



Επιστήμη Υλικών II (Θ)

Ενότητα 6 : Οργανικές χρωστικές και βαφές

Σταμάτης Μπογιατζής, επίκουρος καθηγητής
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Το χρώμα

- Το χρώμα έπαιξε σημαντικό ρόλο στις ανθρώπινες κοινωνίες από τα προϊστορικά χρόνια.

Κόκκινη ώχρα (σπηλαιογραφία,
Αлтаμίρα της Ισπανίας)



"AltamiraBison", by Ramessos
available under Public Domain

Ποια χρώματα άρχισαν να χρησιμοποιούνται στην προϊστορία;

Αρχαία Αίγυπτος: το κεφάλι της Νεφερτίτης

Μπλε: κονιοποιημένο Αιγυπτιακό μπλε.

Χρώμα δέρματος: κιμωλία (CaCO_3 , ανθρακικό ασβέστιο) και ώχρα.

Κίτρινο: As_2S_3 (κίτρινο του αρσενικού, orpiment).

Πράσινο: κονιοποιημένο Αιγυπτιακό μπλε, οξείδια χαλκού και σιδήρου.

Μαύρο: άνθρακας (συνδετικό μέσο: κερί).

Λευκό: κιμωλία (CaCO_3).



“Nefertiti berlin”, by Zserghei
available under Public Domain 2

Ανόργανες χρωστικές στην προϊστορία και την αρχαιότητα

Λευκό [κιμωλία, bone white].

Μαύρο [ivory black, lamp black].

Κόκκινο [ώχρα ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$), κιννάβαρι (HgS)].

Κίτρινο [orpiment As_2S_3 , κίτρινο μολύβδου $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$,
λιθάργυρος PbO].

Πράσινο [πράσινη γη, verdigris].

Μπλε [Αιγυπτιακό μπλε, αζουρίτης, μαλαχίτης].

Χρωστικές στον Μεσαίωνα

Λευκό [λευκό του μολύβδου].

Κόκκινο [μίνιο Pb_3O_4 , κιννάβαρι (HgS , vermillion)].

Κίτρινο [λιθάργυρος PbO , φύλλο χρυσού].

Πράσινο [πράσινη γη, verdigris].


Μπλε [μπλε Ultramarine].

Χρωστικές στην Αναγέννηση

Κόκκινο [λάκκες: ριζάρι (αλιζαρίνη), κοχενίλη].

Πορτοκαλί [realgar As_4S_4].

Κίτρινο [orpiment As_2S_3 (συνθετικό)].



Οργανικές
χρωστικές στη
ζωγραφική

Χρωστικές στην Αναγεννησιακή ζωγραφική

Τισιάνο: Βάκχος και
Αριάδνη (1520-1523,
National Gallery,
Λονδίνο)

Κίτρινο του αρσενικού

Μπλε ultramarine

αζουρίτης

Κιννάβαρι (vermillion)

Κόκκινη λάκκα (κοχενίλλη)



“Titian Bacchus and Ariadne”, by Oursana
available under Public Domain

Ανόργανες χρωστικές στην νεώτερη ζωγραφική

- 1704: Prussian blue (εξακυανο-σιδηρικός σίδηρος).
- 1775: Scheele's green (αρσενικώδης χαλκός).
- 1802: cobalt blue (αργιλικό κοβάλτιο).
- 1804: chrome yellow and chrome orange (χρωμικός μόλυβδος).
- 1814: emerald green (οξικός/αρσενικώδης χαλκός).
- 1819: cadmium yellow and cadmium orange (θειούχο κάδμιο).
- 1828: συνθετικό μπλε ultramarine.
- 1834: zinc white (Chinese white) (οξείδιο ψευδαργύρου).
- 1838: viridian (ένυδρο οξείδιο του χρωμίου).
- 1859: cobalt violet (φωσφορικό/αρσενικικό κοβάλτιο).
- 1860s: cerulean blue (κασσιτερικό κοβάλτιο,).
- 1861: aureolin (νιτρώδες κάλιο-κοβάλτιο).

Χρήση οργανικών χρωστικών στην αρχαιότητα

Κυριότερες κόκκινες χρωστικές

- Ριζάρι (αλιζαρίνη),
- Κοχενίλλη (κέρμης),
- Brazilwood .

Κυριότερες κίτρινες χρωστικές

- Κίτρινο της Ινδίας,
- Κρόκος (σαφράν).

Κυριότερες μπλε χρωστικές

- Ινδικό, Tekhelet,
- Πορφύρα.



“Wool skein coloured with natural dyes indigo, lac, madder and tesu by Himalayan Weavers in Mussoorie”,
by MGA73bot2 available under Public Domain

Πού χρησιμοποιούνται οι οργανικές χρωστικές;

- Βαφή υφασμάτων.
- Βαφή άλλων οργανικών υλικών (ξύλο - χαρτί).
- Βαφή τροφών.
- Τέχνη (ζωγραφική).
- Ζωγραφική δέρματος.



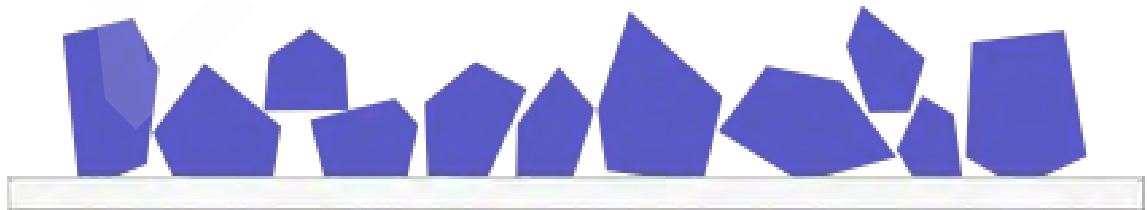
*"Naturally dyed skeins", by Madison60
available under [CC BY-SA 3.0](#)*



*"Ethiopian Tribes, Suri", available
under [CC BY-NC-SA 2.0](#)*

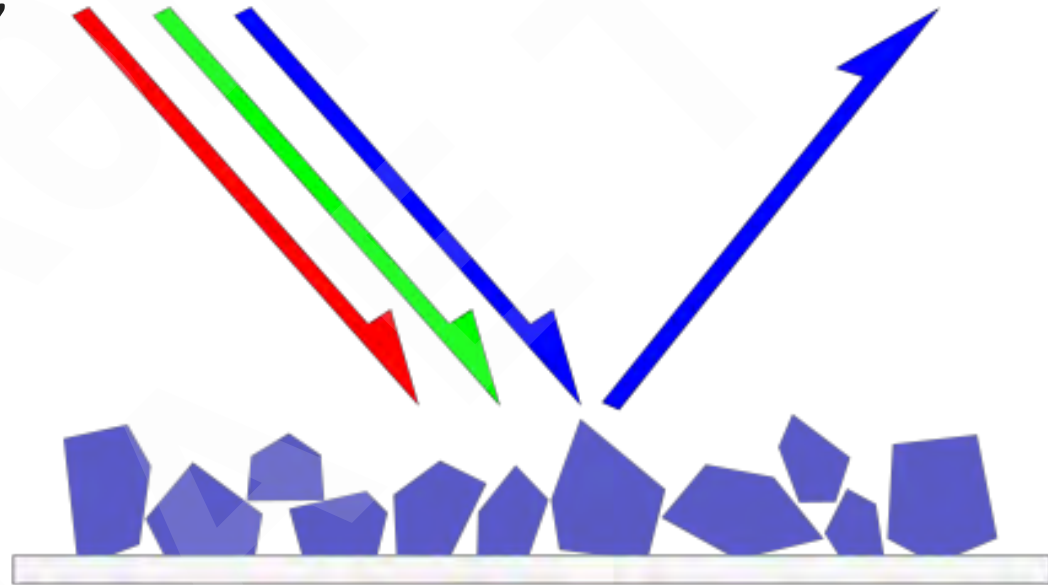
Πιγμέντα στη ζωγραφική (1 από 2)

- Με τον όρο πιγμέντα, (**pigments**) εννοούμε υλικά που «αλλάζουν» το χρώμα της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτά μέσω **ανάκλασης** ή **διέλευσης**.
- Τα *πιγμέντα* απαντώνται υπό μορφή κόκκων χρωστικής (συσσωματωμάτων μορίων ή ιόντων κρυσταλλικής δομής).
 - Στον **φυσικό κόσμο**: π.χ. στα άνθη και στο τρίχωμα, δέρμα και φτερά ζώων.
 - Στα έργα **ζωγραφικής**.
 - Σε **βιομηχανικά** αντικείμενα.
 - **Τροφές**.
 - **Καλλυντικά**.



Πιγμέντα στη ζωγραφική (2 από 2)

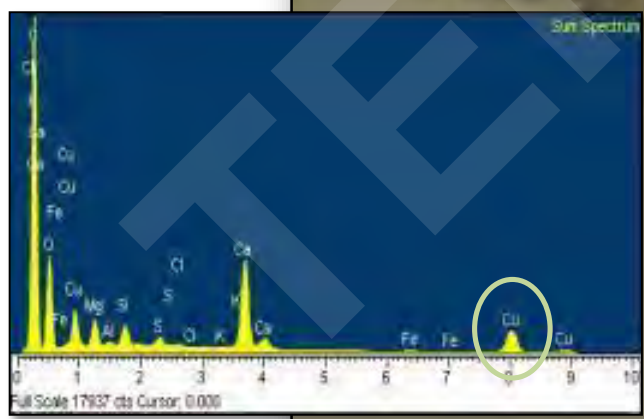
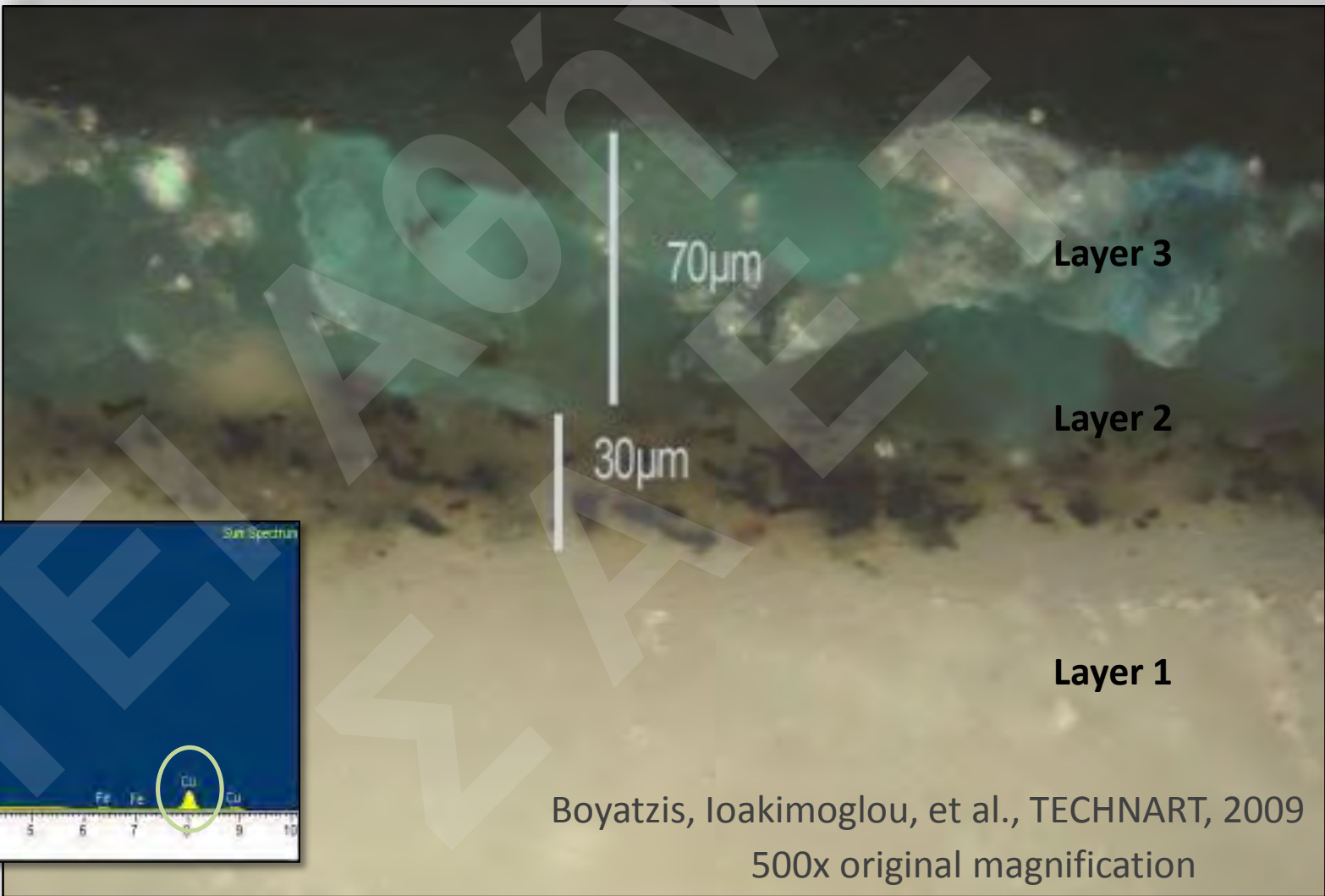
- Στην περίπτωση ανακλώμενης ακτινοβολίας, το παρατηρούμενο **χρώμα** είναι εκείνο που **δεν απορροφάται**.
- Ο δείκτης διάθλασης κάθε κόκκου ως προς τον αέρα είναι μεγαλύτερος, όσο πιο αδιαφανής είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερη **καλυπτική ικανότητα** έχει.



"Simple reflectance", by Phidaux
available under Public Domain

Χρωματικό στρώμα τοιχογραφίας (1 από 2)

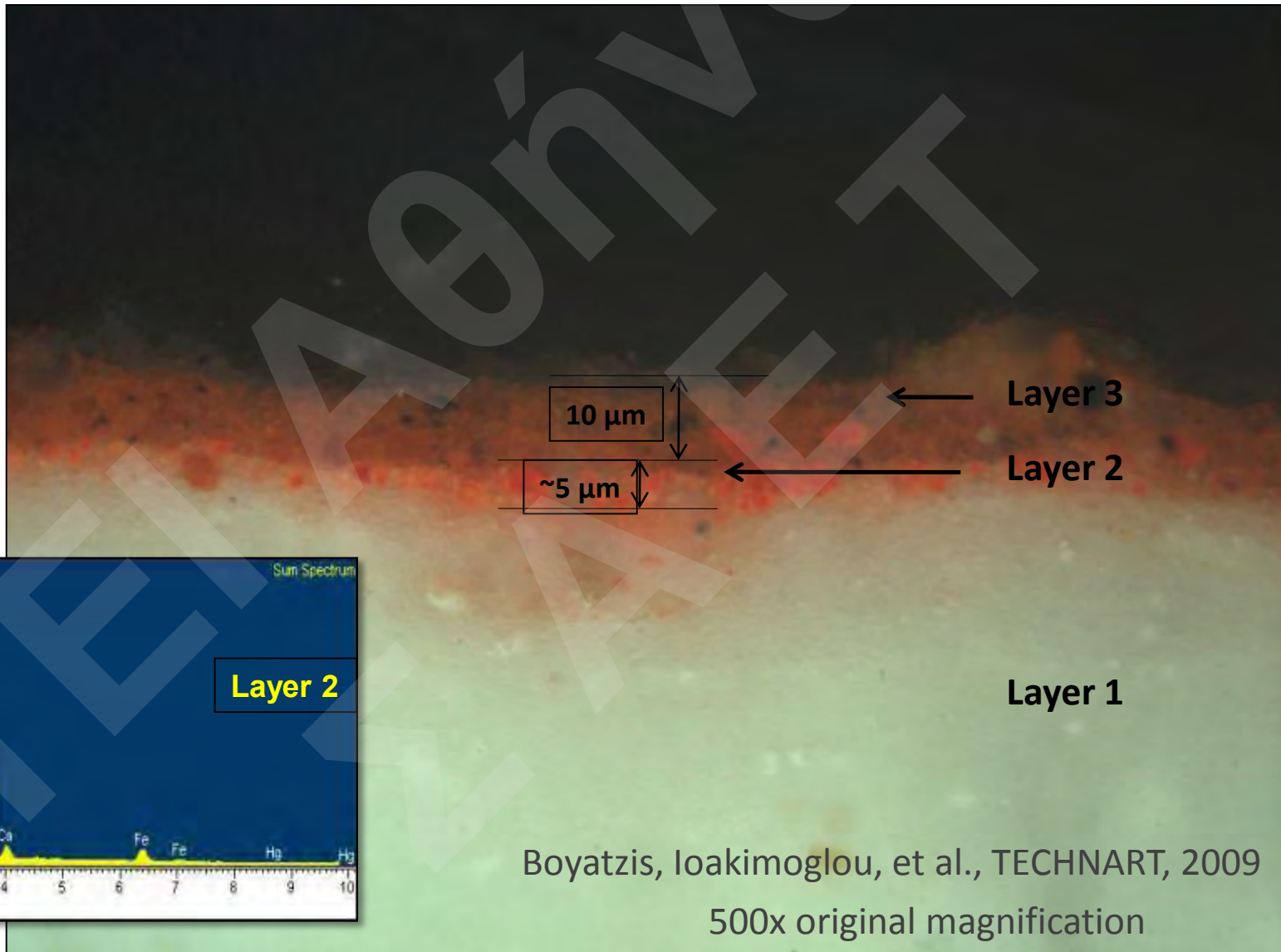
W2



Boyatzis, Ioakimoglou, et al., TECHNART, 2009
500x original magnification

Χρωματικό στρώμα τοιχογραφίας (2 από 2)

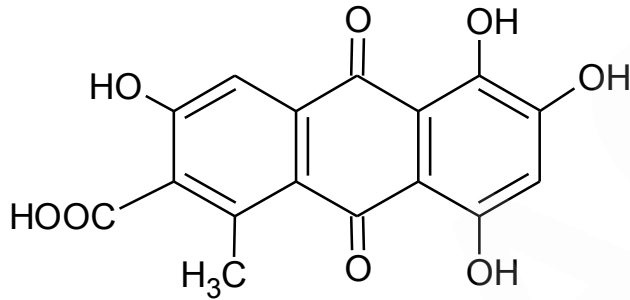
S3



Φυσικές οργανικές κόκκινες χρωστικές

(1 από 5)

- Κερμεσικό οξύ (crimson)



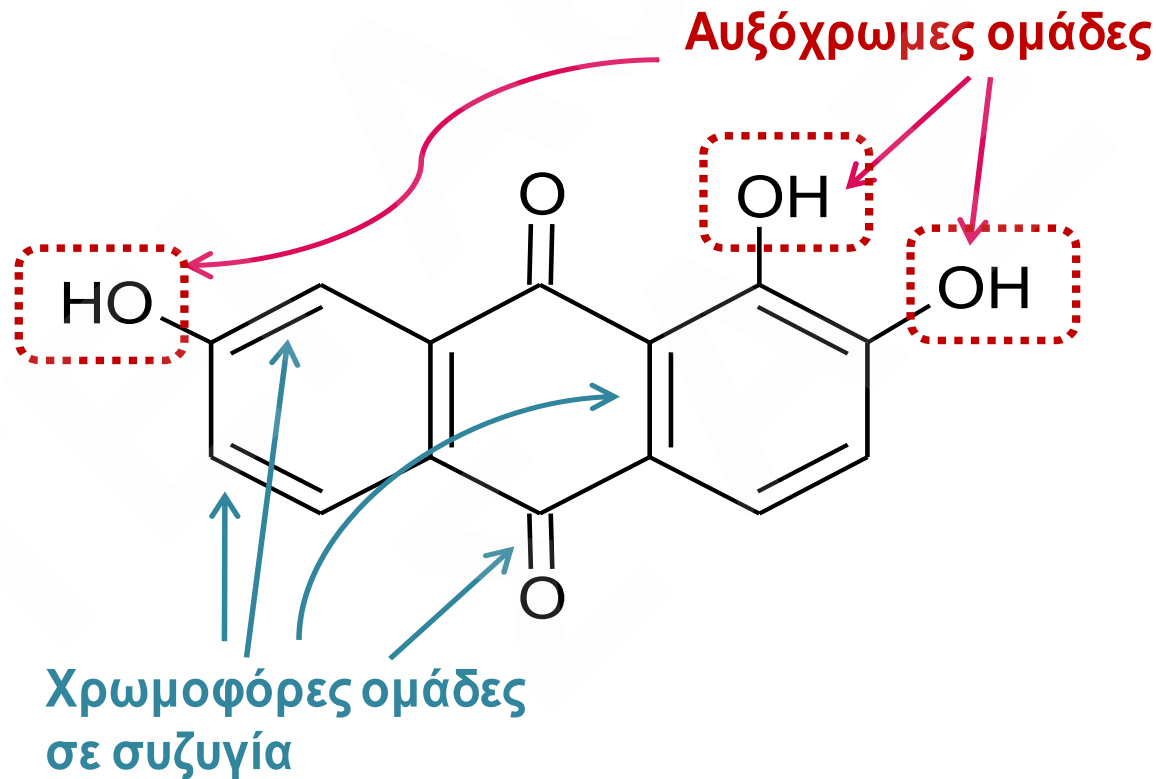
- NR3. Από τα *θηλυκά έντομα* *Kermes vermilio* και *Kermes ilicis* που παρασιτούν στον αειθαλή θάμνο *Quercus coccifera* (=πρίνος).
- Ελληνικά: *κόκκος βαφικός* ή «*κρεμέζι*». Γνωστό στους αρχαίους Αιγύπτιους και τους Έλληνες.



“*Quercus coccifera*”, by Carlosblh
available under [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

Οικογένεια της ανθρακινόνης

- Οι διπλοί δεσμοί C=C (οι οποίοι μάλιστα βρίσκονται σε συζυγία) είναι **χρωμοφόρες** ομάδες
- Τα υδροξύλια είναι **αυξόχρωμες** ομάδες



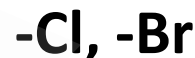
Τι απαιτείται σε μια οργανική ένωση, προκειμένου να απορροφά στο ορατό;

- Στο μόριο των οργανικών ενώσεων πρέπει να υπάρχουν **χρωμοφόρες** ομάδες σε κατάλληλη διάταξη και πλήθος.
- Στο χρώμα συχνά συνεισφέρουν και οι **αυξόχρωμες** ομάδες.

• Χρωμοφόρες ομάδες



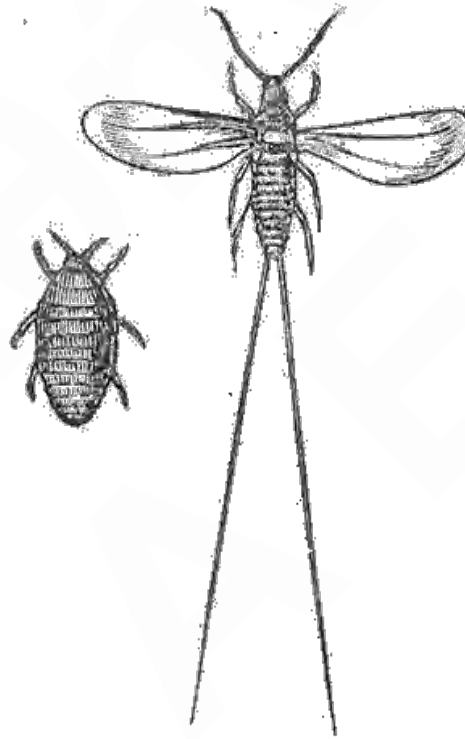
• Αυξόχρωμες ομάδες



Φυσικές οργανικές κόκκινες χρωστικές

(2 από 5)

- Κοχενίλλη (carmine), NR4.
- Από τα αποξηραμένα σώματα του εντόμου *dactylopius coccus* (Κεντρική Αμερική, Μεξικό).



“Cochineal drawing”, by [DariusMazeika](#)
available under Public Domain

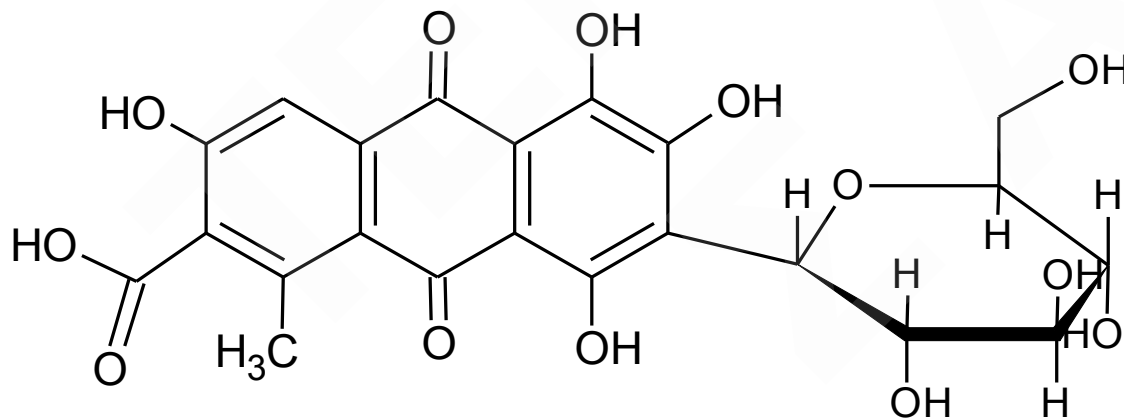


“Dactylopius coccus 02”, by [Llez](#)
available under [CC BY-SA 3.0](#)

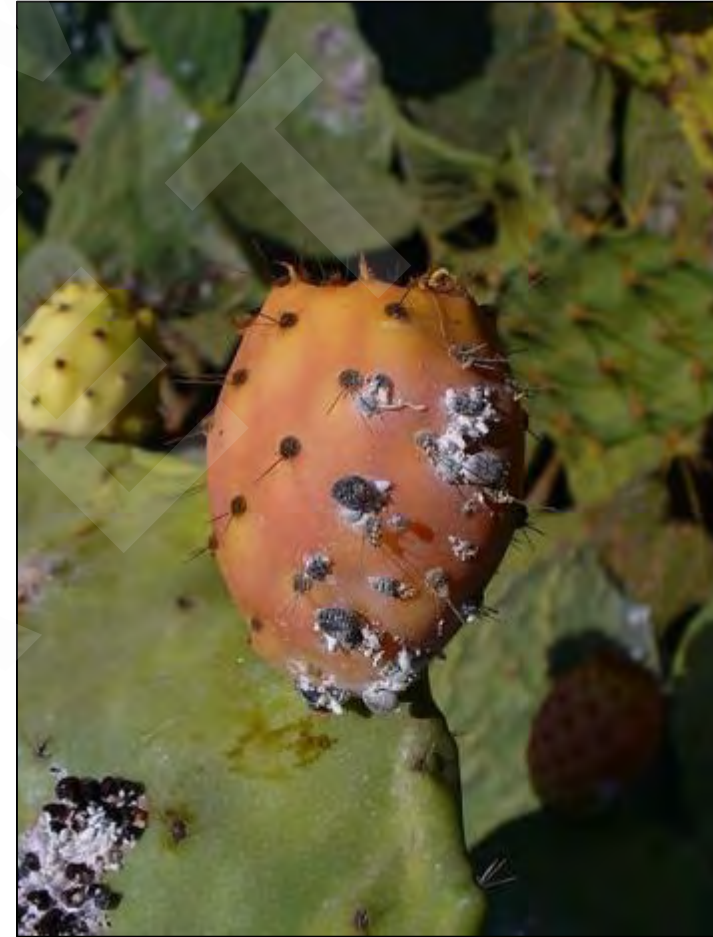
Φυσικές οργανικές κόκκινες χρωστικές

(3 από 5)

- Τον 16^ο αιώνα το κερμεικό οξύ αντικαταστάθηκε πλήρως από το **καρμινικό οξύ**, που εισαγόταν από το Μεξικό.
- Εξάγεται από το έντομο κοχενίλλη (*Dactylopius coccus*) που παρασιτεί στον κάκτο *ficus indica*.



Καρμινικό οξύ (carmine)



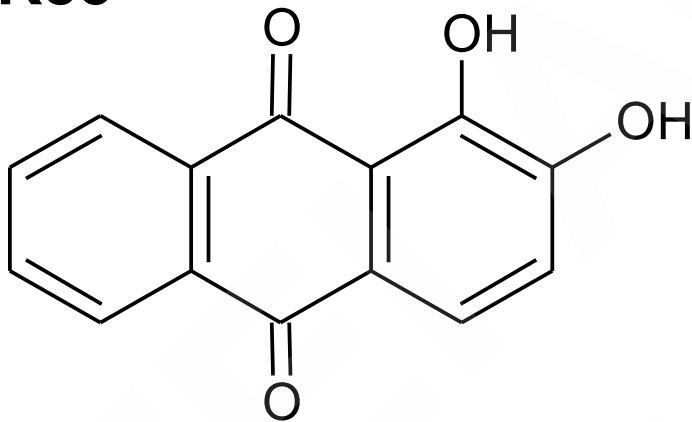
"Dactylopius coccus 05", by [Rotatebot](#)
available under [CC BY-SA 3.0](#)

Φυσικές οργανικές κόκκινες χρωστικές

(4 από 5)

- Ριζάρι (αλιζαρίνη) madder root.

PR83



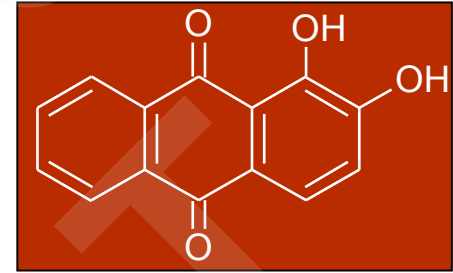
*"Alizarin-sample", by Benjah-bmm27
available under Public Domain*

Το 19^ο αιώνα η εντατική καλλιέργεια του ριζαριού (madder root) στην Ινδία πρακτικά εξαφάνισε την κοχενίλλη.

Φυσικές οργανικές κόκκινες χρωστικές

(5 από 5)

- Ριζάρι (αλιζαρίνη) madder root.

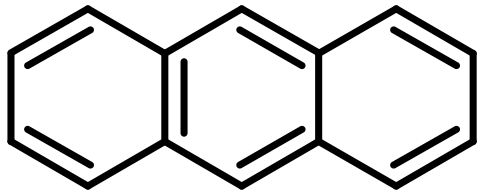


“Wellingtons33rd”, by Wyrdbligh
available under [CC BY-SA 3.0](#)



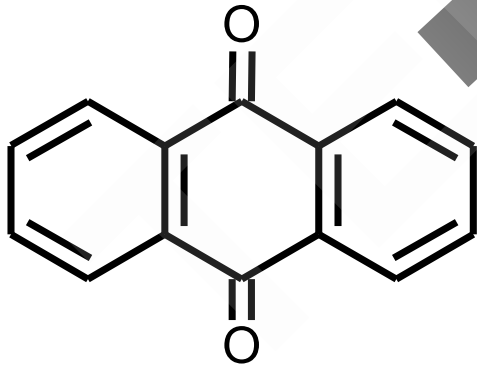
“Lothian Buses bus 285 Volvo Olympian
Alexander Royale P285 PSX Madder and
White livery, 3 June 2010”, by Ultra7
available under [CC BY-SA 3.0](#)

Ανθρακινόνες

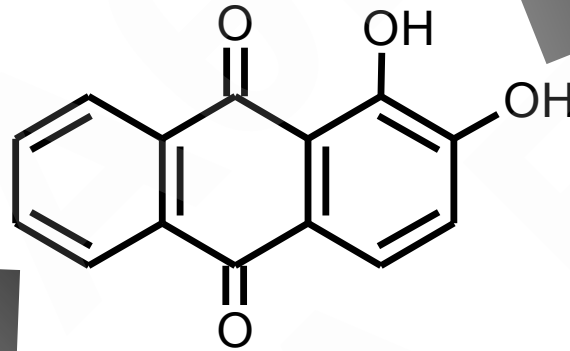


ανθρακένιο

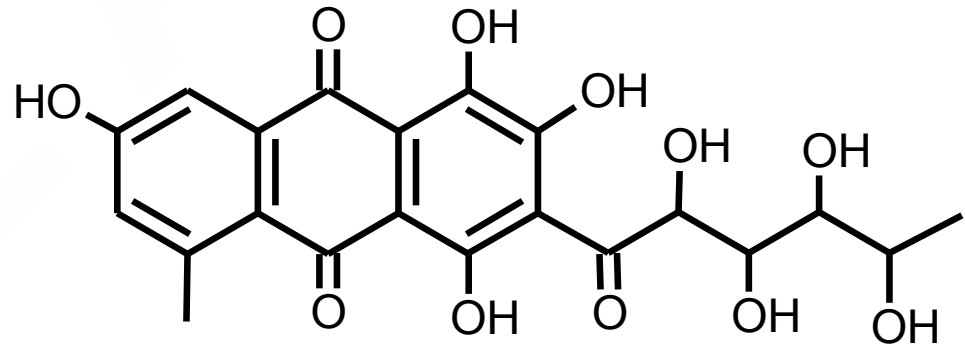
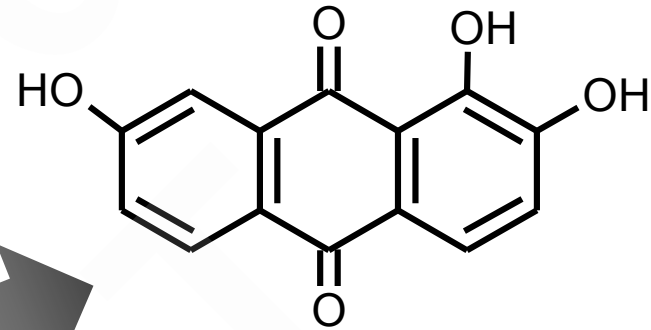
οξείδωση



ανθρακινόνη



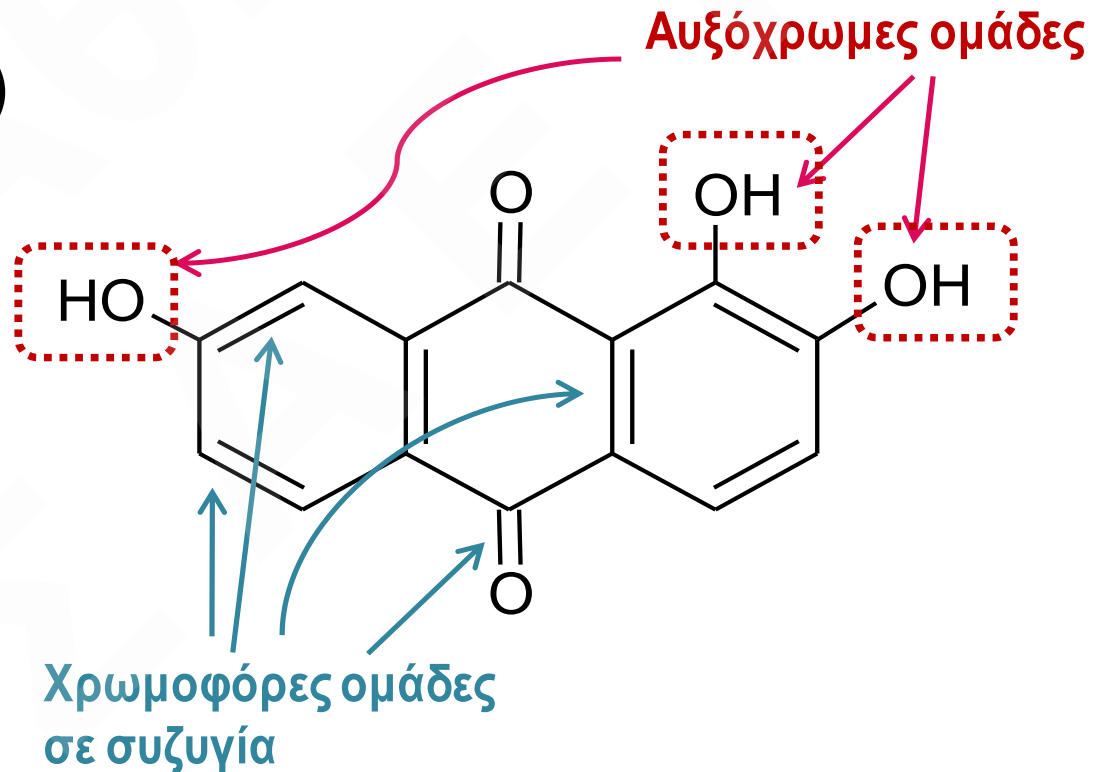
αλιζαρίνη



Οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις

- Το χρώμα στις οργανικές ενώσεις εμφανίζεται όταν υπάρχουν χρωμοφόρες **συζυγιακοί** διπλοί δεσμοί.

Αλιζαρίνη (κόκκινη χρωστική)



Η Κρητική σχολή εικονογραφίας



“Angelos Akotantos - The Virgin Cardiotissa - WGA00097”,
by JarektUploadBot available under Public Domain



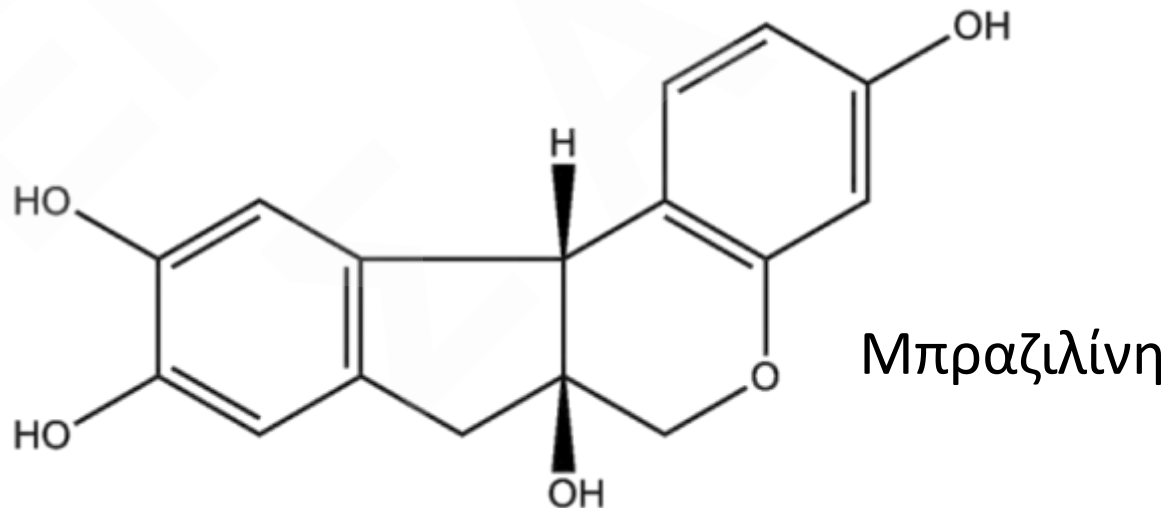
“Icon of John Baptist by Emmanouel Tzanes”, by File Upload Bot
(Magnus Manske) available under Public Domain

Οργανικές χρωστικές στη ζωγραφική της Κρητικής σχολής

2975	Περίγραμμα από τον χιτώνα της Παναγίας	Ινδιγοτίνη, ινδιουβίνη
3050	Μανδύας της Παναγίας	Κερμεσικό οξύ, φλαβοκερμεσικό οξύ, ινδιγοτίνη
29537	Μανδύας του Αγίου Ιωάννη του Θεολόγου	Αλιζαρίνη, ινδιγοτίνη
27875	Μανδύας της Παναγίας	Αλιζαρίνη (ίχνη), πουρπουρίνη (ίχνη), ινδιγοτίνη
2978	Μανδύας της Παναγίας	Καρμινικό οξύ
2988	Κόκκινος χιτώνας	Καρμινικό οξύ, κερμεσικό οξύ, φλαβοκερμεσικό οξύ
3012	Επιτραχήλιο: σκίαση του κόκκινου φόντου του προφήτη Σολομώντα	Καρμινικό οξύ, κερμεσικό οξύ, φλαβοκερμεσικό οξύ

Άλλες οργανικές κόκκινες χρωστικές

- Brazilwood.
- Το 1500 οι Πορτογάλοι εξερευνητές όταν έφτασαν στη σημερινή Βραζιλία εντόπισαν τα δέντρα του γένους *caesalpinia* που τους ήταν ήδη γνωστά από την Ν. Α. Ασία.
- Από αυτό το δέντρο πήρε το όνομά της η χώρα (Βραζιλία).



Ιστορικές κίτρινες οργανικές χρωστικές (1 από 3)



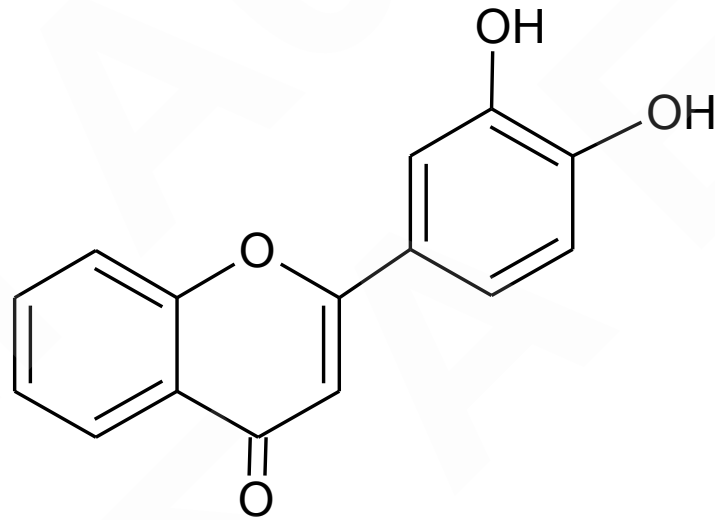
- **Κίτρινο της Ινδίας**
- Από ούρα αγελάδας που τρέφονται αποκλειστικά με μάνγκο.
- Χρησιμοποιήθηκε σε χειρόγραφα των Μογγόλων της Νότιας Ασίας μέχρι τον 19^ο αι.
- Σαν χρωστική για υδατογραφίες στην Αγγλία από τον 18^ο αιώνα μέχρι το 1921.
- Μπορούσε ο **Βερμέερ** (17^{ος} αι.) να γνώριζε αυτή τη χρωστική, όπως αναφέρεται στην ταινία «**Το κορίτσι με το μαργαριταρένιο σκουλαρίκι**»;



“Johannes Vermeer (1632-1675) - The Girl With The Pearl Earring (1665)”, by Thebridt available under Public Domain

Λουτεολίνη

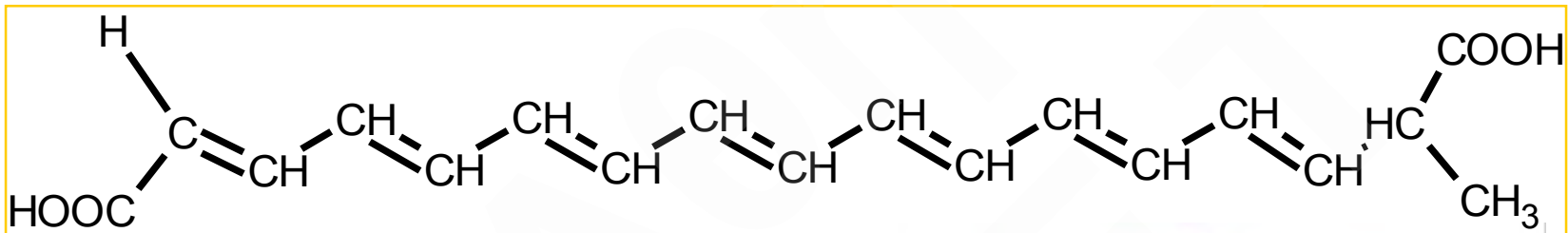
- Προέρχεται από φυτά: *reseda luteola*, σέλερι, μπρόκολο, θυμάρι, χαμομήλι.
- Η λουτεολίνη χρησιμοποιήθηκε εκτενώς από τον **Vermeer**.



Ιστορικές κίτρινες οργανικές χρωστικές

(2 από 3)

- Κρόκος (σαφράν).



κροκετίνη

Ξηραμένα ινίδια κρόκου



"Iran saffron threads" by Saravask
available under Public Domain

Ιστορικές κίτρινες οργανικές χρωστικές

(3 από 3)

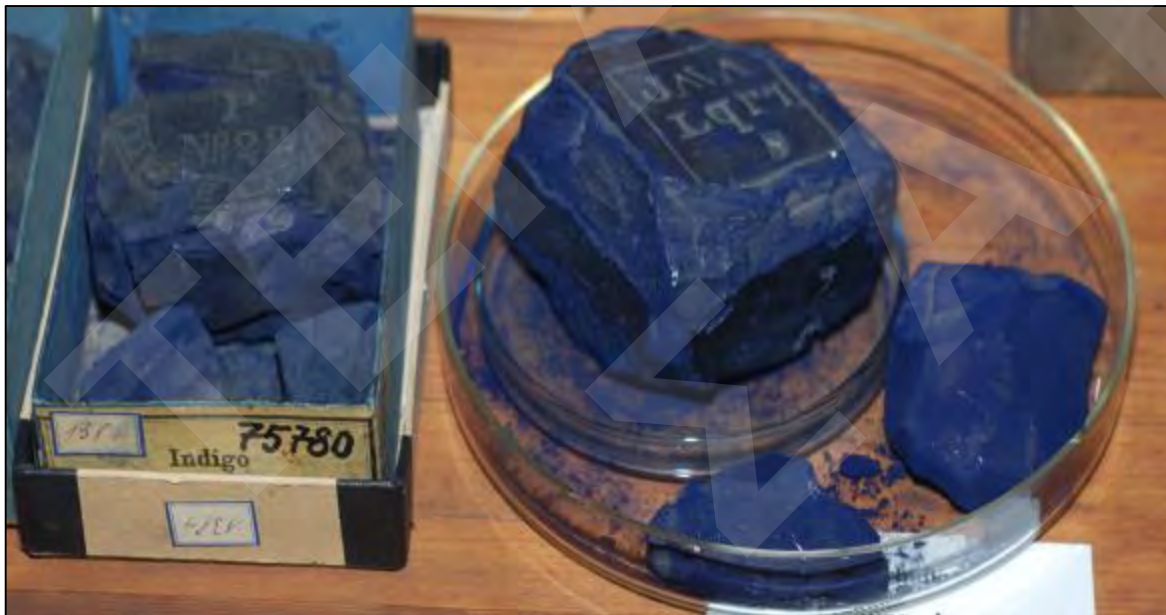
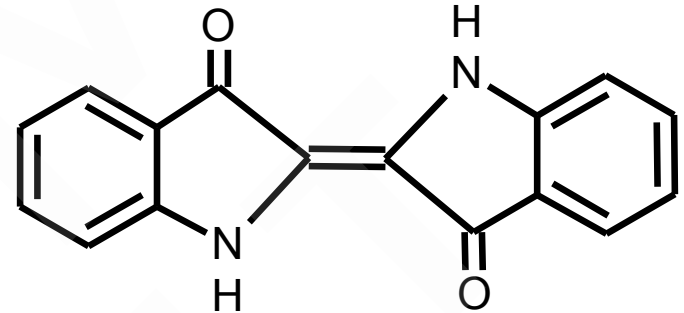
- Gamboge (*garcinia tinctoria*, κίτρινο των Βουδιστών μοναχών).



“Ajahn Outhai”, by Upload Bot (Rich Smith) available under [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

Ιστορικές μπλε οργανικές χρωστικές

- Μπλε χρωστικές: ινδιγοειδή.
- Ινδικό.
- Tekhelet.
- Πορφύρα.



"Indigo-Historische Farbstoffsammlung", by Shisha-Tom available under [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

Μπλε και πορφυρές οργανικές χρωστικές

- Indigo (ινδικό),
- Πορφύρα,
- Και οι δυο έχουν ως βασική δομή την ινδιγοτίνη.



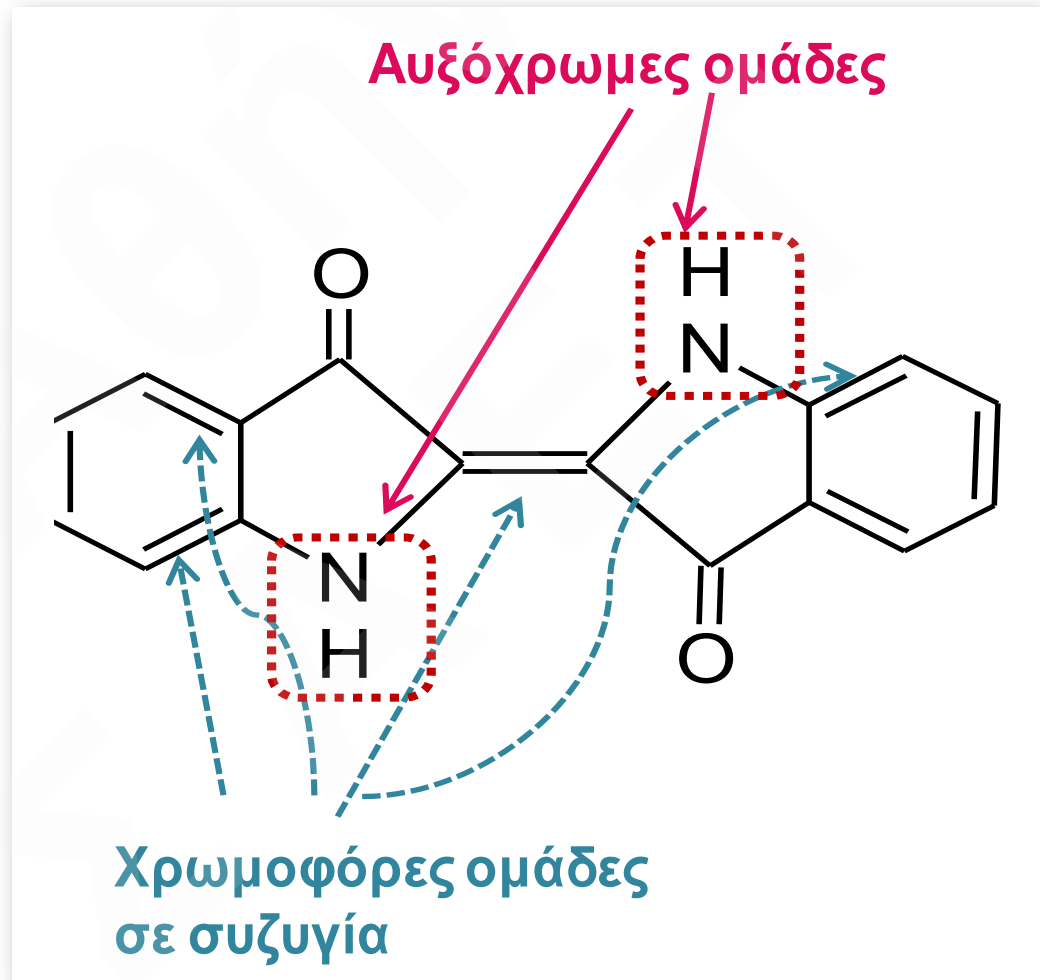
"Indigo plant extract sample" by Ras67
available under Public Domain



"Purpur-mit-Ausfaerbung", by Boonekamp
available under CC BY-SA 3.0

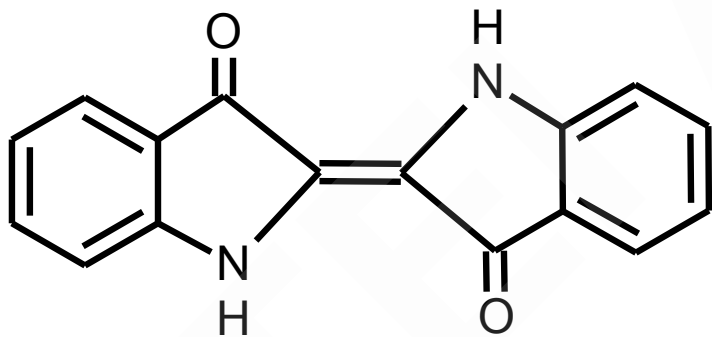
Η ινδιγοτίνη

- Οι διπλοί δεσμοί C=C και C=O (οι οποίοι μάλιστα βρίσκονται σε συζυγία) είναι **χρωμοφόρες** ομάδες.
- Οι αμινομάδες (-NH-) είναι **αυξόχρωμες** ομάδες.



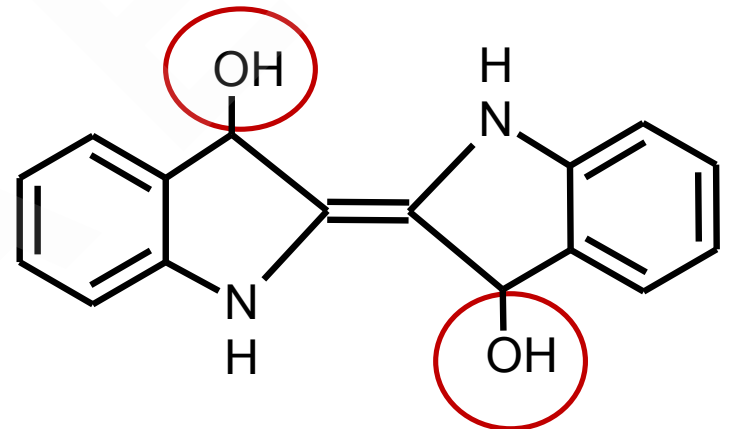
Indigo (ινδικό)

- Το indigo και η πορφύρα έχουν ως βασική δομή την ινδιγοτίνη.



ινδιγοτίνη

αναγωγή



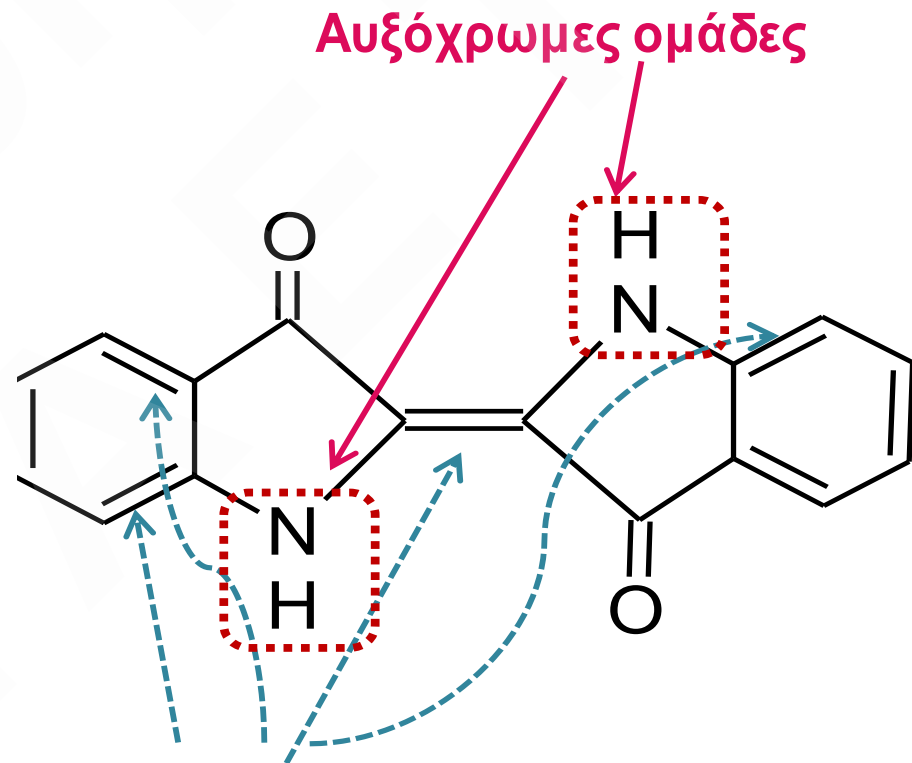
Λευκο-ινδιγοτίνη

Το χρώμα στις οργανικές ενώσεις

- Το χρώμα στις οργανικές ενώσεις εμφανίζεται όταν υπάρχουν συγκεντρωμένοι συζυγιακοί διπλοί δεσμοί.



Ινδιγοτίνη (μπλε χρωστική)



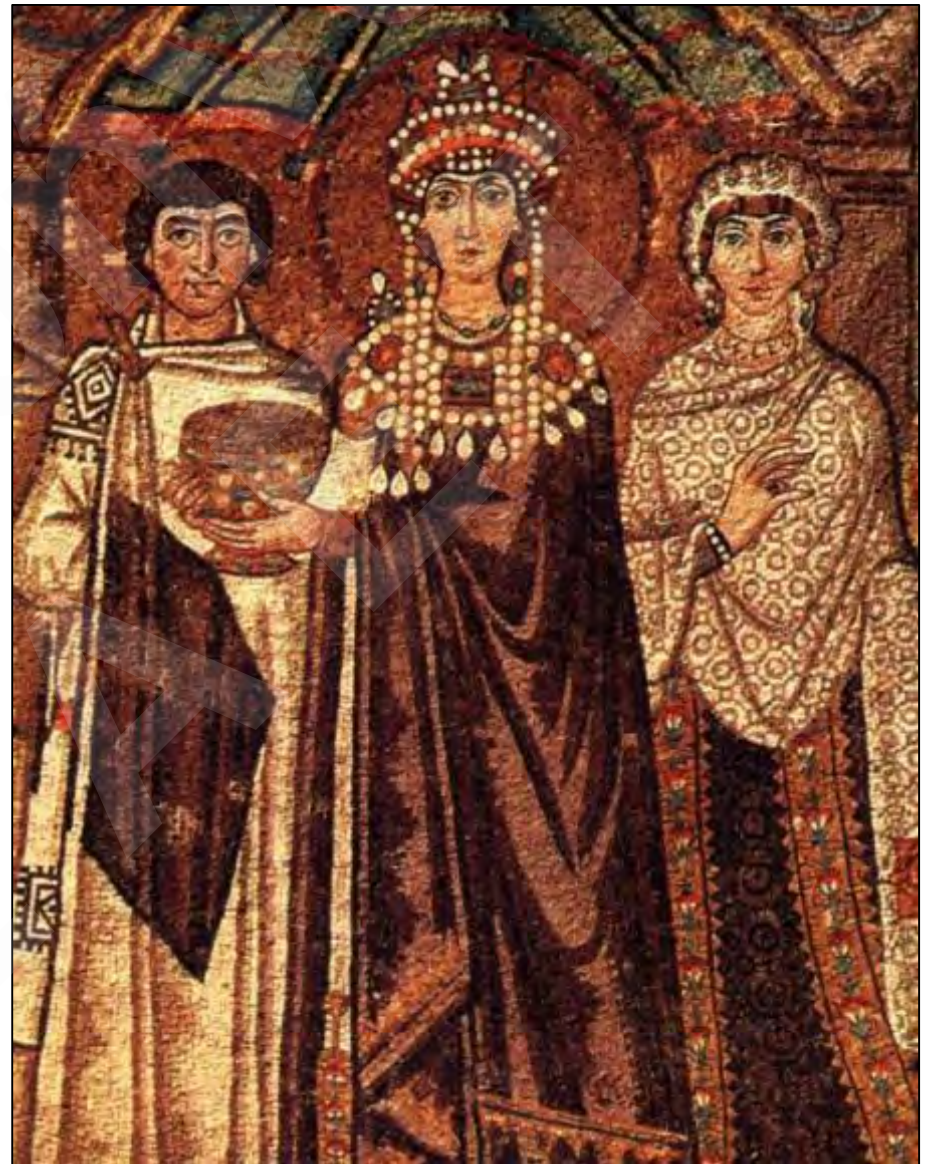
Χρωμοφόρες ομάδες
σε συζυγία

Το έπος της πορφύρας

- Η πορφύρα απέκτησε συμβολικό χαρακτήρα για την ισχύ στη **Ρωμαϊκή** και **Βυζαντινή** αυτοκρατορία: το εμβληματικό χρώμα των αυτοκρατόρων.



“Justinian” by [Strangerer](#) available under Public Domain



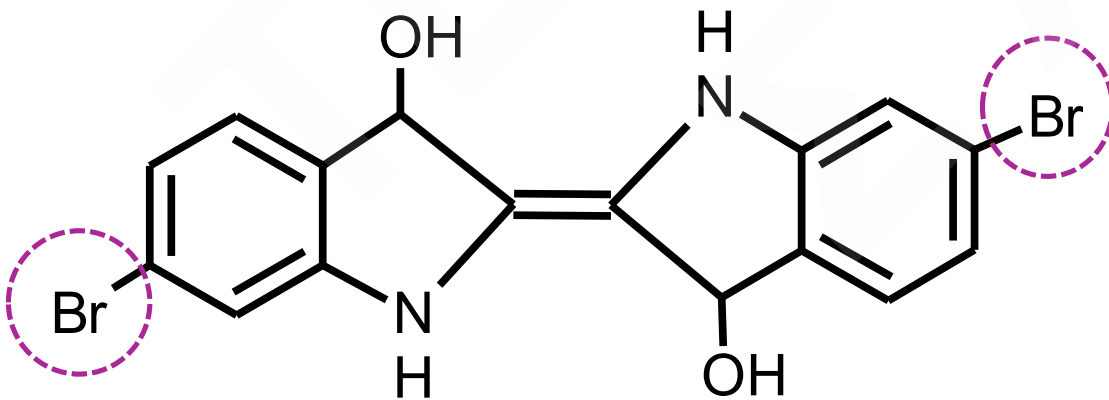
“Empress Theodora” by [Bogdan](#) available under Public Domain

Η πορφύρα

- Το έγχρωμο συστατικό της πορφύρας είναι η 6,6'-διβρωμο-ινδιγοτίνη.



“Haustellum brandaris 000”, by [M.violante](#)
available under [CC BY-SA 3.0](#)



Λάκες (1 από 2)

- Οι **οργανικές χρωστικές**: προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στη ζωγραφική, έχουν ένα σοβαρό μειονέκτημα σε σύγκριση με τις ανόργανες:
- Δεν μπορούν να σχηματίσουν «μεγάλους» κρυσταλλικούς κόκκους, και συνεπώς όταν διασπείρονται μέσα στο συνδετικό υλικό, δεν δίνουν οπτικό χρωματικό αποτέλεσμα όμοιο με εκείνων των ανόργανων.
- Οι πρώτες λάκες παρασκευάστηκαν με τις χρωστικές:
 - Ινδικό (indigo),
 - Κέρμης και Κοχενίλλη,
 - Αλιζαρίνη,
 - Λουτεολίνη (ή κίτρινη λάκα).

Λάκες (2 από 2)

Υποστρώματα λάκας:

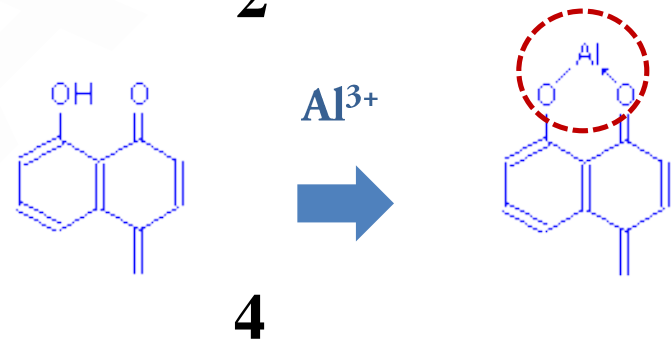
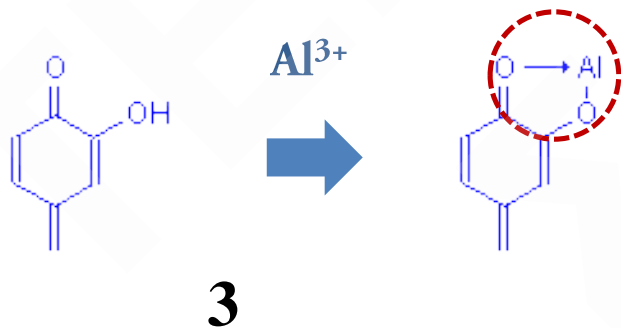
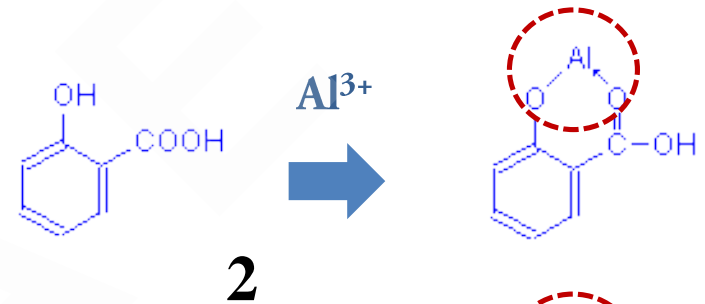
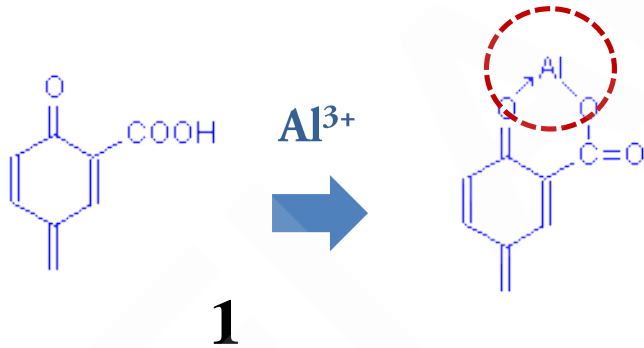
- $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Κιμωλία (CaCO_3).
- Στυπτηρία καλίου $\text{K Al}(\text{SO}_4)_2$.
- BaSO_4 (βαρίτης, blanc fixe).
- Καολίνης (πορσελάνη $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Βαφή υφασμάτων

- Η βαφή των υφασμάτων επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη δεσμών μεταξύ πολικών ομάδων (NH, COOH, OH) μιας χρωστικών και αντίστοιχων ομάδων στο υλικό των υφασμάτων
- Διακρίνουμε δυο κύριες μεθόδους βαφής:
 - Βαφή με **στερεωτικό** (Mordant dyeing)
 - Βαφή με **εμβάπτιση** (Vat dyeing)

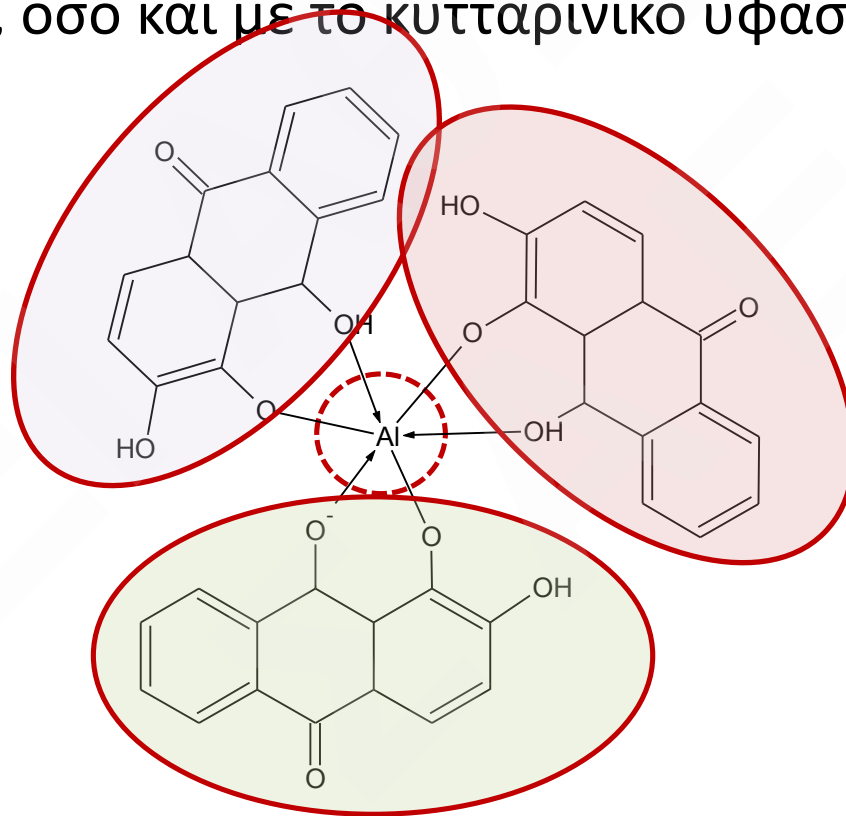
Βαφή υφασμάτων με στερεωτικό (Mordant dyeing)

- Η χρωστική πρώτα αντιδρά με ένα μεταλλικό άλας (Mn^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+}), το οποίο λειτουργεί σαν γέφυρα τόσο με τη χρωστική, όσο και με το κυτταρινικό ύφασμα.



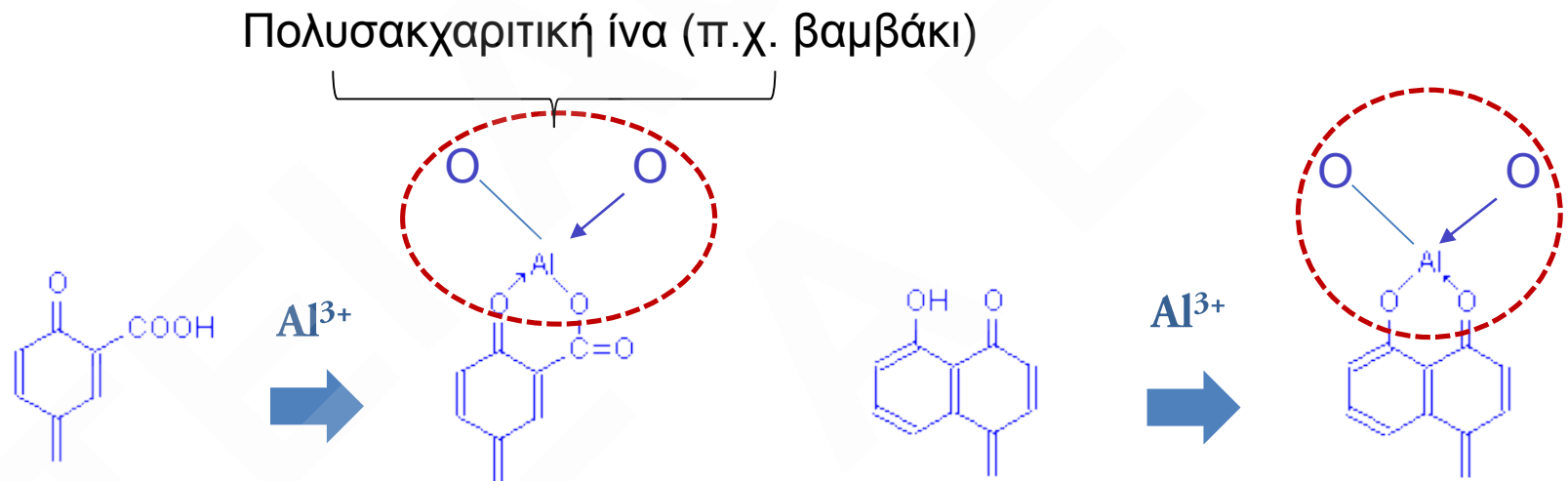
Βαφή υφασμάτων με στερεωτικό (Mordant dyeing)

- Η χρωστική πρώτα αντιδρά με ένα μεταλλικό άλας (Mn^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+}), το οποίο λειτουργεί σαν γέφυρα τόσο με τη χρωστική, όσο και με το κυτταρινικό ύφασμα.



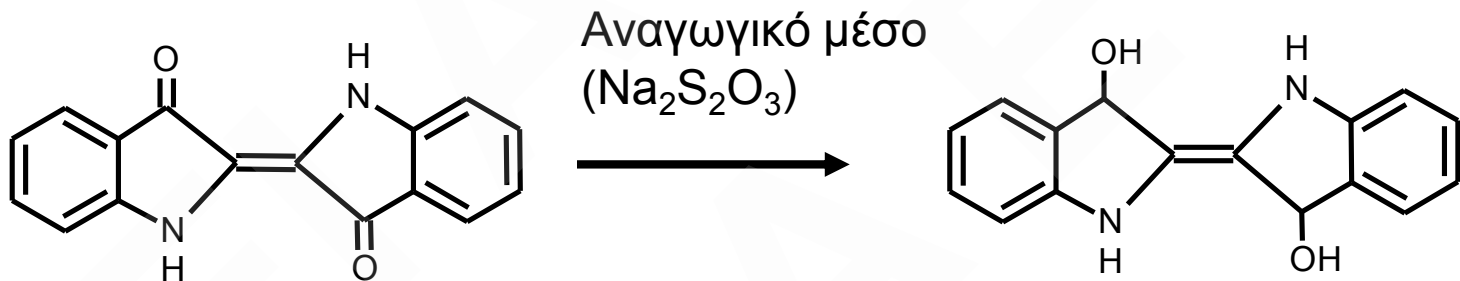
Βαφή υφασμάτων με στερεωτικό (Mordant dyeing)

- Το ιόν (Mn^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) συμπλέκεται τόσο με τη χρωστική, όσο και με το κυτταρινικό ύφασμα.



Βαφή υφασμάτων με απλή εμβάπτιση (vat dyeing)

- Βαφή με απλή εμβάπτιση (vat dyeing), όπου η οργανική χρωστική συχνά μετατρέπεται με αναγωγή σε μια μορφή πιο συγγενική με το υπόστρωμα (ύφασμα)



Ινδιγοτίνη

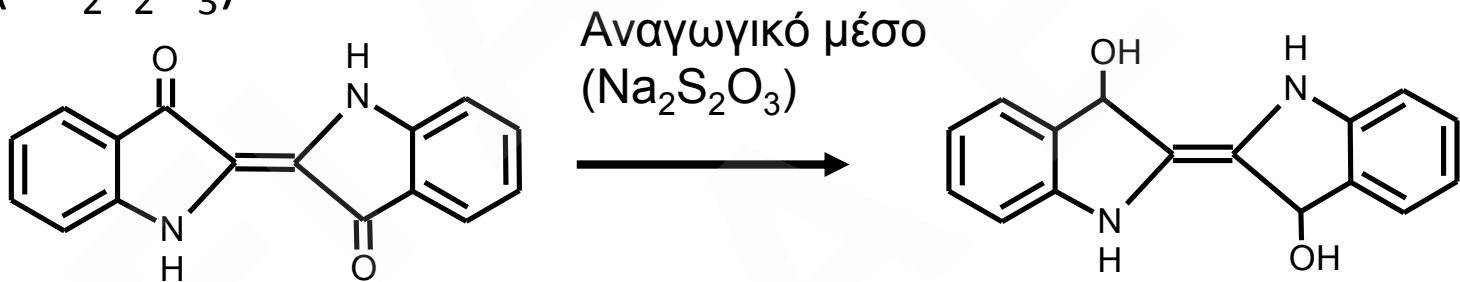
Μικρή πολικότητα. Δεν
συνδέεται με τις ομάδες στο
υλικό του βαμβακιού)

Λευκο-ινδιγοτίνη (leuco-indigotin,
Ανηγγμένη μορφή)

Πιο πολική. Συνδέεται
αποτελεσματικά με τις
ομάδες στο υλικό του
βαμβακιού)

Βαφή υφασμάτων με απλή εμβάπτιση (vat dyeing)

- Βαφή με απλή εμβάπτιση (vat dyeing), όπου η οργανική χρωστική συχνά μετατρέπεται με αναγωγή σε μια μορφή πιο συγγενική με το υπόστρωμα (ύφασμα)
- Α' στάδιο: αναγωγή της χρωστικής με διθειονώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)



Ινδιγοτίνη

Μικρή πολικότητα. Δεν
συνδέεται με τις ομάδες στο
υλικό του βαμβακιού)

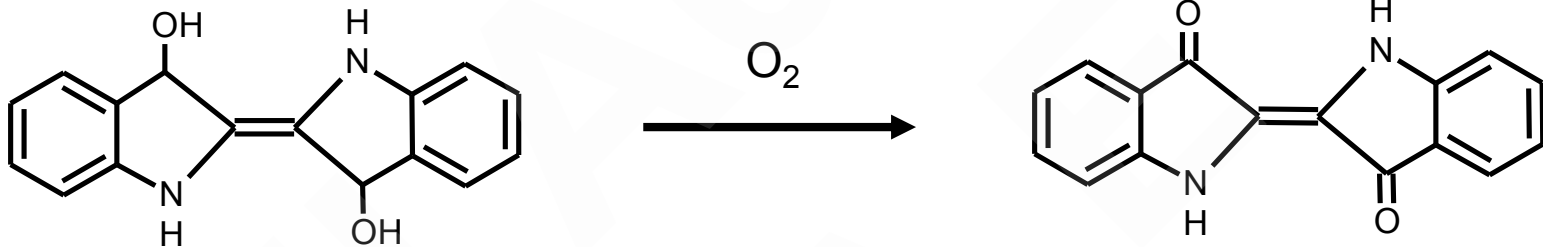
Λευκο-ινδιγοτίνη (leuco-indigotin,

Ανηγγμένη μορφή)

Πιο πολική. Συνδέεται
αποτελεσματικά με τις
ομάδες στο υλικό του
βαμβακιού)

Βαφή υφασμάτων με απλή εμβάπτιση (vat dyeing)

- Β' στάδιο: επανοξείδωση της χρωστικής από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο



Λευκο-ινδιγοτίνη (leuco-indigotin,
Ανηγγμένη μορφή)

Ινδιγοτίνη

Συνδεδεμένη με τις ομάδες
στο υλικό του βαμβακιού)

Λάκες στη ζωγραφική

- Johannes Vermeer: το κορίτσι με το κόκκινο καπέλλο.
- Κόκκινη λαζούρα στο καπέλλο: από καθαρή **λάκα αλιζαρίνης** (κόκκινη οργανική χρωστική) επάνω στο χρωματικό στρώμα από **vermillion (HgS**, κόκκινη οργανική χρωστική).

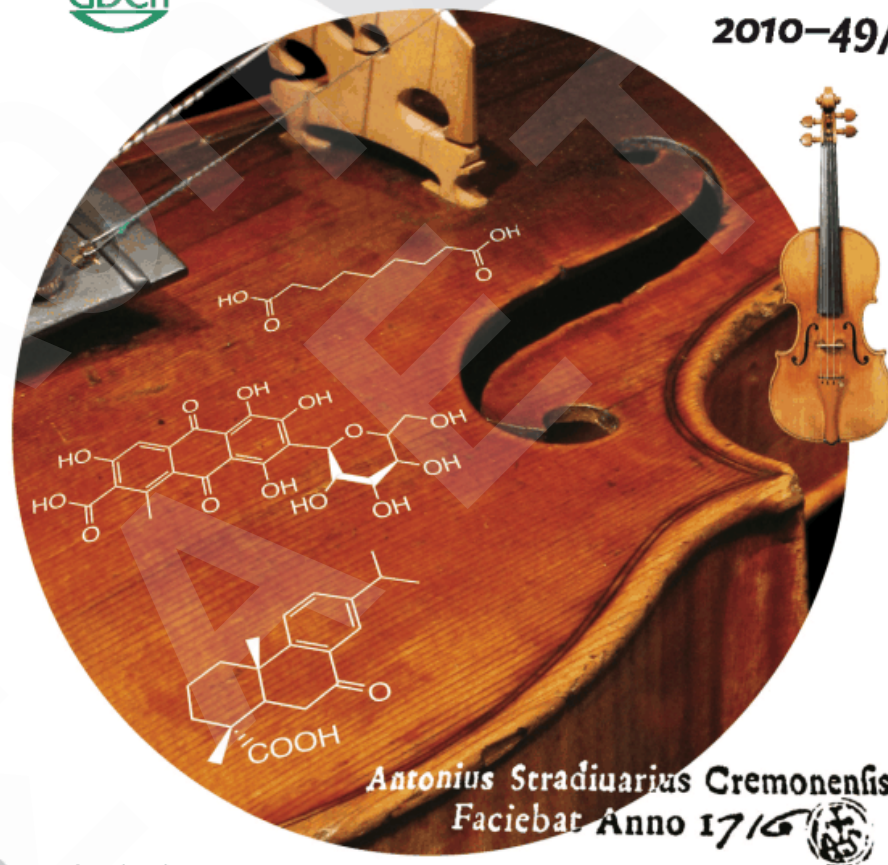


“Vermeer - Girl with a Red Hat”, by Hohum available under Public Domain

Λάκες στα βιολιά Stradivarius

- Κόκκινη λάκα καρμινικού οξέος σε υπόστρωμα αλουμίνας (Al_2O_3) ανιχνεύθηκε με τη μορφή διαφανών κόκκων στο επιφανειακό στρώμα του βερνικιού στο βιολί "Davidoff", του Αντόνιο Στραντιβάρι (1708).

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker
Angewandte
International Edition
GDCh
Chemie
www.angewandte.org
2010-49/1



Frustrated Lewis Pairs
D. W. Stephan and G. Erker

al.
Crystals · Click Chemistry

Additional Twitter Facebook Open Access

The Nature of the Extraordinary Finish of Stradivari's
Instruments

Angewandte Chemie International Edition

Volume 49, Issue 1, pages 197-201, 3 DEC 2009 DOI: 10.1002/anie.200905131

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200905131/full#fig3>

 WILEY-VCH 47

Φωτοσταθερότητα (lightfastness)

- Το **ηλιακό φως** (ή φως από οποιαδήποτε πηγή που εκπέμπει σημαντικό ποσοστό υπεριώδους ακτινοβολίας) είναι ο «**μεγάλος εχθρός**» των χρωστικών.
- Βάσει **φωτοχημικών μηχανισμών** αλλοιώνεται η χημική σύσταση σε μοριακό επίπεδο.
- Αποτέλεσμα: το αρχικό χρώμα **εξασθενεί** (fading), **σκουραίνει** (darkening) ή απλά **αλλάζει** (discoloration).
- Η ανθεκτικότητα έναντι του συνόλου των αλλοιώσεων αποδίδεται με τον εμπειρικό όρο «**lightfastness**» (=φωτοσταθερότητα).

Κλίμακα φωτοσταθερότητας

- Η φωτοσταθερότητα κάθε χρωστικής μπορεί να μετρηθεί μέσω συγκεκριμένων τεστ και αφορά στο χρόνο (σε έτη έκθεσης) που απαιτείται μέχρι να διαπιστωθεί χρωματική αλλοίωση.

τιμή	χαρακτηρισμός	τι σημαίνει	σχόλιο
8	πολύ φωτοσταθερό	αναλλοίωτο για τουλάχιστον 200 χρόνια	κατάλληλο για ζωγραφική
7	φωτοσταθερό	αναλλοίωτο για 100-200 χρόνια	κατάλληλο για ζωγραφική
6	οριακά φωτοσταθερό	αναλλοίωτο για 50-100 χρόνια	οριακά κατάλληλο για ζωγραφική
4-5	ασταθές	αναλλοίωτο για 15-50 χρόνια	ακατάλληλο για ζωγραφική
2-3	φευγαλέο (fugitive)	αναλλοίωτο για 2-15 χρόνια	ακατάλληλο για ζωγραφική
1	πολύ φευγαλέο (very fugitive)	αναλλοίωτο μόνο για 2 χρόνια	ακατάλληλο για ζωγραφική

Η φωτοσταθερότητα της τέχνης του Turner

- Ο Turner έχει περάσει στη μνήμη των φιλότεχνων ως μεγάλος καινοτόμος του χρώματος.
- Πειραματίστηκε με υλικά και συνδυασμούς χρωστικών με σκοπό να αποδώσει εξωτικές αποχρώσεις στα έργα του που κανείς μέχρι τότε δεν είχε δει στην τέχνη.



[daydaypaint.com](http://www.daydaypaint.com)

Όμως, στο έργο «Κύματα κόντρα στον άνεμο» (1835) το κόκκινο καρμίν που χρησιμοποίησε έχασε σύντομα τη αρχική του απόχρωση

Πόσο αξιόπιστη είναι η εκτίμηση της φωτοσταθερότητας;

- Τα ίδια τεστ μπορούν να δώσουν διαφορετικές τιμές σε πατενταρισμένες χρωστικές ή του εμπορίου.
- Αιτία:
 - Η φωτοχημική αλλοίωση μπορεί να διαφοροποιηθεί δραματικά αν υπάρχουν προσμίξεις που δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές, ή φωτοσταθεροποιητές.
 - Το μέγεθος των κρυστάλλων,
 - Το pH του υλικού.
- Συνεπώς: οι τιμές φωτοσταθερότητας (lightfastness) λαμβάνονται υπόψη **μόνο συμβουλευτικά**.

Πώς κωδικοποιούνται οι χρωστικές

Color Index (C.I.)

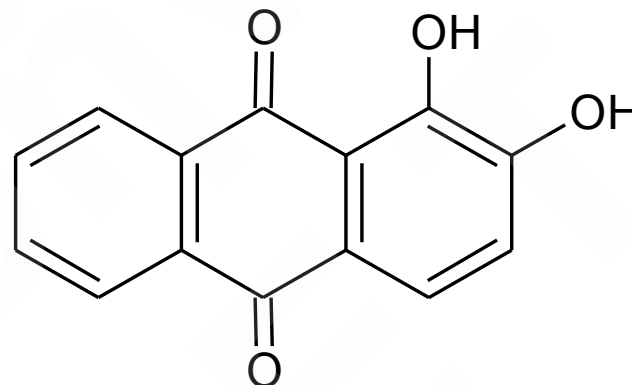
- **N** (= natural / φυσική χρωστική),
- **P** (= pigment / πιγμέντο),
 - **R** (red, κόκκινο),
 - **O** (orange, πορτοκαλί),
 - **Y** (yellow, κίτρινο),
 - **B** (blue),
 - **G** (green),
 - **V** (violet),
 - **W** (white),
 - **B** (black).

Παραδείγματα C. I.

- Η ίδια χημική ένωση:

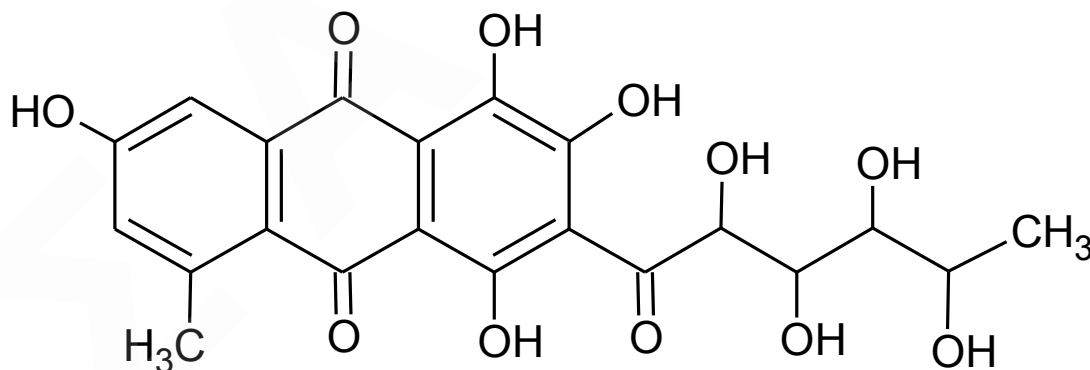
– Ριζάρι (NR9)

– Αλιζαρίνη (PR83)



– Κοχενίλλη NR4

– Κέρμης NR3



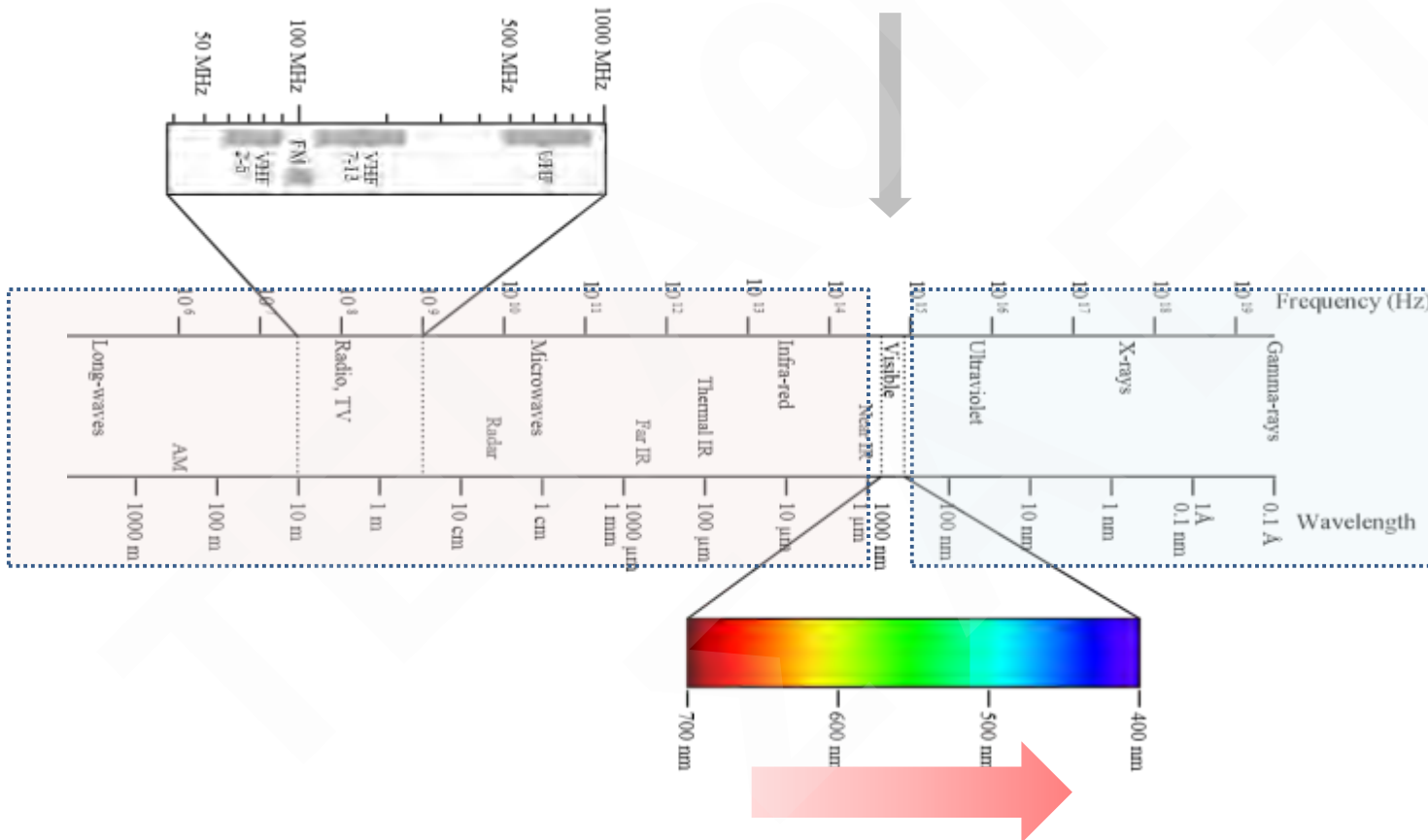
Γιατί εμφανίζεται το χρώμα στα μόρια;

(1 από 2)

- **Αίτιο 1:** η ύπαρξη της κατάλληλης ακτινοβολίας ικανή να διεγείρει μια κατηγορία χημικών μορίων.
- **Αίτιο 2:** η ύπαρξη κατάλληλων μορίων, ικανών να υφίστανται ηλεκτρονική διέγερση (τα οργανικά μόρια φέρουν χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες).
- **Αποτέλεσμα:** ύπαρξη κατάλληλου αισθητήριου (μάτι, τακόνια, 3 ειδών: R G B).

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ορατή περιοχή: μικρή περιοχή μεταξύ της υπεριώδους (UV) περιοχής του φάσματος και της περιοχής υπέρυθρου (IR).



Μείωση μήκους κύματος (λ)

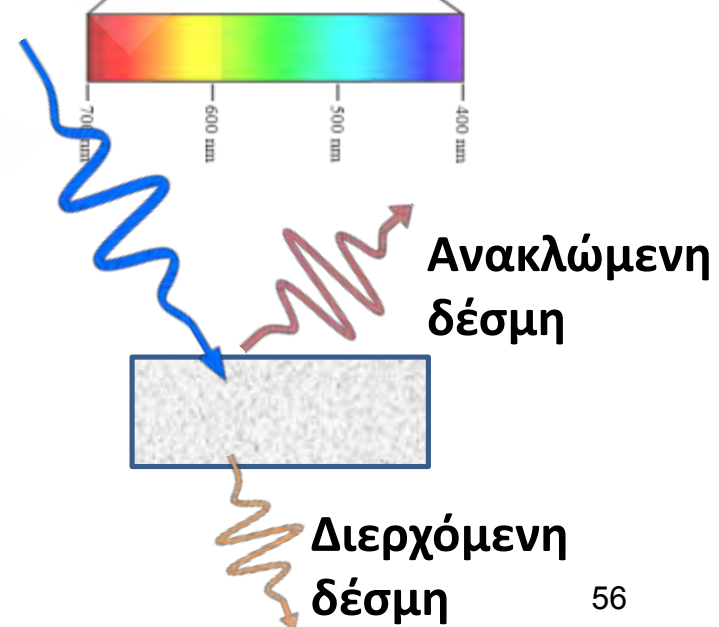
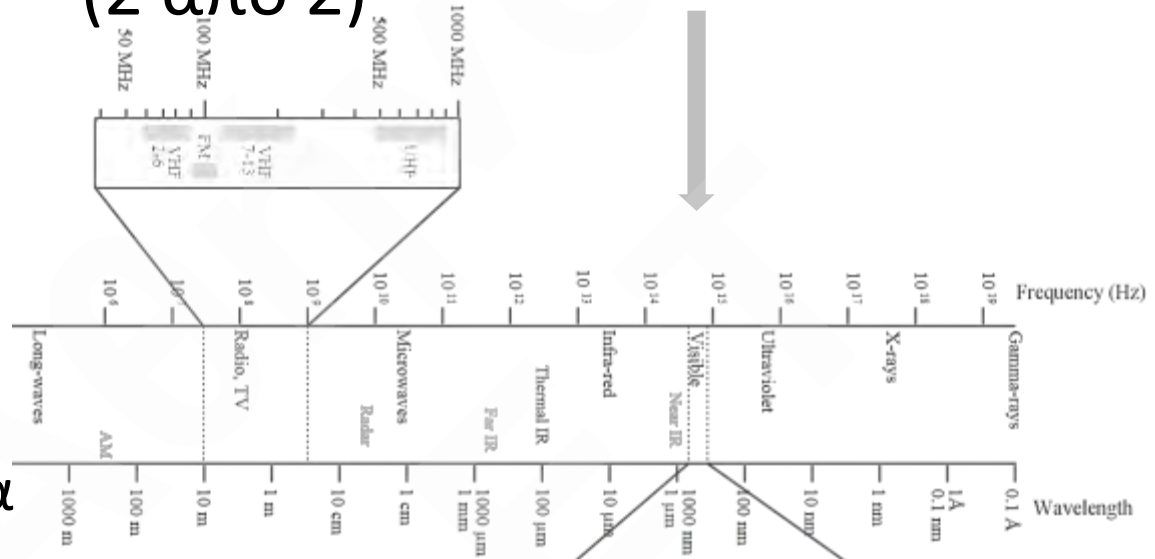
Αύξηση ενέργειας (E) και συχνότητας (ν)

Γιατί εμφανίζεται το χρώμα στα μόρια;

(2 από 2)

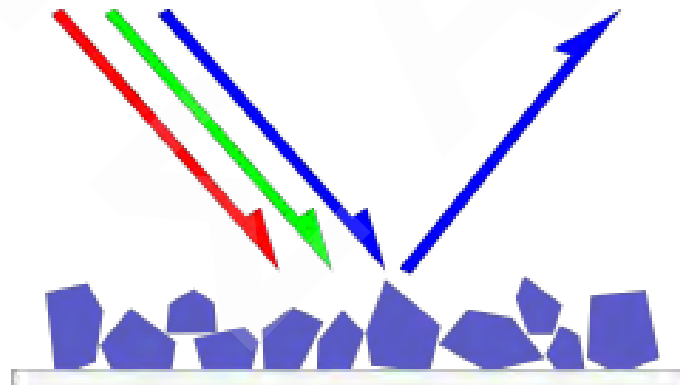
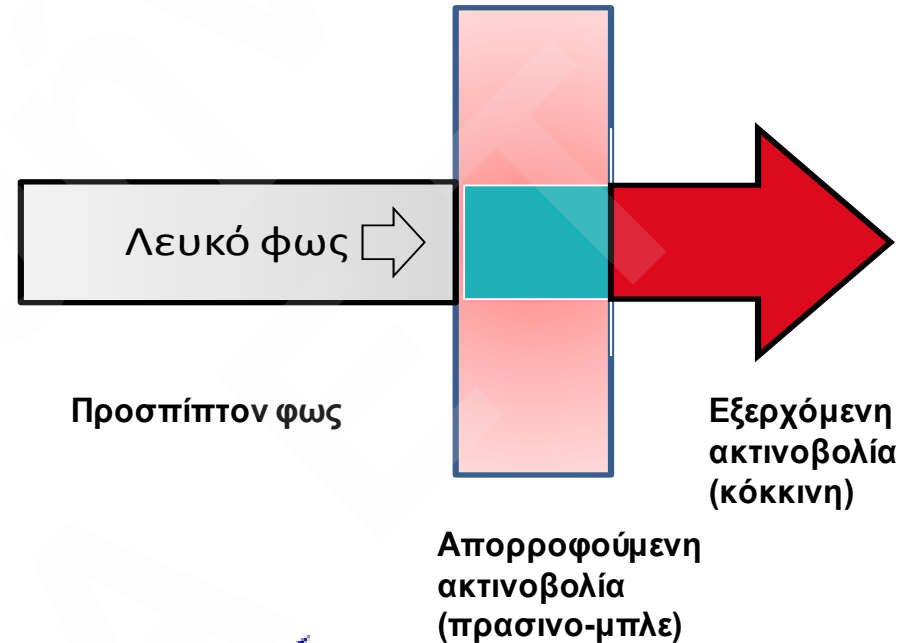
- **Αίτιο 1:** η ύπαρξη της κατάλληλης ακτινοβολίας ικανή να διεγείρει μια κατηγορία χημικών μορίων.

- **Αίτιο 2:** η ύπαρξη κατάλληλων μορίων, ικανών να υφίστανται ηλεκτρονική διέγερση (τα οργανικά μόρια φέρουν χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες).



Με ποιους φυσικούς μηχανισμούς εμφανίζεται το χρώμα;

- Μοριακός Μηχανισμός - απορρόφηση ακτινοβολίας: **διέλευση** (διαπερατότητα) και **ανάκλαση**.
- Φυσικός μηχανισμός: **περίθλαση**.

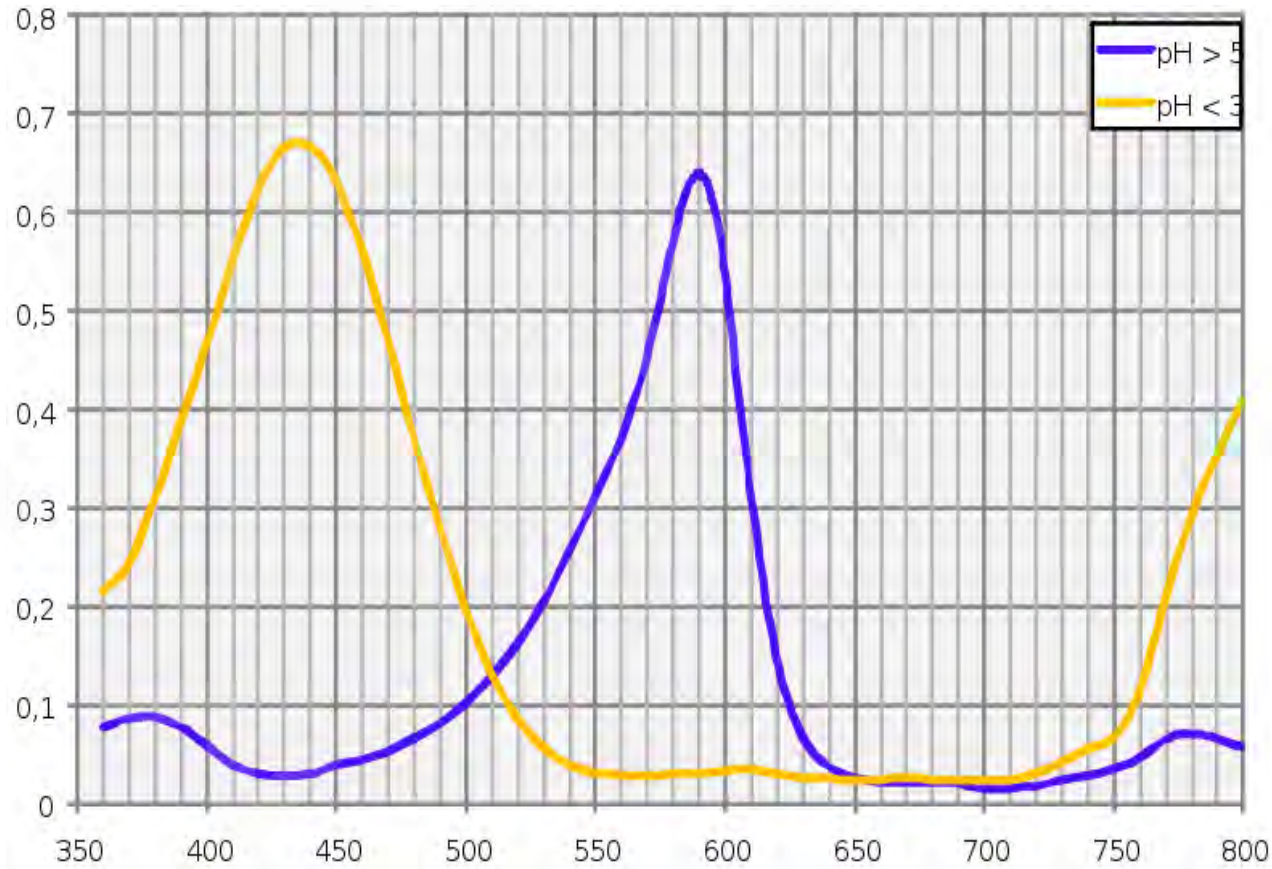
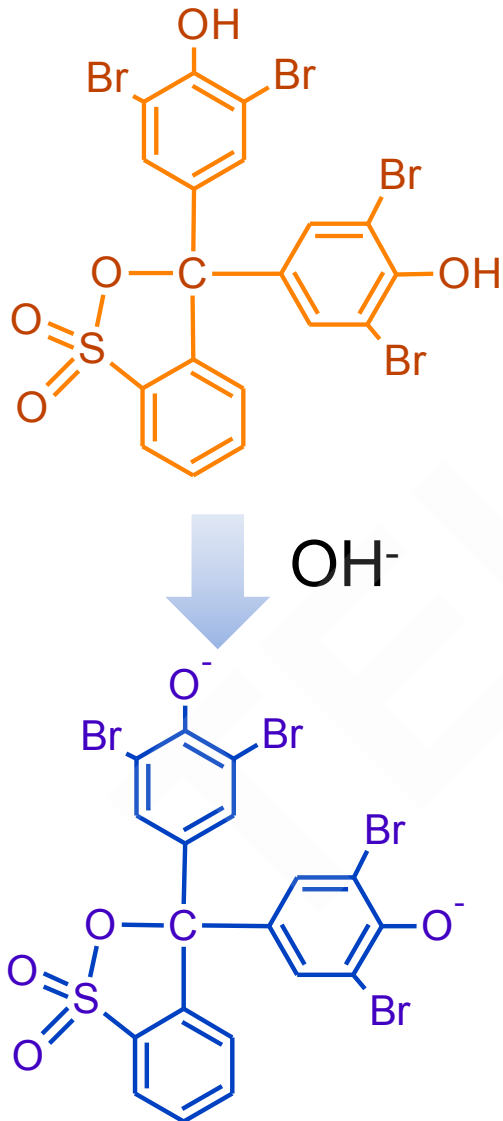


Ο μοριακός μηχανισμός της δημιουργίας χρώματος

- Το χρώμα των οργανικών ενώσεων και των υλικών στα οποία αυτές απαντώνται οφείλεται στην **απορρόφηση** τμήματος της **ορατής** περιοχής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
- Όταν απορροφά μόνο στο υπεριώδες (UV), τότε η ένωση εμφανίζεται **άχρωμη** (αν το υλικό είναι διαφανές) ή **λευκή** (αν το υλικό είναι αδιαφανές).
- Η συστηματική μελέτη του χρώματος των διαφόρων υλικών γίνεται με την καταγραφή-αποτύπωση και μελέτη των **φασμάτων απορρόφησης** στο υπεριώδες και το ορατό (UV-vis).

Το χρώμα των δεικτών

Το μπλε της βρωμοφαινόλης.



Οργανικές χρωστικές (Βαφές)

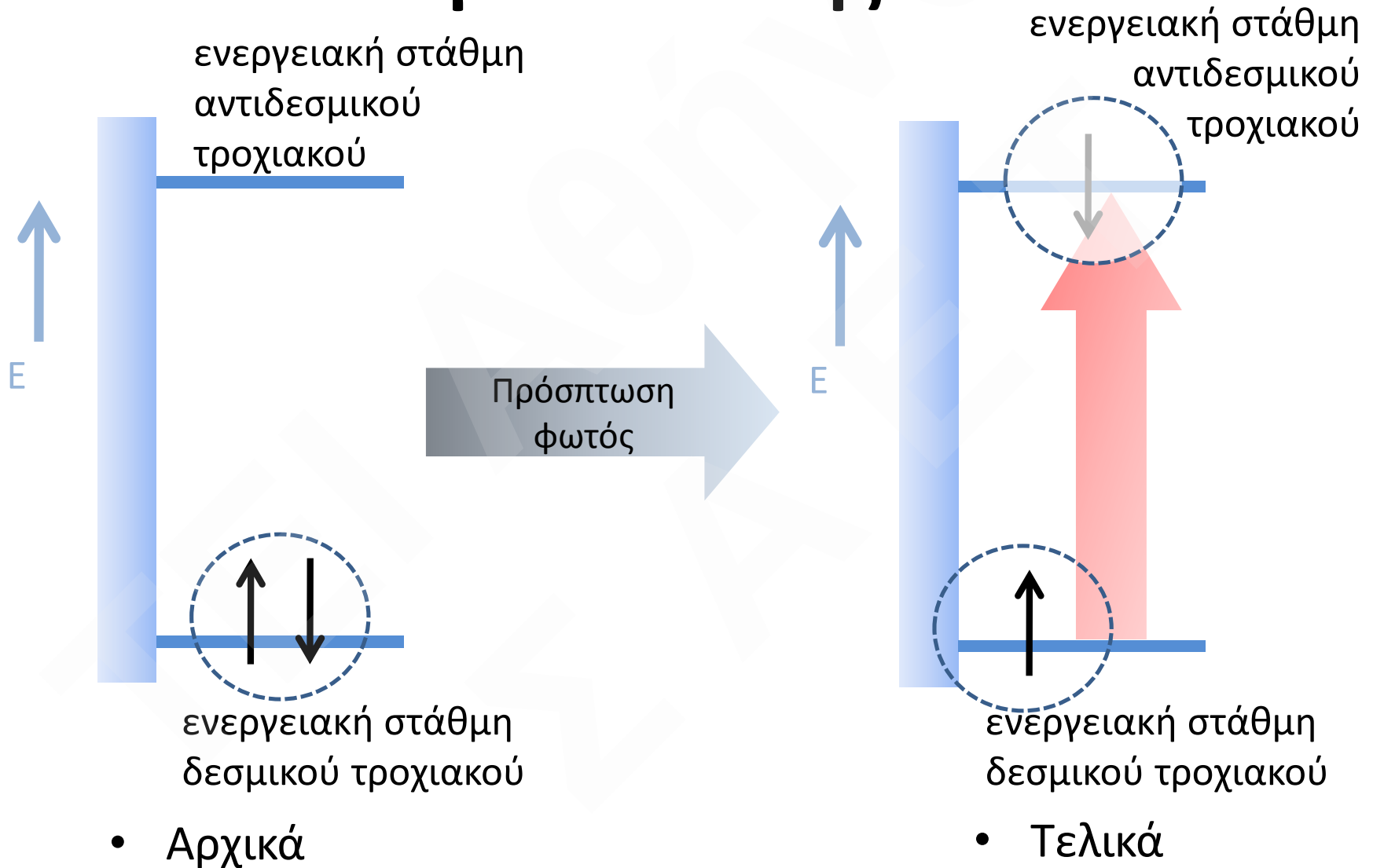
- Οι βαφές οι οποίες από τα αρχαιότατα χρόνια είχαν χρησιμοποιηθεί στην βαφή των υφασμάτων είναι οργανικές χημικές ενώσεις που απορροφούν την ορατή ακτινοβολία σε περιοχές αντίστοιχες με το χρώμα που κατέχουν.
- Παράδειγμα: αν μια χρωστική εμφανίζεται κόκκινη, τότε απορροφά στο μπλε-πράσινο τμήμα της ορατής περιοχής (μέγιστο απορρόφησης περίπου στα 500nm).

Το χρώμα στις οργανικές χημικές ενώσεις

(1 από 2)

- Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στο υπεριώδες και το ορατό παρατηρείται επειδή συμβαίνει μια εσωτερική διαδικασία σε κάθε μόριο που καλείται **ηλεκτρονιακή μετάπτωση**.
- Όλες οι χημικές ενώσεις απορροφούν σε κάποια περιοχή του υπεριώδους.
- Όταν συντρέχουν επιπλέον παράγοντες ώστε ένα μόριο να απορροφά και στο ορατό, τότε αυτό εμφανίζεται έγχρωμο.

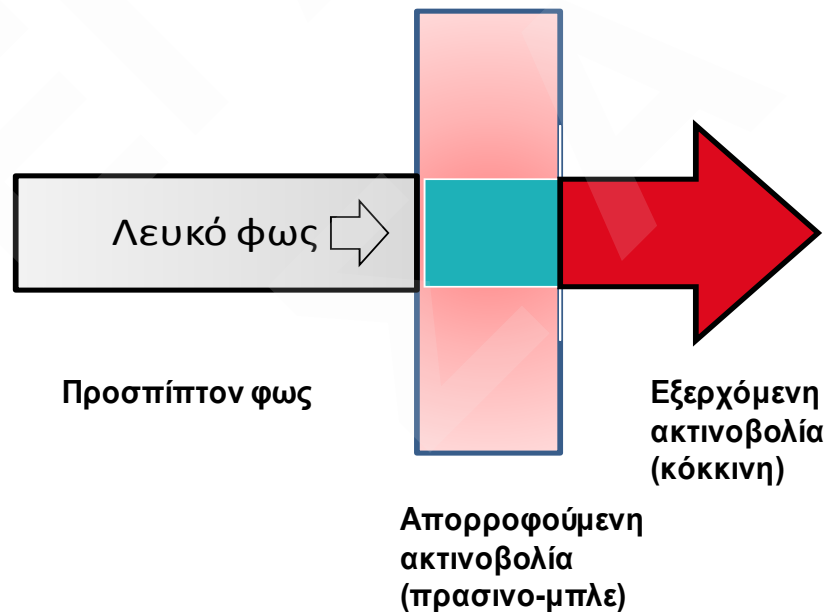
Η διαδικασία της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης



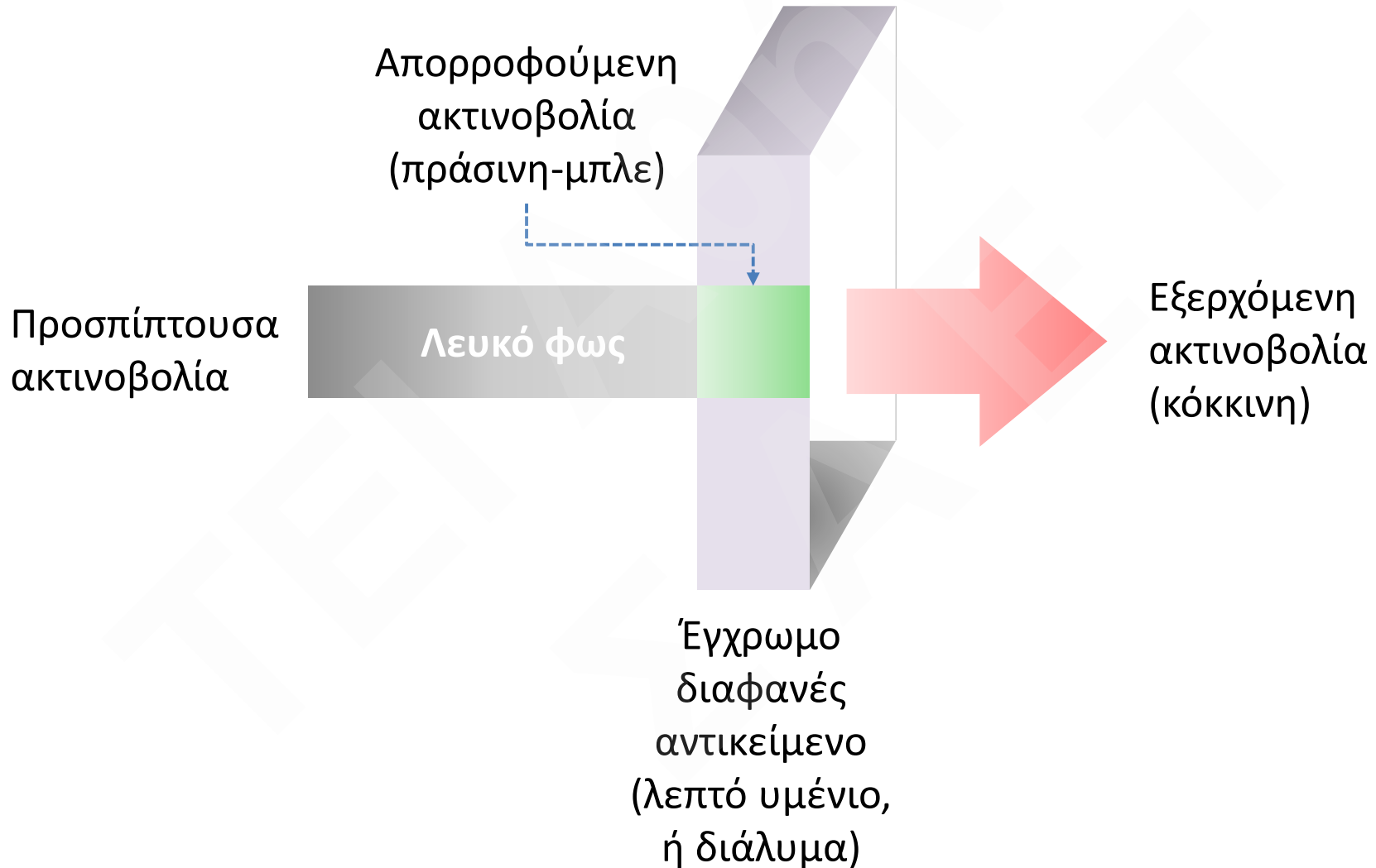
Το χρώμα στις οργανικές χημικές ενώσεις

(2 από 2)

- Ένα **κόκκινο** διαφανές αντικείμενο έχει το συγκεκριμένο χρώμα επειδή από το λευκό προσπίπτον φως απορροφάται επιλεκτικά η **μπλε-πράσινη** συνιστώσα (περιοχή από 450-620 nm) και εξέρχονται οι συνιστώσες που δεν απορροφώνται (**ιώδης, πορτοκαλί και κόκκινη**) των οποίων η σύνθεση δίνει την απόχρωση του **κόκκινου**.

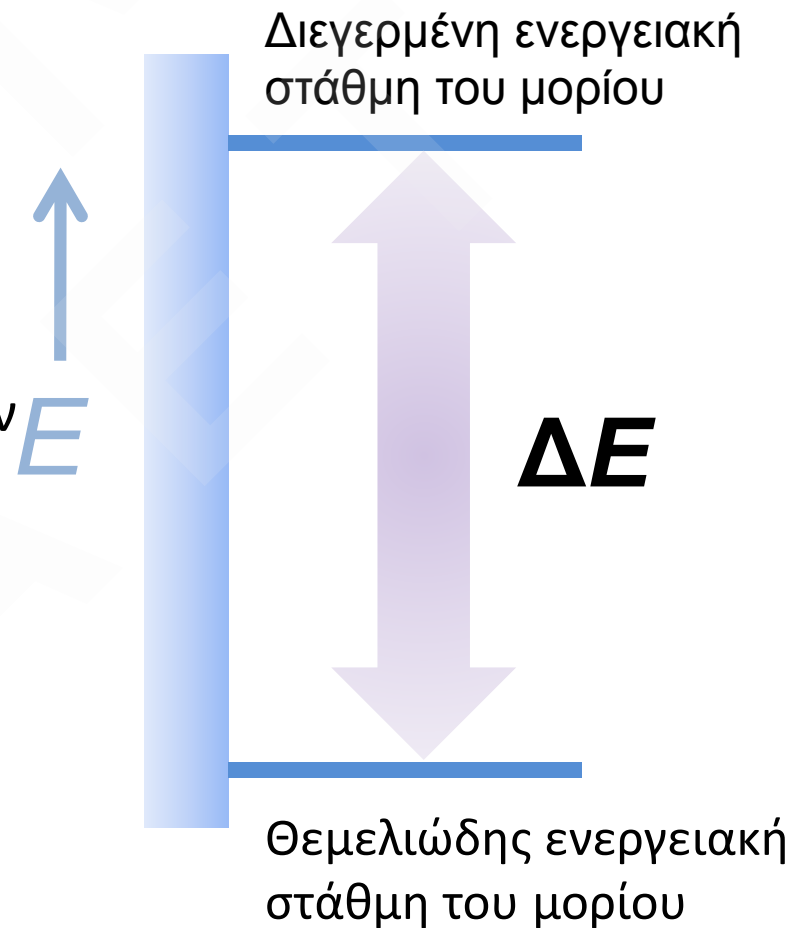


Παρατηρούμενο χρώμα λόγω απορρόφησης



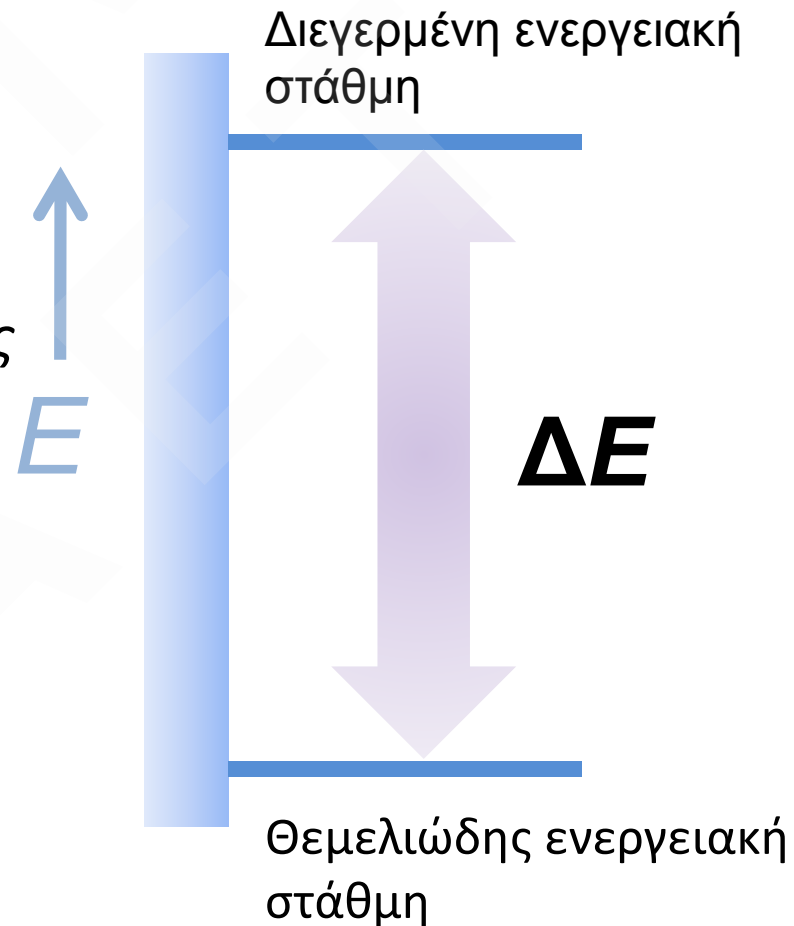
Απορρόφηση της ακτινοβολίας στο UV-ορατό: μοριακός μηχανισμός

- Τα μόρια **όλων** των χημικών ενώσεων (οργανικών και ανοργάνων) απορροφούν στο υπεριώδες και ορισμένα από αυτά στο ορατό, με ένα κοινό μηχανισμό:
- Σε αυτές, ένα **ηλεκτρόνιο** απορροφά την ακτινοβολία στο UV ή το ορατό.
- Σαν αποτέλεσμα όλη η **ενέργεια του μορίου** στο σύνολό της αυξάνεται και λέμε ότι αυτό μεταπίπτει στη **διεγερμένη** κατάσταση.



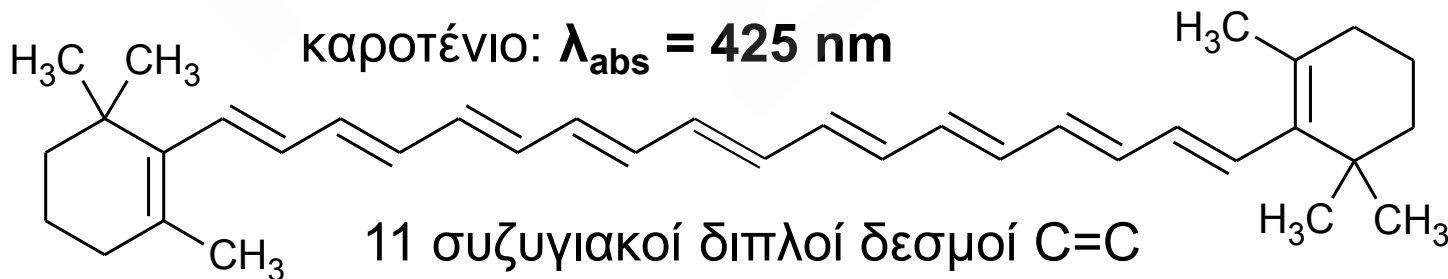
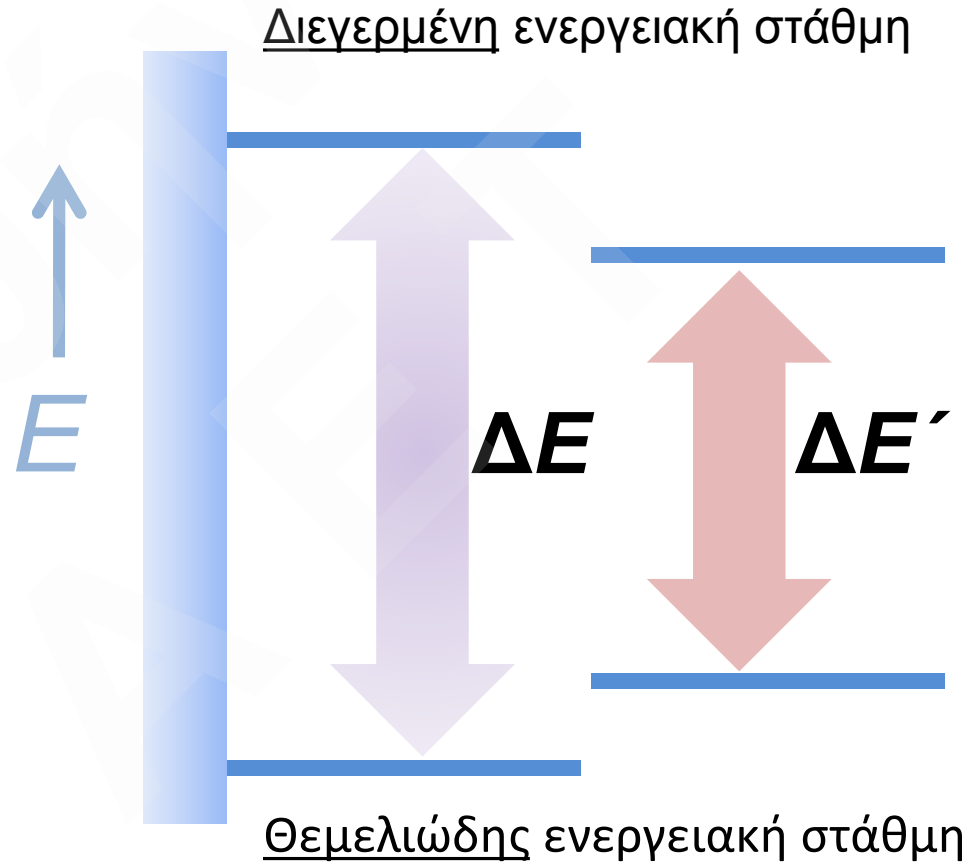
Χρωμοφόρες ομάδες

- Η απορρόφηση στο **ορατό** δεν είναι πολύ συνηθισμένο φαινόμενο.
- Οι περισσότερες οργανικές χημικές ενώσεις απορροφούν στο υπεριώδες (UV) και συνεπώς φαίνονται *άχρωμες* (λόγω διαπερατότητας) ή *λευκές* λόγω ανάκλασης.
- Μόνο όταν υπάρχουν **χρωμοφόρες** ομάδες (δηλαδή διπλοί δεσμοί C=C, C=O, C=S, C=N, N=N) το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης βρίσκεται σε χαμηλές ενέργειες.



Συζυγιακοί διπλοί δεσμοί

- Όταν υπάρχουν **χρωμοφόρες** ομάδες (διπλοί δεσμοί C=C) σε **συζυγία**, η ενέργεια του μορίου μειώνεται
- το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης (λ_{\max}) βρίσκεται σε πιο κοντά στο ορατό.

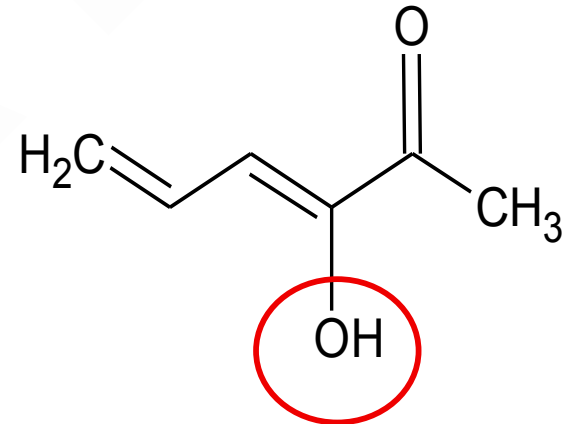
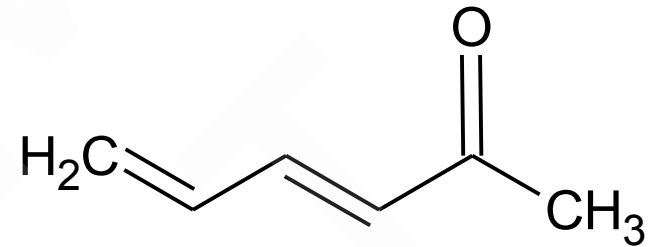


Αυξόχρωμες ομάδες (1 από 2)

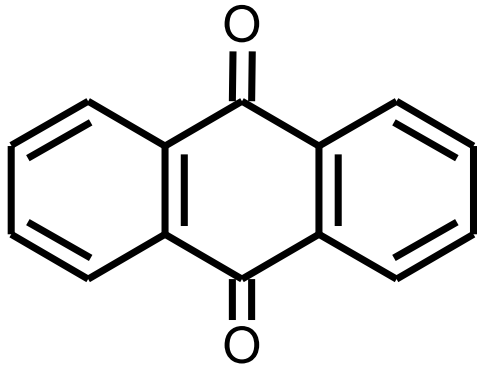
- Εκτός από τις χρωμοφόρες ομάδες, η βαθυχρωμική μετατόπιση εντείνεται και από την παρουσία **αυξόχρωμων** ομάδων.
- Αυξόχρωμες ομάδες: **-OH**, **-NH₂**, οι οποίες μετατοπίζουν την απορρόφηση δεξιά, και **-Cl**, **-Br** οι οποίες μετατοπίζουν την απορρόφηση αριστερά).
- Με ελάχιστες αλλαγές στον αριθμό των συζυγιακών χρωμοφόρων ομάδων και των αυξόχρωμων ομάδων είναι δυνατή η απορρόφηση σε κάθε δυνατό μήκος κύματος.
- Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορούν τα οργανικά μόρια να αποκτούν κάθε δυνατή απόχρωση.

Αυξόχρωμες ομάδες (2 από 2)

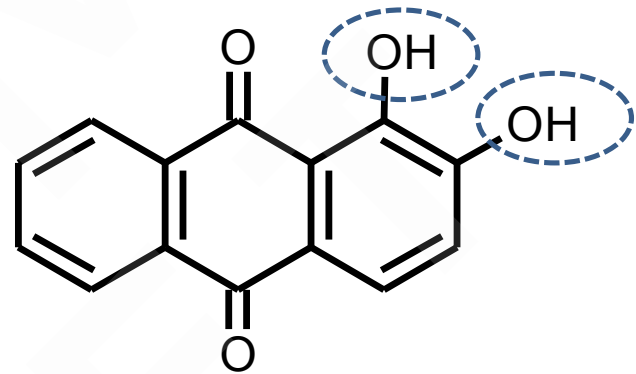
- Οι ομάδες **OH**, **NH₂**, **Cl**, **Br**, **I**, που συνδέονται με χρωμοφόρες ομάδες σε ένα μόριο ονομάζονται **αυξόχρωμες**.
- Προκαλούν μετατόπιση του μεγίστου απορρόφησης σε **μεγαλύτερα λ** (προς τα δεξιά): δηλαδή **βαθυχρωμική μετατόπιση**.



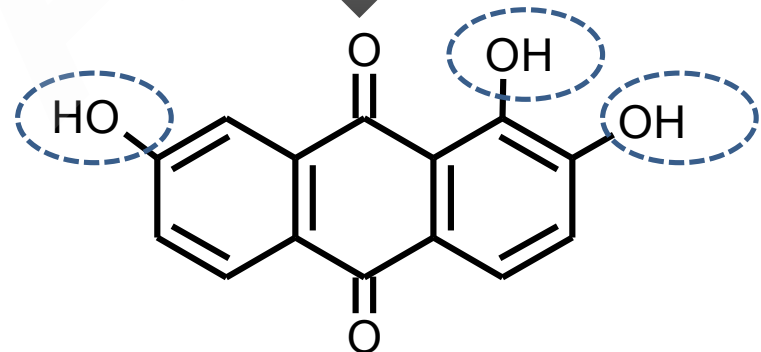
Ανθρακινόνες



ανθρακινόνη



αλιζαρίνη

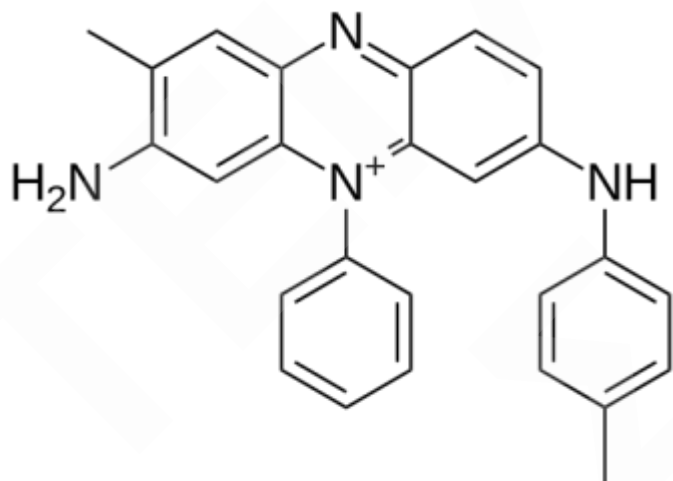


Συνθετικές οργανικές χρωστικές (1 από 4)

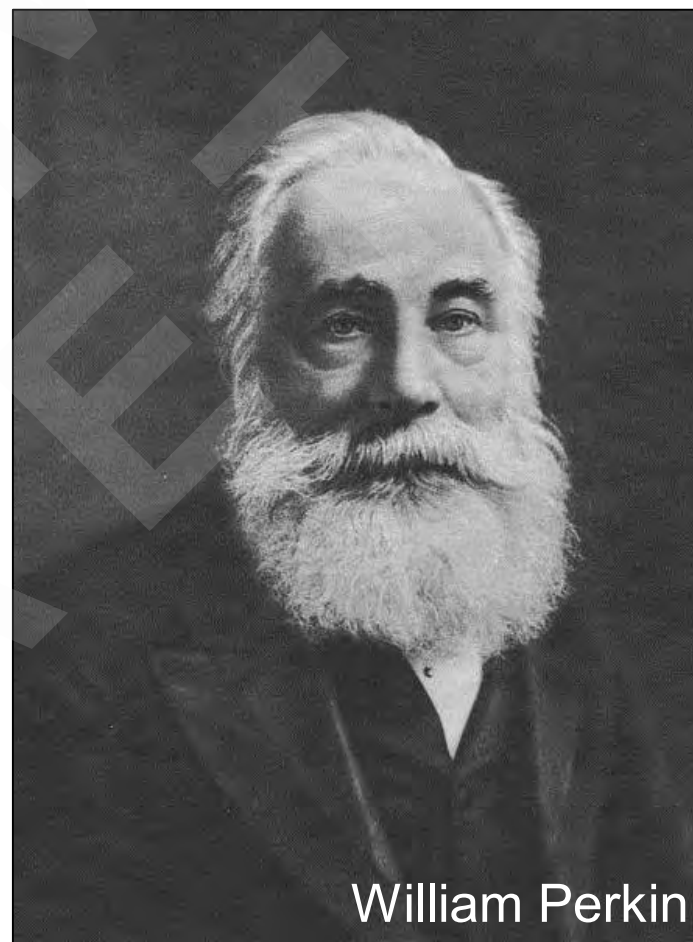
- Με την έκρηξη της χημείας από τις αρχές του εικοστού αιώνα, έγινε προσπάθεια να συντεθούν χρωστικές, και μάλιστα με μεγαλύτερη ποικιλία και ευφάνταστα χρώματα, ώστε να δώσουν πλούτο στις βιομηχανίες χημικών κυρίως της Γερμανίας, της Αγγλίας και πιο πρόσφατα των ΗΠΑ και να χρωματίσουν την καθημερινότητα των ανθρώπων.
- Η **μωβειΐνη** (ή ματζέντα), ήταν η πρώτη συνθετική βαφή που ανακαλύφθηκε (δηλαδή συντέθηκε στο εργαστήριο, και μάλιστα κατά λάθος!), και έδωσε πλούτο στον Άγγλο χημικό Perkins.
- Έκτοτε, πολλές βαφές συντέθηκαν στο εργαστήριο, με σημαντικότερο παράδειγμα εκείνο του **ινδικού** (indigo).

Συνθετικές οργανικές χρωστικές (2 από 4)

- Μωβεΐνη.
- Συντέθηκε τυχαία το 1856 από τον Perkin στην προσπάθειά του να συνθέσει την κινίνη (ένα πανάκριβο τότε φάρμακο για την ελονοσία).



Μωβεΐνη Α

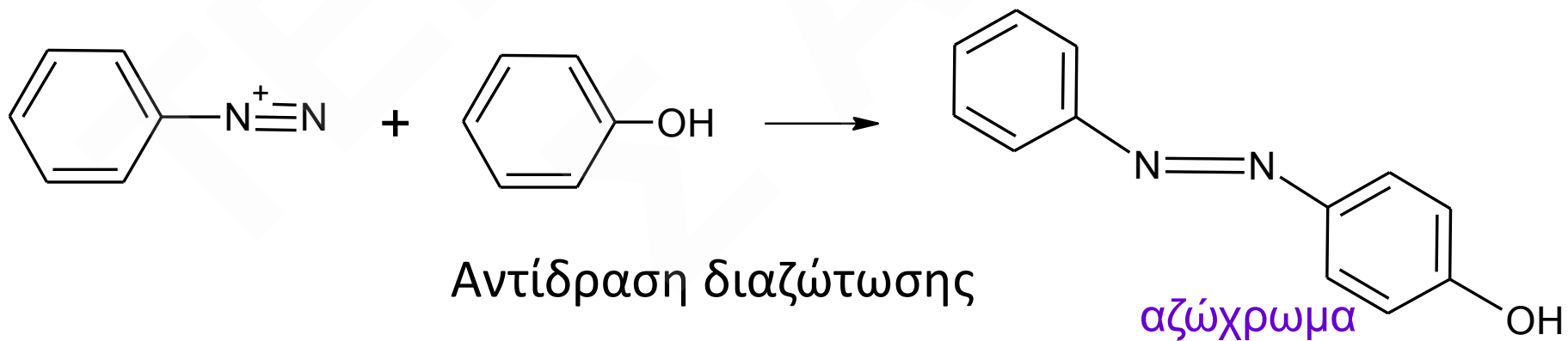
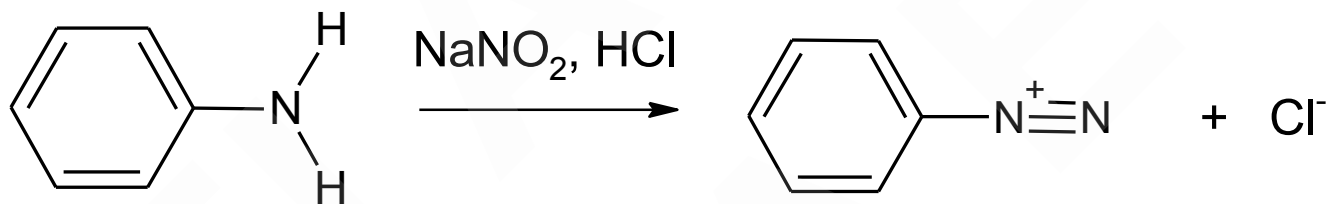


William Perkin

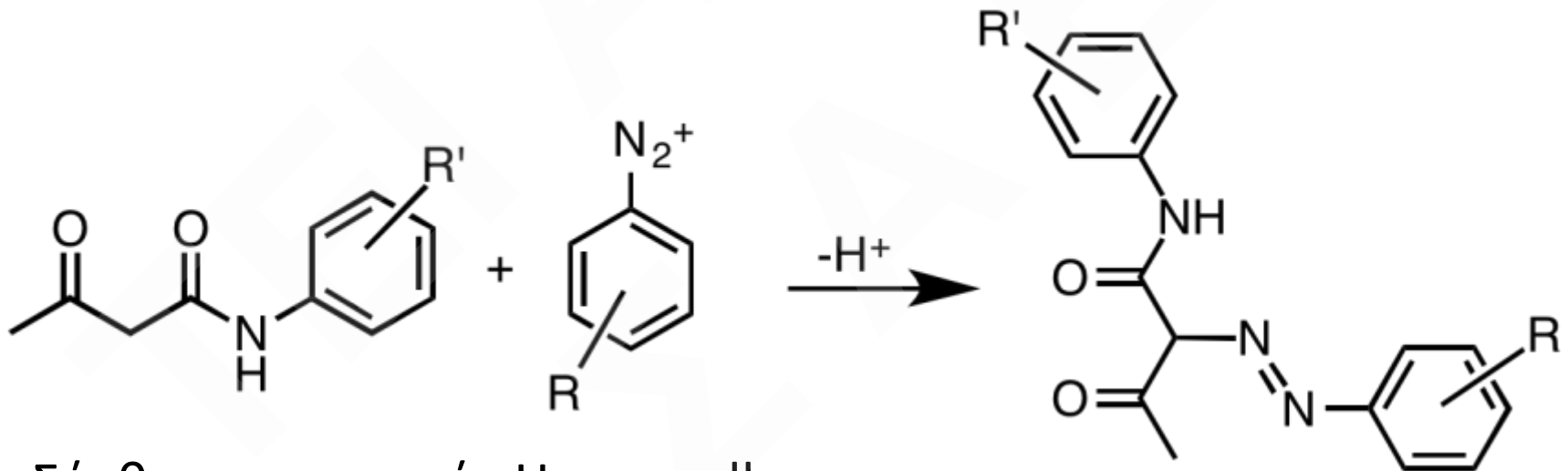
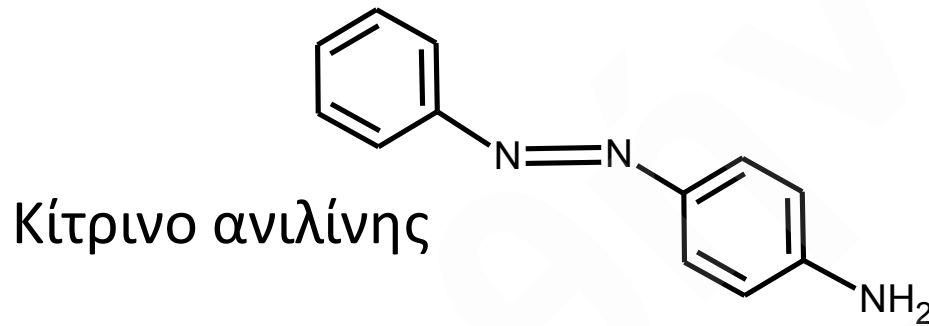
“[William Henry Perkin](#)” by Ineuw
available under Public Domain

Συνθετικές οργανικές χρωστικές (3 από 4)

- Χρώματα ανιλίνης / αζωχρώματα.
- Γερμανία: Δημιούργησαν τη μεγάλη έκρηξη στη βιομηχανία χρωμάτων και τη χημική βιομηχανία εν γένει.



Συνθετικές οργανικές χρωστικές (4 από 4)



Σύνθεση της σειράς Hansa yellow

"HansaYellowPigmentsCorrected", by Smokefoot available under CC BY-SA 3.0

Συνθετικές Βαφές (1 από 2)

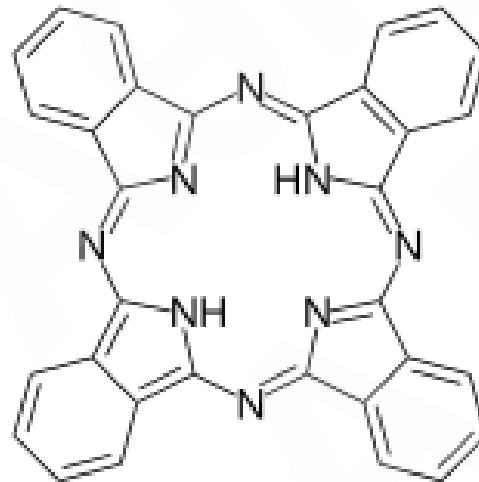
- Οργανικές χρωστικές που συνδέονται μέσω προσρόφησης, ή σχηματισμού δεσμών με υποστρώματα:
 - Υφάσματα (βαμβακερό, λινό, μαλλί, συνθετικά υφάσματα),
 - Χαρτί,
 - Πλαστικές ύλες,
 - Καλλυντικά,
 - Τροφές.

Συνθετικές Βαφές (2 από 2)

- Οι περισσότεροι τύποι βαφών είχαν ήδη συντεθεί κατά τον 19^ο αιώνα.
 - Σύνθεση της μωβεΐνης (Perkin),
 - Σύνθεση αζωχρωμάτων,
 - Σύνθεση της ινδιγοτίνης,
 - Σύνθεση της ανθρακινόνης.

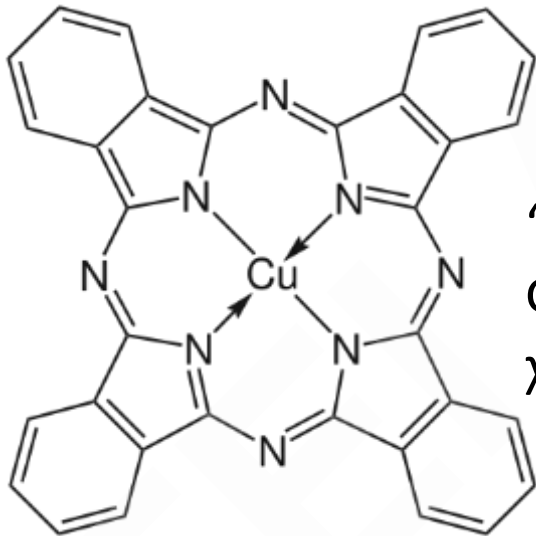
Φθαλοκυανίνες

Μητρική ένωση:
φθαλοκυανίνη



“Phthalocyanine” by [Choi](#) available
under Public Domain

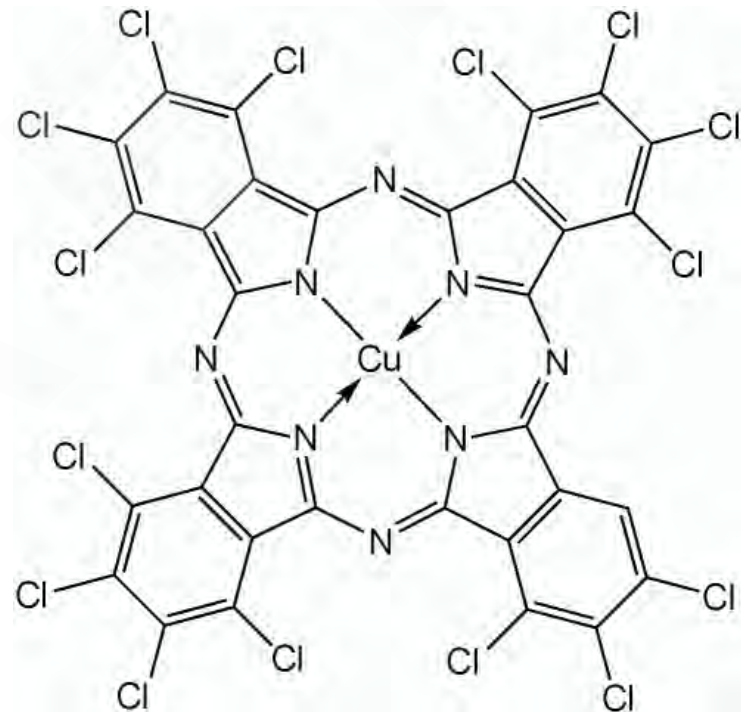
Φθαλοκυανίνες



“Phthalo Blue”
Φθαλοκυανίνη
χαλκού (PB15)

“Copper phthalocyanine” by [Leyo](#)
available under Public Domain

Χλωριωμένη Φθαλοκυανίνη
χαλκού ή πράσινο της
φθαλοκυανίνης (PG7)



“Phthalocyanine Green G” by [Pngbot](#)
available under Public Domain

Τα δεδομένα του 20^{ου} αιώνα

- Τις δεκαετίες 1930-1950 εισήχθησαν στην αγορά συνθετικές ίνες όπως νάιλον, πολυεστερικές, πολυακρυλονιτριλικές.
- Η οικονομική κρίση του 1970 αύξησε σημαντικά τις τιμές των πρώτων υλών, οπότε αναζητήθηκαν νέες βαφές χαμηλότερου κόστους:
- Οι ανθρακινόνες αντικαταστάθηκαν από ετεροκυκλικά αζωχρώματα και βενζο-διφουρανόνες,
- Από τη δεκαετία του 1990, τα πιο σημαντικά (οικονομικά) υφάσματα είναι τα βαμβακερά και τα πολυεστερικά.

Βιβλιογραφία

- R. M. Christie, Colour Chemistry, RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry, 2001.
- Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, K. Hynger (ed.), Wiley-VCH, 2003.
- High Performance Pigments, H. M. Smith (ed.), Wiley-VCH, 2002.
- P. F. Schatz , “Indigo and Tyrian Purple – In Nature and in the Lab”, *J. Chem. Educ.* 78 (11) , pp. 1442-1443.
- C. J. Cooksey , “Tyrian Purple : 6,6'-Dibromoindigo and Related Compounds”, *Molecules* 6 (9) , pp. 736-769 (2001) ; Figure 2 , p. 745.
- Philip Ball, Bright Earth, Penguin Books, London 2002.

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

