigmentové preparace pro elektrovedivé a antistatické<br>výrobky z plastů<br><br>Jemně dispergované pigmenty pro barvení papíru,<br>mýdla, kříd, pastelek apod. |
| Mixtures                             | Coloxyl   | Vodorozpustná čpavková mořidla pro tónování - moření<br>různých druhů dřev  |
| Mixtures                             | Na dřevo  | Speciální barviva na dřevo  |
| Fluorescent<br>Brightening<br>Agents | Rylux   | Opticky zjasňující prostředky pro zjasňování bavlny,<br>viskózy, lnu, vlny, přírodního hedvábí, polyamidu,<br>acetátu, triacetátu a papíru, ale i jako komponenta do<br>pracích přípravků   |

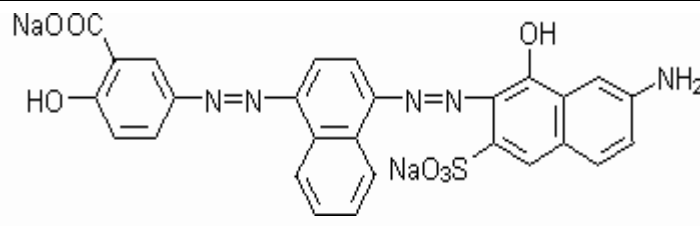
### 1.7 Přehled barviv

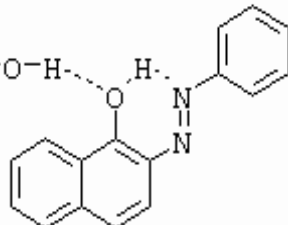
Následující tabulka 1-7 ukazuje příklady jednotlivých aplikačních tříd barviv a druh  
vazby s vláknem:

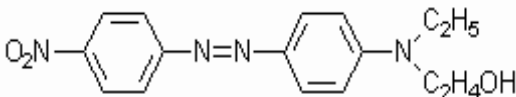
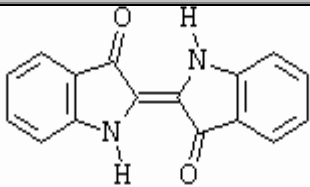
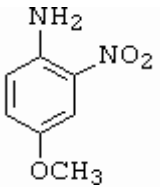
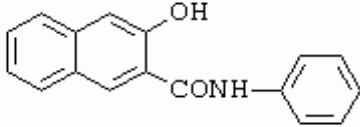
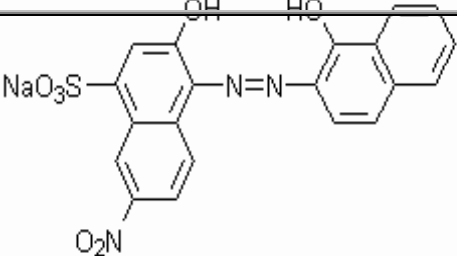
**Tabulka 1-7.** Rozdělení barviv podle jejich použití

| Barviva  | Příklad   |
|--|---|
| <b>Anionická</b> {kyselá}<br>Acid Dyes<br>Chromofor je aniont<br>Vodorozpustná sůl |  <p>Egacidová čern 10B , C.I. Acid Black<br/>C.I. 20470</p> |
| Typ vazby s vláknem - <b>iontová vazba</b> (elektrostatická interakce)             |   |

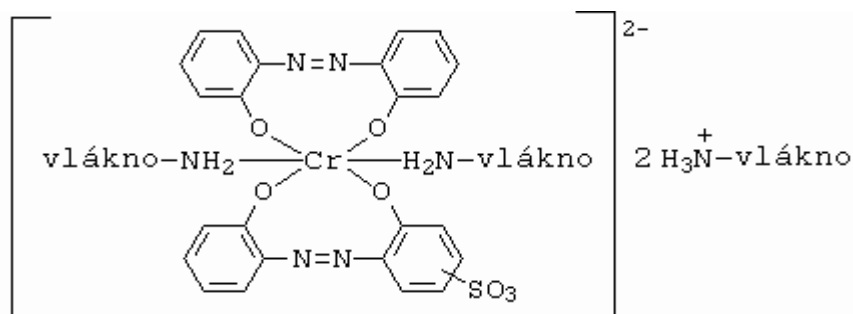
|  |   |
|--|---|
| <p>HOOC--NH<sub>3</sub><sup>+</sup> <sup>-</sup>O<sub>3</sub>S-chromofor</p> <p>polyamidické vlákno</p>   | <p>barvivo</p>  |
| <p><b>Kationická</b> {bázická}</p> <p>Basic Dyes</p> <p>Chromofor je kationt</p> <p>Vodorozpustná sůl</p>  | <p></p> <p>Astramalachitgrün B, Basic Green 1</p> <p>C.I. 42040</p> |
| <p>Typ vazby s vláknem - <b>iontová vazba</b> (elektrostatická interakce)</p> <p>H<sub>2</sub>N--COO<sup>-</sup> + <math>\begin{matrix}   \\ -N- \\   \end{matrix}</math>-chromofor</p> <p>polyamidické vlákno</p> <p>barvivo</p> |   |

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Přímá</b></p> <p>Direct Dyes</p> <p>Vodorozpustná sůl</p> | <p></p> <p>Saturnová čern L, Direct Black 51</p> <p>C.I. 27720</p> |
|---|--|

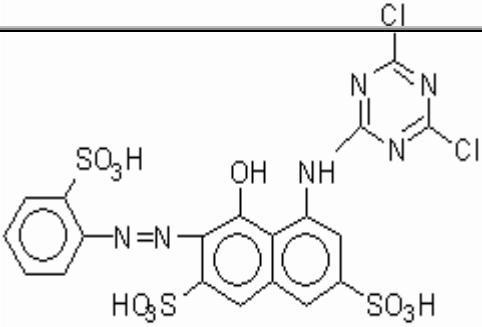
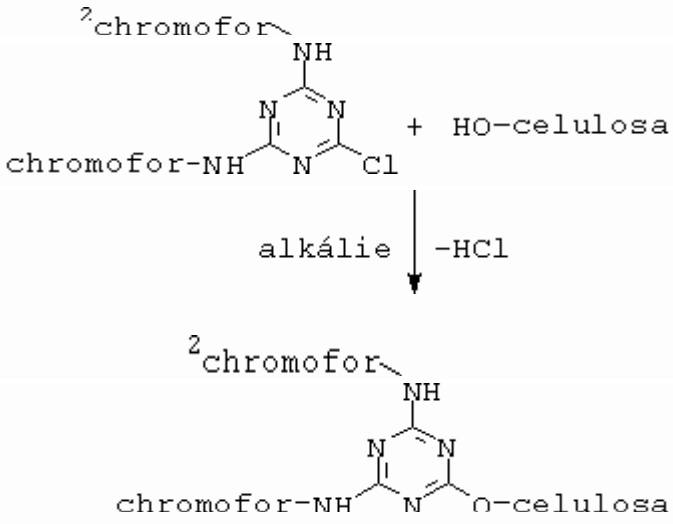
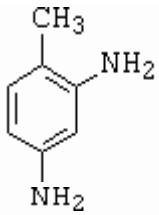
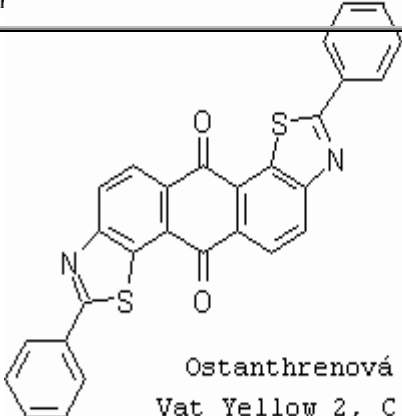
|  |  |
|--|--|
| <p>Typ vazby s vláknem - <b>vodíková vazba</b></p> <p>celulosa-O-H...</p> |  |
|--|--|

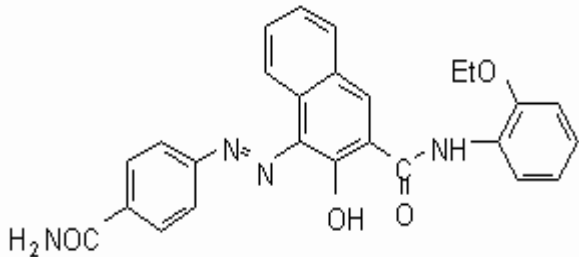
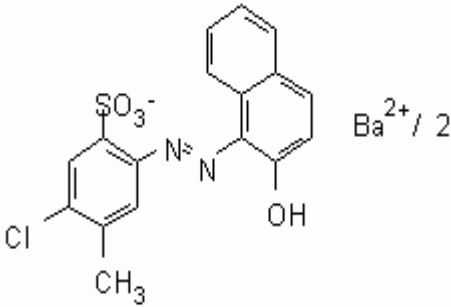
|  |   |
|--|---|
| <p><b>Disperzní</b><br/>Disperse Dyes</p>  |  <p>Cellitonscharlach B, Disperse Red 1<br/>C.I. 11110</p>  |
| <p><b>Indigo</b><br/>Leukoforma je<br/>vodorozpustná,<br/>vlastní barvivo<br/>nerozpustné</p>                              |  <p>C.I. Vat Blue 1, Natural Blue 1<br/>C.I. 73000, 75780</p>   |
| <p><b>Vyvíjená na vlákne</b><br/>Azoic Dyes<br/>Kopulací na vlákne<br/>složky poskytnou<br/>nerozpustné<br/>azobarvivo</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="655 801 815 987">  <p>Azoic Diazo<br/>Component 1<br/>C.I. 37135</p> </div> <div data-bbox="965 846 1326 972">  <p>Azoic Coupling<br/>Component 2<br/>C.I. 37505</p> </div> </div> |
| <p><b>Mořidlová</b><br/>Mordant Dyes<br/>Chromací na vlákne<br/>poskytnou komplex<br/>barvivo-kov-vlákno</p>               |  <p>Alizarinová chromová čern PT Supra<br/>Mordant Black 11, C.I. 14645</p>   |

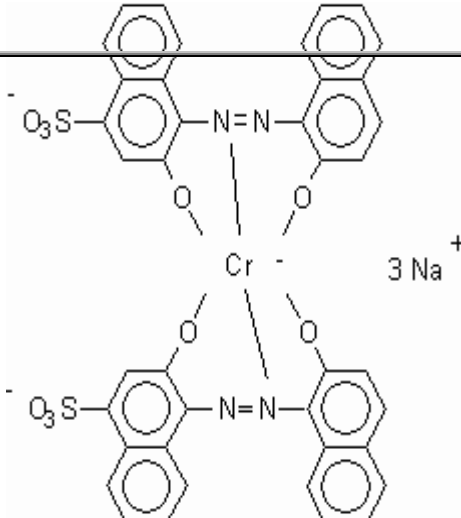
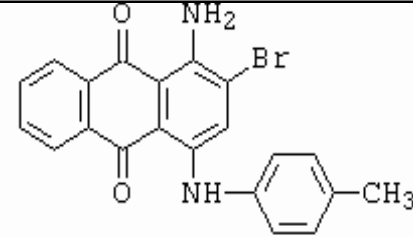
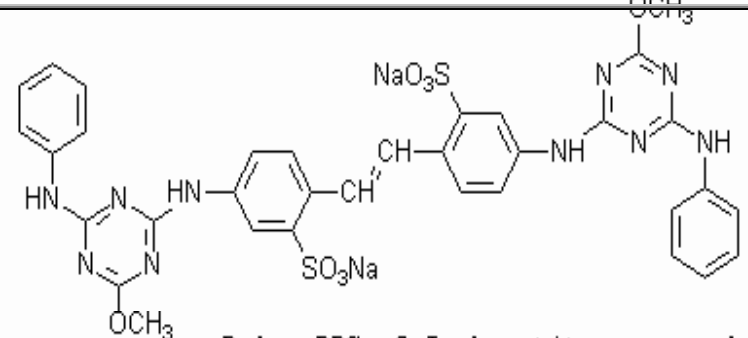
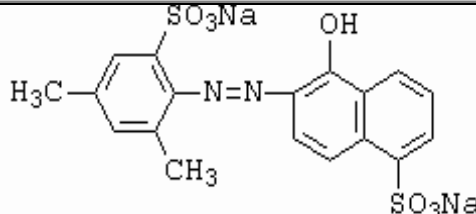
Typ vazby s vláknem - **kovokomplexní vazba + vazba iontová**

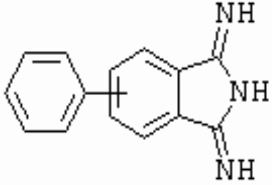
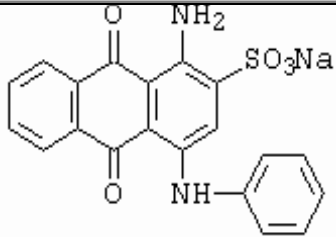
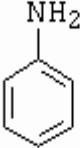


Obdobně mohou jako ligandy do komplexu vstupovat COO<sup>-</sup> skupiny vlákna

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Reaktivní</b></p> <p>Reactive Dyes</p> <p>Vodorozpustné, reaguje s nukleofilními skupinami vlákna</p>   |  <p>Procion Red MX-2B, Reactive Red 1<br/>C.I. 18158</p>   |
| <p>Typ vazby s vláknem - <b>kovalentní vazba</b> (příklad vzniku etheru)</p>  |  |
| <p><b>Sírná</b></p> <p>Sulphur dyes</p> <p>Leukoforma</p> <p>je vodorozpustná, vlastní barvivo nerozpustné</p>  |  <p>Tavením 1 dílu diaminu s 2-4 díly síry, 190 - 250°C, 15-24 hod.</p> <p>Sulphur Orange 2. C.I. 53050</p> |
| <p><b>Kypová {bez indiga}</b></p> <p>Vat dyes</p> <p>Leukoforma</p> <p>je vodorozpustná, vlastní barvivo nerozpustné</p>  |  <p>Ostanthrenová žluť GC<br/>Vat Yellow 2, C.I. 67300</p>   |

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <p><b>Pigmenty</b><br/>Pigments</p> | <p>Molekula postrádá solubilizační skupiny (COOH, SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> ...)</p> <div style="text-align: center;">  <p>C.I. Pigment Red 170</p> </div> <p>Vytvořením nerozpustné sole (laku) od COOH a zvláště pak SO<sub>3</sub>H skupiny srážení mrazem</p> <div style="text-align: center;">  <p>Pigment Red 53:1 , C.I. 15585:1</p> </div> |
|-------------------------------------|---|

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Metalokomplexní</b><br/><b>podskupina barviv</b><br/><b><u>kyselých</u></b><br/>Premetalised<br/>Barvením se ustaví stejný<br/>typ komplexu jako u<br/>barviv mořidlových</p>                             |  <p>Rylanová modř TR<br/>Acid Blue 193. C.I. 15707</p>                         |
| <p><b>Rozpustná v</b><br/><b>organických</b><br/><b>rozpouštědlech a tucích</b><br/>Solvent Dyes</p>  |  <p>Solvent Blue 12<br/>C.I. 62100</p>  |
| <p><b>Opticky zjasňující</b><br/><b>prostředky (OZP)</b><br/>Optical Brighteners<br/>Vodorozpustná sůl<br/>(vhodný pro aplikace v<br/>textilním a papírenském<br/>průmyslu a pro výrobu<br/>pracích prášků)</p> |  <p>Rylux PRS, C.I. konstituace neuvedena<br/>Fluorescent Brightener 134</p> |
| <p><b>Potravinářská barviva</b><br/>Food</p>  |  <p>Food Red 2<br/>C.I. 14815</p>  |

|  |   |
|--|---|
| <p><b>Ftalogenová</b></p> <p>Ingrain</p> <p>Poskytne na vlákně nerozpustný derivát ftalocyaninu mědi</p> |  <p>Ingrain Green 3<br/>C.I. 74280</p>                                |
| <p><b>Barviva na kožešiny</b></p> <p>Leather</p> <p><u>podskupina</u></p> <p><u>kyselých barviv</u></p>  |  <p>Leather Blue 25<br/>C.I. 62055</p>                                |
| <p><b>Oxidační báze</b></p> <p>Oxidation Bases</p> <p>Oxidací poskytnou nerozpustná barviva</p>          |  <p>oxidace → Anilin Black</p> <p>Oxidation Base 1<br/>C.I. 76000</p> |

## 1.8 Textilní vlákna

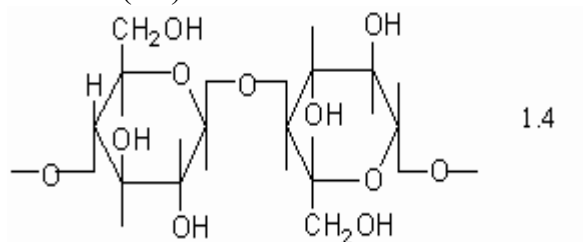
Předpokladem pro to, aby se látka stala barvivem, je její schopnost vázat se na vlákno. Proto je chemická a fyzikální struktura vlákna při barvicím procesu stejně důležitá jako konstituce barviva. Vlákny, jejich barvením a stálostními testy se zabývá předmět „**Koloristika**“ a všechny potřebné informace se dozví čtenář v barvířských příručkách<sup>2</sup>. My se budeme vlákny zabývat jenom velmi krátce, tak aby student pochopil interakci mezi vláknem a barvivem a byl schopen navrhovat barviva nová.

Každé textilní vlákno se skládá z řetězových, určitým způsobem uspořádaných makromolekul. V některých oblastech je toto uspořádání zvláště pravidelné a husté (tzv. krystalinity nebo micely) Micely někdy tvoří paralelně spojené útvary, které se nazývají mikrofibrily. Vedle těchto oblastí jsou ve vlákně i amorfní oblasti, kde jsou molekulové řetězce neuspořádané. Čím více je krystalinických oblastí ve vlákně a čím více jich je orientováno ve směru vlákna, tím je vlákno pevnější. Zatímco u přírodních vláken nelze tento poměr měnit, v syntetických vláknech je možno jejich poměr zvětšovat vhodnou orientací vlákna. Podíl krystalinických a amorfních oblastí je velmi důležitý při barvení, protože příliš kompaktní uspořádání krystalinických oblastí neumožní proniknutí barviva, kdy barvivo je schopné proniknout pouze do amorfních částí.

Vlákna se od sebe liší svým chováním ve vodě. Zatím platí, že přírodní vlákna jsou hydrofilní (nasávají velké množství vody), tím zvětšují svůj objem a tak se vzdalují krystalinická a amorfní centra, což umožňuje snadnější barvení. Syntetická vlákna jsou hydrofobní, takže jejich barvení z vody je o něco obtížnější.



Nejvýznačnějším rostlinným vláknem je **bavlna**, což je v podstatě celuloza se základní stavební celobinosovou jednotkou (1.4).



Další celulosová vlákna jsou: juta, konopí, len, ramie, sisal, atd. Do skupiny celulosových vláken patří i vlákna z regenerované celulosy (vosková vlákna), která mají podobné koloristické vlastnosti jako vlákna přírodní. Vlákna z derivátů celulosy,

---

<sup>2</sup> Příručka pro textilní barvíře a tiskaře, Sdružení pro odbyt dehtových barviv,

Praha, 1976.

například esteru, jsou vlákna acetátová, která jsou ve srovnání s přírodními vlákny silně hydrofobní. Do této třídy patří i vlákna dřevné celulosy, která slouží k výrobě papíru a která jsou barvitelná podobně jako bavlna.

Barvení textilních celulosových vláken se provádí dvěma způsoby.

#### **A/ Klocovací postup**

Textilní materiál (tkanina nebo pletenina) je smočen průchodem barvicí lázně obsahující buď vodorozpustné barvivo nebo disperzi barviva. Přebytečná lázeň je následně odmačknuta mezi dvěma válci a následuje fixace barviva, které zůstává na povrchu vláken. Způsob fixace závisí na typu barviva - paření, horkovzdušně, odležením event. v kombinaci s klocováním další chemikálií.

#### **B/ Vytahovací postup**

Barvený textilní materiál (v různé formě zpracování - stříž, přást, tkanina atd.) je zpracováván ve vodném roztoku barviva většinou za zvýšené teploty (do 100°C).

V procesu barvení je možno rozlišit dva kroky.

**1.** Přechod barviva do takové blízkosti makromolekul vlákna, aby se začaly uplatňovat přitažlivé síly krátkého dosahu mezi molekulami barviva a barveným vláknem - především vazby vodíkovými můstky a vazba na základě van der Waalových sil. Celulosová vlákna ve vodných barvicích lázních vykazují záporný povrchový potenciál, který lze prokázat stanovením záporné hodnoty dzeta potenciálu vlákna. Také používaná barviva jsou aniontového charakteru, nesou také více nebo méně výrazný záporný náboj. Přídavkem silného elektrolytu do barvicí lázně je komprimována elektrická dvojvrstva celulosového vlákna, čímž poklesne záporná hodnota jeho dzeta potenciálu. Současně vlivem přídavku elektrolytu se sníží disociace molekul barviva a dojde k asociaci těchto molekul na vyšší asociáty. Souhrn popsanych jevů vede k převaze přitažlivých sil nad odpudivými mezi barvivem a vláknem - molekuly barviva se sorbují na povrchu vlákna a v důsledku koncentračního spádu molekuly barviva difundují při dostatečně vysoké teplotě do vláken.

2. Současně (nebo v následném kroku) se vytvoří vazebné interakce mezi vláknem a barvivem. Uplatňují se následující typy vazebných interakcí (v některých případech i současně).

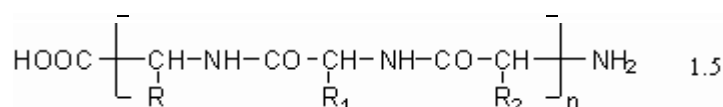
a) Poměrně slabé vazby vodíkovými můstky a vazby na základě van der Waalsových sil. Takto jsou vázána např. přímá barviva event. hydrolysovaný podíl reaktivních barviv.

b) Mezi barvivem a vláknem se vytvoří kovalentní vazba - barviva reaktivní.

c) Původně vodorozpustné barvivo (nebo jeho prekurzory) v mezi- molekulových prostorech vlákna vytvoří ve vodě nerozpustnou formu (pigment) a tak jsou na vlákně dostatečně pevně fixována. Vzhledem ke své nerozpustnosti ve vodě nemohou při dalších modrých procesech (praní) difundovat z vlákna do okolní lázně. Jedná se o barviva sirná, kypová, indigosoly, nerozpustná azová atd.

Pro uplatnění vazebných interakcí je nutné, aby molekula barviva měla vhodný tvar s ohledem na lineární charakter makromolekuly celulosy. Vhodná jsou proto lineární polyazobarviva, nebo větší planární molekuly některých kypových barviv.

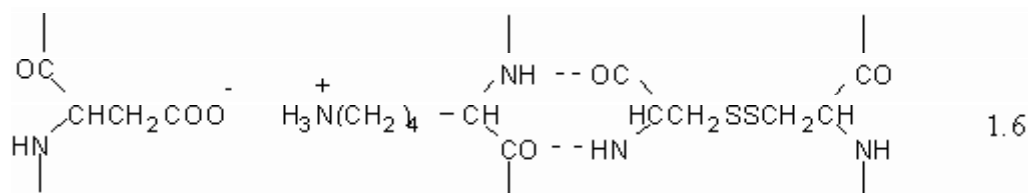
**Vlna a hedvábí** představují nejdůležitější živočišná vlákna. Jejich podstatu tvoří polyamidický řetězec (1.5).



Koncové karboxylové a aminoskupiny umožňují barvit vlnu a hedvábí jak kyselými tak i bázičnými barvivy.

Vlněné vlákno má velmi komplikovanou strukturu. Morfologicky se skládá ze tří vrstev - pokožky, kůry a dřene, která však chybí u jemných druhů vlny. Pokožka (kutikula) je průsvitná 2-3 μ m tlustá vrstvička skládající se z nepravidelných šupinek. Kůra (kortex), která tvoří hlavní podíl vlákna se skládá z vřetenovitých buněk dlouhých cca. 100 μ m a to dvojího druhu tzv. ortokortexu a parakortexu. Ortokortex a parakortex se liší v tom, že barvivo mnohem snadněji penetruje ortokortexem než parakortexem. Poměr ortokortexu a parakortexu závisí na původu vlákna.

Chemicky je podstatou vlákna keratin, bílkovina molekulové váhy asi 68 000, jejíž polypeptidické řetězce jsou přibližně rovnoběžně s hlavní osou vlákna. Přestože struktura vlny je takto komplikovaná, lze chemickou strukturu generalizovat vzorcem 1.6.



Výčet nukleofilních skupin ve vlně je shrnutý v následující tabulce 1-8.

**Tabulka 1-8.** Nukleofilní skupiny ve vlně

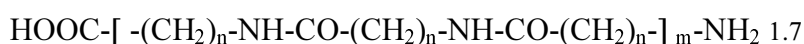
| Zbytek aminokyseliny | Nukleofilní skupina |
|----------------------|---------------------|
|----------------------|---------------------|

|                 |                                      |
|-----------------|--------------------------------------|
| lysin           | alifatická amino (-NH <sub>2</sub> ) |
| cystein         | -thiol (-SH)                         |
| histidin        | imidazol-imin (-NH-)                 |
| threonin        | sek. alifatický hydroxyl (-OH)       |
| serin           | prim. alifatický hydroxyl (-OH)      |
| tyrosin         | fenolický hydroxyl (-OH)             |
| methionin       | merkptoether (-S-)                   |
| N-koncová amino | alifatická amino (NH <sub>2</sub> )  |

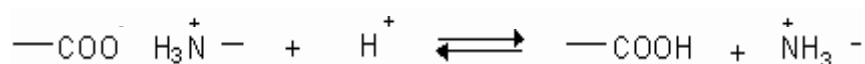
Vazba -S-S- velice snadno podléhá alkalické hydrolyze, a za vyšších teplot a pH i vazba peptidická. Proto nelze vlnu barvit v prostředí alkalickém, ani silně kyselém, nýbrž barví se v prostředí mírně kyselém (pH=2-6) až neutrálním, za vyšších teplot (90-100°C), aby došlo k otevření vlákna nezbytného pro difuzi barviva.

Proteinová vlákna obsahují amoniové skupiny (vlna obsahuje asi 850 mmol/kg, hedvábí cca. 250 mmol/kg) s příslušným ekvivalentním množstvím karboxylových skupin v isoelektrickém bodě.

**Syntetické polyamidy** obecného vzorce 1.7 pravděpodobně také ve vodě existují jako zwitteriony, kdy koncentrace koncových aminoskupin je 30-50 mmol/kg.



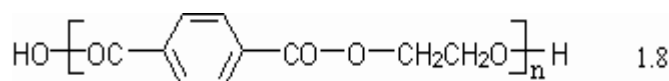
V barvicí lázni ať už vlny nebo syntetického polyamidu je určitá frakce amino skupin protonizována (v soulase s pH). Působením kyselin se přeruší vnitřní iontové vazby (obrázek 1-2) a tím dojde k adsorpci aniontů (tzv. protiontů) na vlákno, aby zůstal zachován neutrální elektrický náboj.



**Obrázek 1-2.** Protonizace polyamidického vlákna

Tyto anionty jsou Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, atd.. Barvicí proces proteinového vlákna je potom iontová výměna, kdy anionty barviva nahrazují protionty, protože mají větší afinitu k vláknu. Na základě těchto silných elektrostatických interakcí dojde u všech tříd vlnařských barviv k přiblížení molekuly barviva a vlákna a uplatnění dalších vazebných interakcí. Jedná se o vazby vodíkovými můstky a slabé interakce na základě van der Waalsových sil. U barviv mořidlových a kovokomplexních se navíc uplatní vazby koordinační, u barviv reaktivních pak vazby kovalentní.

**Polyesterová vlákna** např. vzorce 1.8 vznikají polykondenzací kyseliny tereftalové s dialkoholy.

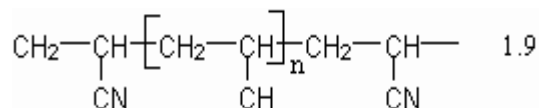


Jedná se o vlákna hydrofobní, zcela pravidelné struktury, která se barví disperzními barvivy. Disperzní barvivo je ve vodě nerozpustné a proto se tato vlákna barví z velmi jemné disperze. Tvrzení, že barvivo je ve vodě nerozpustné není přesné, protože disperzní barvivo musí mít částečnou (i když malou) rozpustnost ve vodě, která se zvýší teplotou barvení (100-130°C). Toto rozpouštěné barvivo vytvoří na povrchu vlákna vrstvičku, ze které proti směru koncentračního

gradientu proniká difuzí do vlákna. Difuze je dostatečně rychlá při teplotách o 30-40°C vyšších, než je teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) polymeru. U polyesteru je  $T_g = 80-90^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek, t.j. u polyesteru kolem 120-130°C jsou pohyby segmentů makromolekul natolik velké, že vznikají volné prostory mezi těmito segmenty, do kterých může barvivo pronikat v monomolekulární nebo slabě asociované formě. Při poklesu teploty se pohyby segmentů sníží a molekuly barviva zůstávají v polymeru uzavřeny (tuhý roztok barviva v polymeru).

Vznik povrchové vrstvičky barviva na vláknech usnadňují tzv. přenašeče, které způsobí, že koncentrace barviva v tomto povrchovém filmu je vyšší a tím je rychlejší difuze do vlákna.

**Polyakrylonitrilová vlákna** obecného vzorce 1.9 vznikají polymerací akrylonitrilu.

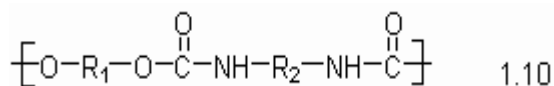


Jedná se o vlákna, která mají velkou afinitu k bázičným barvivům. Tato vlákna mají mimořádné stálosti, ale nevýhodou je, že tvoří smotky na tkanině a vznik silného elektrostatického náboje. Pro odstranění těchto jevů se proto připravují analoga a to kopolymerací s vinylacetátem či vinylpyridinem.

Tato vlákna se barví nejen barvivy bázičnými, ale i disperzními, případně anionaktivními barvivy cuproiontovou metodou, kypovými barvivy a indigosoly a nakonec i ve hmotě pigmenty.

**Polyolefinová vlákna** jsou nejčastěji polyethylen a polypropylen. Díky vysoké hydrofobnosti vlákna je povrchové barvení velmi obtížné a proto se nejčastěji barví ve hmotě (pigmenty).

**Polyuretanová vlákna** obecného vzorce 1.10 vznikají polykondenzací diisokyanátů s glykoly a jedná se o tzv. elastomery.



Vyrábí se několik typů elastomerů nejrůznější konstituce, neznámější jsou Lycra a Vyrene. S variabilitou konstituce souvisí i rozdílné vlastnosti a tím i vlastnosti koloristické. Tato vlákna se barví barvivy disperzními, kyselými, 1:2 kovokomplexními, alizarinovými chromovými a reaktivními (má koncové nukleofilní OH skupiny).

**Acetátová vlákna** jsou z acetylované celulosy, to je acetát a triacetát. Získá se esterifikací (acetylací) základní celulosové jednotky, přičemž stupeň acetylce určuje vlastnosti výsledného vlákna. Esterifikací všech hydroxylových skupin se získá triacetátové vlákno ( $-\text{OH} \rightarrow -\text{O}-\text{COCH}_3$ ).

Acetátové vlákno má hydrofobní charakter a barví se barvivy disperzními, disperzními diazotovatelnými (pro hlubší odstíny), bázičnými, kyselými a nebo ve hmotě pigmenty.

### 1.9 Fixace barviv na vlákno

Barvivo se k vláknu váže různými způsoby:

- pomocí fixujících látek;
- dále rozptýlením barviva v surovině před předením (barvení syntetických vláken ve hmotě) ;

- tvorbou barviv přímo na vlákne;
- převedením barviva z roztoku na vlákno, kde se barviva mohou fixovat všemi druhy vazebných interakcí : Van der Waalsovy síly, H-můstky, iontová vazba, koordinační vazba, kovalentní vazba (seřazeno podle stoupající síly vazby).

Barvení pomocí fixujících látek patří k nejstarším barvicím postupům. Barvivo (lépe řečeno pigment) se přilepí na vlákno. Dnes se jako fixující činidlo používají syntetické, teplem vytvrzované pryskyřice. Výhodou tohoto postupu využívaného především v tisku je možnost používat barviv s libovolnou afinitou k vláknu. Rovněž mokré stálosti jsou vynikající. Naopak menší jsou stálosti v otěru.

Dalším pigmentovým barvením je barvení ve hmotě. Jemně umletý pigment se rozmíchá do suroviny před spřádáním. Pigmenty a jejich vlastnostmi se zabývá příslušná kapitola těchto skript.

Další způsoby fixace na vlákno budou probrány vždy u příslušných tříd barviv.

### **1.10 Stálosti barviv a jejich hodnocení**

Technický a praktický význam mají pouze ta barviva, která poskytují vybarvení dostatečně stálá vůči různým fyzikálně-chemickým vlivům okolí.

Stálosti je možno rozdělit na:

- technologické, kdy vybarevení je vystavováno vlivu různých parametrů v průběhu dalšího zpracování obarvené textilie při výrobě. Patří sem např. stálobarevnost v krabování - tzv. potting, paření, bělení, plizování, valchování, vyvářka, vulkanizace, atd.;

- spotřebitelské, kde hodnocení je prováděno za podmínek, které imitují vlivy, kterým je vybarvení vystaveno při běžném používání konečným spotřebitelem vybarvené textilie. Sem patří především stálobarevnost v praní, na světle, v chemickém čištění, potu, žehlení, chlorované plovárenské vodě, při potřísnění vodou atd.

Stálost vybarvení se hodnotí podle přesně definovaných norem - v ČR podle norem ČN, které odpovídají příslušným ISO (international Organisation for Standardization) normám, které vypracoval v Technickém výboru ISO/TC 38 - „Textilie“ technický podvýbor SC-1, který zpracovává normy pro hodnocení stálobarevnosti a objektivní měření barvenosti.

Podmínky zkoušek jsou voleny tak, aby co nejlépe odpovídaly obvyklému zpracování ve výrobě a podmínkám obvyklého používání. Po provedení zkoušky se hodnotí u vzorku změna sytosti, odstínu a brilance vybarvení ve srovnání se vzorkem před zkouškou. Změna sytosti se hodnotí pomocí 5-ti členné šedé stupnice pro změnu odstínu definované rovněž normou, kde stupeň 5 se přiřadí vzorku, který zůstává beze změny (maximální stálost), a směrem ke stupni 1 (nejmenší stálost) se zvyšuje barevná diference mezi původním vzorkem a vzorkem podrobeným zkoušce. Změna odstínu se hodnotí verbálně (např. červenější - R), brilance rovněž (např. jasnější, nebo kalnější). V řadě případů, např. při hodnocení stálobarevnosti v praní, se hodnotí i zapoštění do doprovodných tkanin, které vytvářejí s hodnoceným vzorkem tzv. sdružený vzorek. Doprovodné tkaniny bývají většinou (ne vždy) dvě - jedna ze stejného materiálu jako hodnocený

vzorek (např. bavlna), složení druhé tkaniny je dáno normou. Kvalita doprovodných tkanin je rovněž normována a jsou dodávány specializovaným výrobcem. Zapouštění do doprovodných nebarvených tkanin je hodnoceno pomocí 5-ti členné šedé stupnice pro zapouštění, stupeň 5 - nezapouští, stupeň 1 - maximální zapouštění. Šedé stupnice jsou používány i pro hodnocení světlostalosti při určování změn při expozici. Samotná stálobarevnost na světle je však vyjadřována pomocí osmičlenné modré stupnice.

Hodnoty všech stálobarevností jsou tedy vyjadřovány stupni 5 až 1, vyjma stálobarevnosti na světle a v povětrnosti, kde jsou stupně 8 (maximální stálobarevnost) až 1 (minimální světlostalost). Normy pro hodnocení stálobarevností jsou prostřednictvím ISO stále rozšiřovány a zpřesňovány dle nejnovějších poznatků a potřeb výroby a obchodu s barvivy.

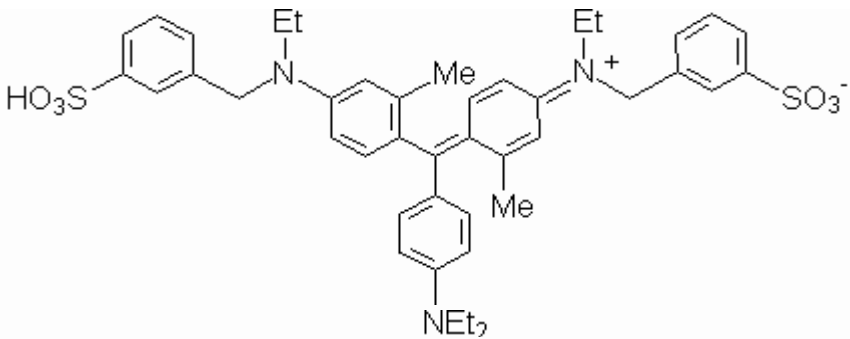
Tak např. stálobarevnost na bavlněné tkanině v praní při 95 °C kypového barviva Ostanthrenová modř BOA (C.I. Vat Blue 20) při sytosti 1/1 pomocného typu je vyjádřena následovně: 4/5, 5. To znamená, že změna sytosti vzorku po zkoušce odpovídá stupni 4 šedé stupnice pro změnu odstínu. Zapouštění do bavlněné doprovodné tkaniny (druhá číslice) odpovídá stupni 5 a zapouštění do vlněné doprovodné tkaniny rovněž stupni 5 (třetí číslice) šedé stupnice pro zapouštění.

*(Princip hodnocení stálobarevnosti v praní: sdružený vzorek je namáčen v lázni 4 g/l definovaného detergentu při teplotě 40, 60, 70, nebo 95 °C. Teplota prací lázně je volena podle charakteru textilního vlákna a třídy barviva. Doba zpracování 30 minut, pH = 10,5. Možno přidat perboritan sodný (dle požadavků). Po provedené zkoušce a usušení vzorků je hodnocena změna vybarvení exponovaného vzorku a zapouštění do doprovodných tkanin.*

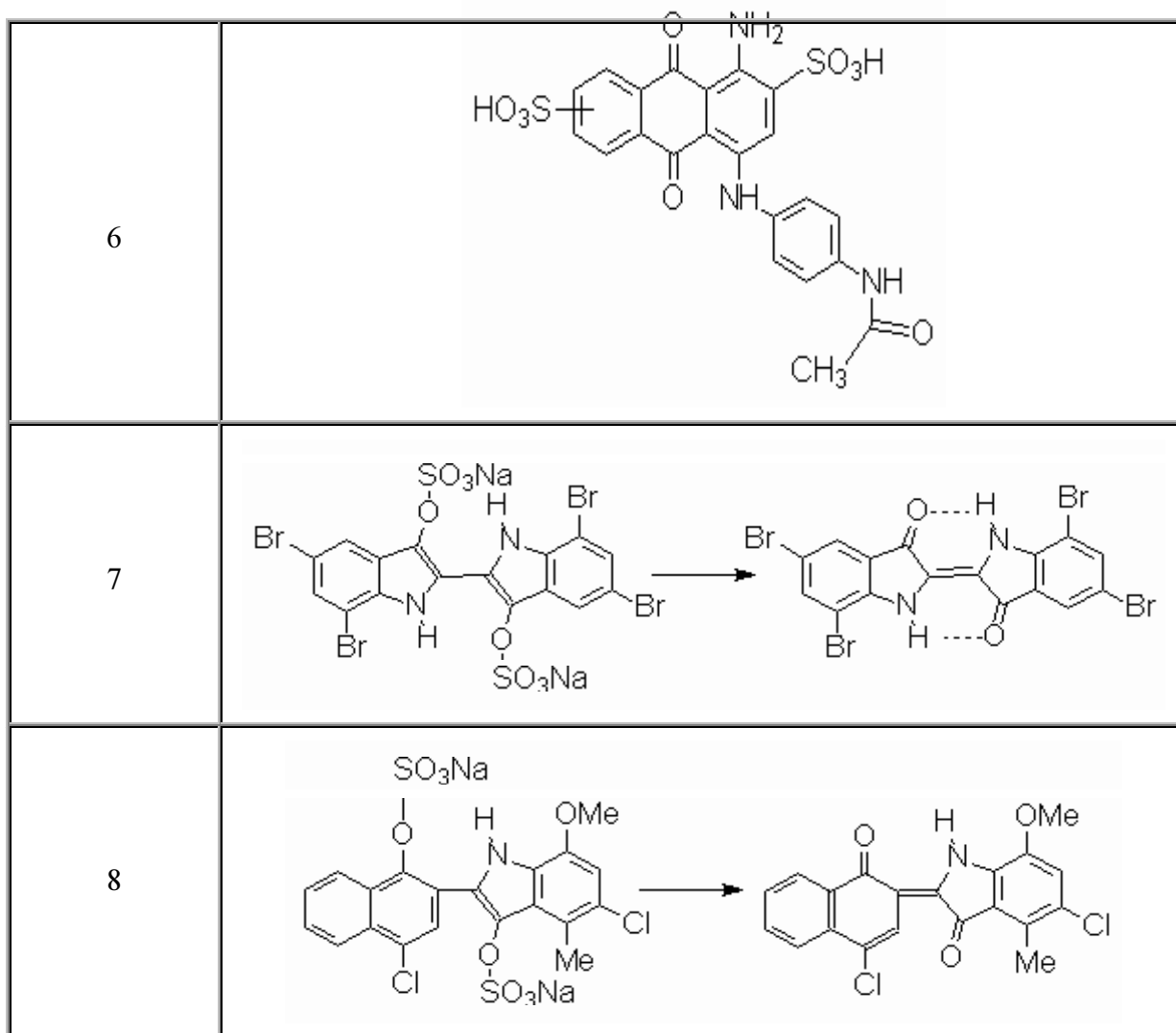
**ISO test na světlostalost barviv** spočívá v tom, že barvivem vybarvený substrát je dlouhodobě ozařován xenonovou lampou, která emituje záření svým spektrálním složením hodně podobné záření slunečnímu, ale podstatně silnějším co do intenzity záření. Vzorek je ozařován současně s tzv. modrou stupnicí, což je **vlna vybarvená souborem osmi modří**. Stupnice je tudíž od hodnoty 1 (nejnižší světlostalost) do hodnoty 8 (nejvyšší světlostalost). Tato stupnice, nebo-li vybarvení je uděláno tak, že každé barvivo ve stupnici se rozkládá dvakrát pomaleji než barvivo předchozí. Vyjimkou je stupeň 6, jehož příslušné barvivo vybledá 4x rychleji než standard 7. To znamená, že standard 8 vybledá 250x pomaleji než standard 1.

Barviva použitá jako standardy pro modrou stupnici jsou v tabulce 1-9.

**Tabulka 1-9.** Standardy pro stanovení světlostalosti barviva (modře)

| Světlostalost | Struktura standardu  |
|---------------|--|
| 1             |  |

|   |  |
|---|--|
| 2 |  |
| 3 |  |
| 4 |  |
| 5 |  |



Následující tabulka 1-10 udává přehled norem přesně popisujících (podmínky, přístroje) jak provádět testy stálostí barviv.

**Tabulka 1-10.** Normy pro testování stálostí barviv

| Norma ČSN               | Norma ISO          | TEST                         |
|-------------------------|--------------------|------------------------------|
| 80 0132 (denní světlo.) | 105-B01            | stálost na světle a          |
| 80 0150 (xenotest)      | 105-B02            | v povětrnosti                |
| 80 0146                 | 105-C01 až 105-C05 | stálost v praní              |
| 80 0166 (chem. čištění) | 105-D01            | stálost v org. rozpoštědlech |
| 80 0152 (org. rozp.)    | 105-D02            |                              |
| 80 0143 (voda)          | 105 E01            | stálost ve vodě, v potu,     |



|                           |                  |                                 |
|---------------------------|------------------|---------------------------------|
| 80 0165 (pot)             | 105 E04          | v mořské vodě                   |
| 80 0144 (mořská voda)     | 105 E02          |                                 |
| 90 0139                   | 105 X12          | stálost v otěru                 |
| 80 0140                   | 105 X06          | stálost v alkalické vyvářce     |
| 80 0127                   | 105 N01          | stálost při bělení              |
| 80 0156 (alkalické)       | 105 E12          | stálost při valchování          |
| 80 0157, 80 0158 (kyselé) | 105 E14, 105 E13 |                                 |
| 80 0173 (oxidy dusíku)    | 105 G01          | stálost vůči atmosf. nečistotám |
| není                      | 105 G02 (kouř)   |                                 |
| není                      | 105 G03 (ozon)   |                                 |