

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**Μαρία Ζαρκογιάννη
Χημικός Α.Π.Θ.**

**ΧΡΩΜΑ, ΑΝΤΟΧΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ
ΤΗΣ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΗΣ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΚΑΙ ΚΙΤΡΙΝΕΣ**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ευφορία Τσατσαρώνη

**Διπλωματική Εργασία για την απόκτηση
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2008**

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**Μαρία Ζαρκογιάννη
Χημικός Α.Π.Θ.**

**ΧΡΩΜΑ, ΑΝΤΟΧΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ
ΤΗΣ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΗΣ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΚΑΙ ΚΙΤΡΙΝΕΣ**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ευφορία Τσατσαρώνη

**Διπλωματική Έργασία για την απόκτηση
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2008**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	iv
1. Θεωρητικό Μέρος.....	σελ.1
1.1 Υφάνσιμες Ίνες.....	2
1.1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	2
1.1.2 Χαρακτηριστικά των Ινών.....	3
1.1.3 Ταξινόμηση των Ινών.....	4
1.1.4 Φυσικές Κυτταρινικές Ίνες-Βαμβάκι.....	5
1.1.5 Φυσικές Πρωτεϊνικές Ίνες-Μαλλί.....	9
1.2 Χρωστικές.....	16
1.2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	16
1.2.2 Τα χρώματα του Φάσματος-Η Αίσθηση του Χρώματος.....	17
1.2.3 Σχέση Χρώματος-Δομής.....	21
1.3 Φυσικές Χρωστικές.....	26
1.3.1 Πηγές των Φυσικών Χρωστικών.....	29
1.3.2 Ταξινόμηση των Φυσικών Χρωστικών.....	30
1.4 Παραδοσιακές Φυσικές Χρωστικές και τα κύρια Χρωμοφόρα Συστατικά τους.....	32
1.4.1 Αλιζαρίνη-Πουρπουρίνη (Ριζάρι).....	32
1.4.2 Ινδικό (Η Ισατίς Και Η Ινδικοφόρος).....	33
1.4.3 Κροκίνη (Κρόκος).....	34
1.5 Πρόστιψη- Προστύμματα.....	35
1.6 Χρωματομετρία.....	40
1.6.1 Στοιχεία Χαρακτηρισμού του Χρώματος.....	40
1.6.2 Χρωματομετρικά Συστήματα.....	43
1.7 Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους.....	50
1.7.1 Μέτρηση Απορρόφησης-Διαπερατότητας (Νόμος Lambert-Beer).....	51
1.8 Φασματοφωτομετρία Ανάκλασης.....	52
1.8.1 Συντελεστής Φασματικής Ανάκλασης $R(\lambda)$	53
1.8.2 Έκφραση και Μέτρηση της Χρωματικής Διαφοράς ΔE^*	53
1.8.3 Μέτρηση Ανάκλασης (Νόμος Kubelka-Munk).....	57
1.9 Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	59
1.9.1 Ορισμός-Έννοιες.....	59
1.9.2 Οργανολογία-Τεχνικές Φασματοσκοπίας Υπερύθρου.....	62
1.9.3 Τεχνικές Ανάλυσης με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	63

1.9.4 Φασματοσκοπία <i>micro-FTIR</i>	65
1.9.5 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας <i>FTIR</i> στην Ανάλυση Χρωστικών.....	65
1.10 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	66
1.10.1 Ορισμός – Ιστορική Αναδρομή-Πλεονεκτήματα.....	66
1.10.2 Ταυτοποίηση Οργανικών Φυσικών Χρωστικών με <i>HPLC</i>	67
1.10.3 Πειραματική Διάταξη Υγρού Χρωματογράφου.....	68
1.10.4 Αρχή Λειτουργίας της <i>HPLC</i>	69
2. Πειραματικό Μέρος.....	70
2.1 Υλικά.....	71
2.2 Συσκευές.....	73
2.3 Μέθοδοι.....	77
2.3.1 <i>Εκχύλιση χρωστικών</i>	77
2.3.2 <i>Πρόστυψη</i>	78
2.3.3 <i>Βαφή</i>	78
2.3.4 <i>Αντοχή στο Πλύσιμο</i>	79
2.3.5 <i>Αντοχή στην Τριβή</i>	80
2.3.6 <i>Αντοχή στην Ακτινοβολία</i>	80
2.3.7 <i>Μέτρηση του Χρώματος</i>	80
2.3.8 <i>Μέτρηση του λιμανικού Απορρόφησης</i>	81
2.3.9 <i>Φάσματα Ανάκλασης και τιμές K/S(K-M Units)</i>	81
2.3.10 <i>Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)</i>	82
2.3.11 <i>Φάσματα Υπερύθρου</i>	83
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	84
3.1 <i>Ριζάρι ή Ερυθρόδανο</i>	85
3.2 <i>Αμερικανική Κογχινίλη</i>	94
3.3 <i>Αλκάνα ή Άγχουσα</i>	102
3.4 <i>Αιματόξυλο</i>	109
3.5 <i>Κνήκος</i>	117
3.6 <i>Χένα</i>	124
3.7 <i>Σανταλόξυλο</i>	132
4. Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση Γνωστού και Αγνώστου Δείγματος με τη χρήση HPLC και <i>micro-FTIR</i>.....	140
4.1 <i>Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)</i>	141
4.1.1 <i>Βαθμονόμηση του Οργάνου</i>	141

4.1.2 HPLC- <i>Ριζάρι</i>	144
4.1.3 HPLC- <i>Βαμβακερό και Μάλλινο Ύφασμα Βαμμένο με Ριζάρι</i>	146
4.1.4 HPLC- <i>Άγνωστο Δείγμα</i>	151
4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου <i>micro-FTIR</i>	153
4.3 Οπτικό Στερεοσκόπιο.....	157
4.4 Ιστορικά Στοιχεία του Άγνωστου Υφασμάτινου Δείγματος.....	159
5. Γενικά Συμπεράσματα.....	162
5.1 Χρωματομετρία.....	163
5.2 Ιδιότητες Αντοχών.....	170
Παράρτημα Α.....	175
Παράρτημα Β.....	183
Παράρτημα Γ.....	192
Παράρτημα Δ.....	200
Βιβλιογραφία.....	205

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρησιμοποίηση των φυσικών χρωστικών στην κλωστοϋφαντουργία ανάγεται στην προϊστορική εποχή. Τα φυσικά χρώματα (φυτικής ή ζωικής προέλευσης), ήταν τα πρώτα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν και μέχρι και τα μέσα του περασμένου αιώνα κατείχαν την αποκλειστικότητα. Στα χρόνια που ακολούθησαν, τις φυσικές χρωστικές αντικατέστησαν, σχεδόν πλήρως, συνθετικά χρώματα. Τα τελευταία χρόνια όμως το ενδιαφέρον για τη βαφή με φυσικές χρωστικές αυξάνεται συνεχώς. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω των αυστηρότερων προδιαγραφών που επιβάλει η Ευρωπαϊκή Ένωση, όσον αφορά την προστασία του περιβάλλοντος. Η βαφή με συνθετικά χρώματα επιβαρύνει το περιβάλλον, διότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού και ενέργειας και επίσης οδηγεί στη δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων. Με τη χρησιμοποίηση φυσικών χρωστικών η σπατάλη ενέργειας και νερού, καθώς και η επιβάρυνση του περιβάλλοντος, είτε εξαλείφονται είτε μειώνονται στο ελάχιστο.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η βαφή μάλλινων και βαμβακερών ινών με επτά διαφορετικές χρωστικές της παραδοσιακής υφαντουργίας. Από αυτές οι έξι είναι φυτικές: ριζάρι (madder), χέννα (henna), άγχουσα (alkanna), αιματόξυλο (brazilwood), σανταλόξυλο (sandalwood), κνήκος (safflower) και μία είναι ζωική, η κογχινίλη (cochineal).

Μελετήθηκαν και αποτιμήθηκαν οι βαφικές ιδιότητες υδατικών εκχυλισμάτων των παραπάνω χρωστικών, καθώς και οι ιδιότητες αντοχής στην υγρή κατεργασία, στο φως, στην υγρή και ξηρή τριβή των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών ινών απευθείας και μετά από κατεργασία με προστύμματα. Η πρόστυψη, διαδικασία που στοχεύει στη βελτίωση της βαφής και της αντοχής των βαμμένων ινών σε διάφορες κατεργασίες, αλλά και στην επίτευξη πολλών αποχρώσεων, έγινε με τα εξής προστύμματα: στυπτηρία, SnCl_2 , στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 . Στην περίπτωση των βαμβακερών πραγματοποιήθηκε και μια ειδική πρόστυψη που περιλαμβάνει μια αρχική πρόστυψη με στυπτηρία και μια δεύτερη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Έγινε επίσης μέτρηση του χρώματος των βαμμένων απευθείας και μετά από πρόστυψη δειγμάτων και αποτιμήθηκε η επίδραση της πρόστυψης στην αλλαγή της χροιάς τους.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γνωστών και αγνώστου δείγματος με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) και micro-FTIR.

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό μέρος. Περιγράφονται σε αυτό στοιχεία των φυσικών χρωστικών, των βαφικών τεχνικών, των προστυμμάτων, των ιδιοτήτων αντοχών, της χρωματομετρίας, της υγρής χρωματογραφίας και των φασματοσκοπικών μεθόδων. Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος. Δίνονται στοιχεία των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνταγές βαφής που ακολουθήθηκαν, οι συσκευές, οι τεχνικές μέτρησης του χρώματος, των αντοχών, η πειραματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας και οι φασματοσκοπικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν. Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται οι πειραματικές μετρήσεις χρώματος και αντοχών για κάθε μια από τις φυσικές χρωστικές, καθώς και κάποια συμπεράσματα για κάθε μια από αυτές. Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γνωστών και αγνώστου δείγματος με HPLC και micro-FTIR. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο δίνονται τα γενικά συμπεράσματα τόσο για τη χρωματομετρία όσο και για τις ιδιότητες αντοχών των φυσικών χρωστικών στο σύνολό τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Ε. Τσατσαρώνη, επιβλέπουσα της διπλωματικής, για την υπόδειξη του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση, την κατανόηση, αλλά και την ελευθερία που μου παραχώρησε στην ανάπτυξη των εννοιών που αναφέρονται στην παρούσα διπλωματική.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επίκουρο καθηγητή κ. Γ. Ελευθεριάδη και την επίκουρο καθηγήτρια κ. Ε.Α. Βαρέλλα για τη βοήθεια τους στη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσης διπλωματικής αλλά και την αποδοχή της συμμετοχής τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή του τμήματος Σχεδιασμού Παραγωγής Ενδυμάτων - Τ.Ε.Ι. Κιλκίς , κ. Γ. Σαββίδη για τη βοήθεια και τη συνεργασία.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για την κατανόηση και την ηθική συμπαράσταση όλο αυτό το διάστημα.

Θεωρητικό^{μέρος}

1.1 ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ

1.1.1 Ιστορική Αναδρομή



Οι υφάνσιμες ίνες είναι στερεά οργανικά πολυμερή με χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες και γεωμετρικές διαστάσεις: το μήκος τους είναι πολλαπλάσιο της διαμέτρου.

Οι φυσικές υφάνσιμες ίνες χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο

πριν χιλιάδες χρόνια: το λινάρι στην Αίγυπτο από το 5.000 π.Χ., το μετάξι στην Κίνα, το μαλλί στην Ευρώπη και Μέση Ανατολή, το βαμβάκι στην Ινδία και την Αμερική από το 3.000 π.Χ. Ωστόσο μόνο στα τέλη του 18^{ου} αιώνα, όταν καθιερώθηκαν και άρχισαν να εφαρμόζονται μηχανικές και χημικές μέθοδοι κατεργασίας και εξευγενισμού της πρώτης ύλης (π.χ. γνέσιμο, λεύκανση του βαμβακιού) έπαψε η υφάνσιμη ίνα να αποτελεί αντικείμενο της οικιακής οικονομίας. Από την εποχή αυτή καθιερώθηκε το βαμβάκι ως η περισσότερο χρησιμοποιούμενη παγκοσμίως υφάνσιμη ίνα, θέση που κατέχει μέχρι σήμερα.

Και ενώ το βαμβάκι αποτελεί και θα αποτελεί για πολλά ακόμη χρόνια την κύρια υφάνσιμη ίνα και οι φυσικές υφάνσιμες ίνες γενικά καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής, η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού της γης κατέστησε αναγκαία την εξεύρεση και άλλων πηγών παραγωγής υφάνσιμων ινών. Έτσι εμφανίστηκαν οι τεχνητές υφάνσιμες ίνες.

Μερικοί σημαντικοί σταθμοί στην εξέλιξη των τεχνητών υφάνσιμων ινών είναι:

- Η διαλυτοποίηση της κυτταρίνης σε χαλκοαμμωνιακό διάλυμα.
- Η παραγωγή κυτταρινικών παραγώγων που μπορούν να νηματοποιηθούν από διάλυμα, όπως οι νιτρικοί και οξικοί εστέρες της κυτταρίνης.
- Η μετατροπή της κυτταρίνης σε ξανθογονική κυτταρίνη, η οποία στη συνέχεια νηματοποιείται και αναγεννώνται οι ίνες κυτταρίνης (ραιγιόν βισκόζης).
- Η σύνθεση του νάιλον 66 και του νάιλον 6 και η βιομηχανική παραγωγή τους (Du Pont de Nemours).
- Η ανάπτυξη και βιομηχανική παραγωγή στη συνέχεια των πολυεστερικών ινών. Τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες είναι σήμερα τα κυριότερα πολυμερή, που μπορούν να νηματοποιηθούν από τήγμα.

- Η παραγωγή συνθετικών ινών από πολυμερή όπως το πολυακρυλονιτρίλιο, που δε νηματοποιούνται από τήγμα έγινε δυνατή με τη χρησιμοποίηση νέων διαλυτών, π.χ. διμεθυλοφορμαμιδίου.
- Ο στερεοειδικός πολυμερισμός του προπυλενίου οδήγησε στην παραγωγή των πολυολεφινικών ινών.
- Η σύνθεση πολυμερών με εξαιρετικές ιδιότητες ελαστικότητας, συνεκτικότητας, στιλπνότητας, θερμικής αντοχής κ.λ.π. άνοιξε το δρόμο για την εμφάνιση ινών με ιδιαίτερες απαιτήσεις.
- Τέλος εκτός από τα οργανικά πολυμερή και ανόργανα υλικά, όπως γυαλί, άνθρακας κ.λ.π. μπορούν να μορφοποιηθούν σε ίνες.[1,4]

1.1.2 Χαρακτηριστικά των Ινών

Κάθε ίνα χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω μεγέθη:

Πυκνότητα (fineness)

Το πάχος των ινών κυμαίνεται μεταξύ 10-50μm. Όμως ακόμη και η ελάχιστη διαταραχή της ομοιομορφίας της ίνας και της διατομής της επηρεάζει το πάχος της και εμποδίζει την αξιόπιστη μικροσκοπική μέτρηση. Έτσι για μια στατιστικά αξιόπιστη εκτίμηση της πυκνότητας της ίνας συνεκτιμώνται το μήκος και η μάζα της και προκύπτει η τιμή tex ως μονάδα πυκνότητας. Σύμφωνα με τα πρότυπα ISO η τιμή tex εκφράζει το βάρος σε gr 1000 m της ίνας. Η τιμή tex αντικατέστησε την παλιότερα χρησιμοποιούμενη μονάδα denier, που εκφράζει το βάρος 9000 m της ίνας σε gr.

Συνεκτικότητα (tenacity)

Αυτή εκφράζει τη δύναμη που χρειάζεται να εφαρμοστεί στην ίνα για να σπάσει. Εκφράζεται πάντα σε συνάρτηση με την πυκνότητα συνήθως ως η αντοχή σε εφελκυσμό στο σημείο θραύσης και μετράται σε centinewtons ανά tex (cN/tex ή cN/dtex ή N/tex). Η συνεκτικότητα των υφάνσιμων ινών κυμαίνεται από 10-300 cN/tex.

Επιμήκυνση

Ο μέγιστος βαθμός % επιμήκυνσης στο σημείο θραύσης ποικίλλει με τον τύπο των ινών. Οι συνήθεις υφάνσιμες ίνες και νήματα έχουν τιμές 10-70% ενώ π.χ. στις ίνες spandex (υψηλής ελαστικότητας) συναντώνται τιμές 300-700%.[1]

1.1.3 Ταξινόμηση των Ινών

Στα εργαστήρια της βιομηχανίας, δημιουργούνται συνεχώς ποικιλίες ινών, που απαντούν σε απαιτήσεις της βιομηχανίας, της ιατρικής τεχνολογίας, της μόδας κ.λ.π.

Μια συμβατική κατάταξη των ινών είναι αυτή που ακολουθεί:

Φυσικές Ινές

Φυτικές (κυτταρίνης) ίνες: βαμβάκι, λινό, κάνναβη, γιούτα, σίζαλ κ.τ.λ.

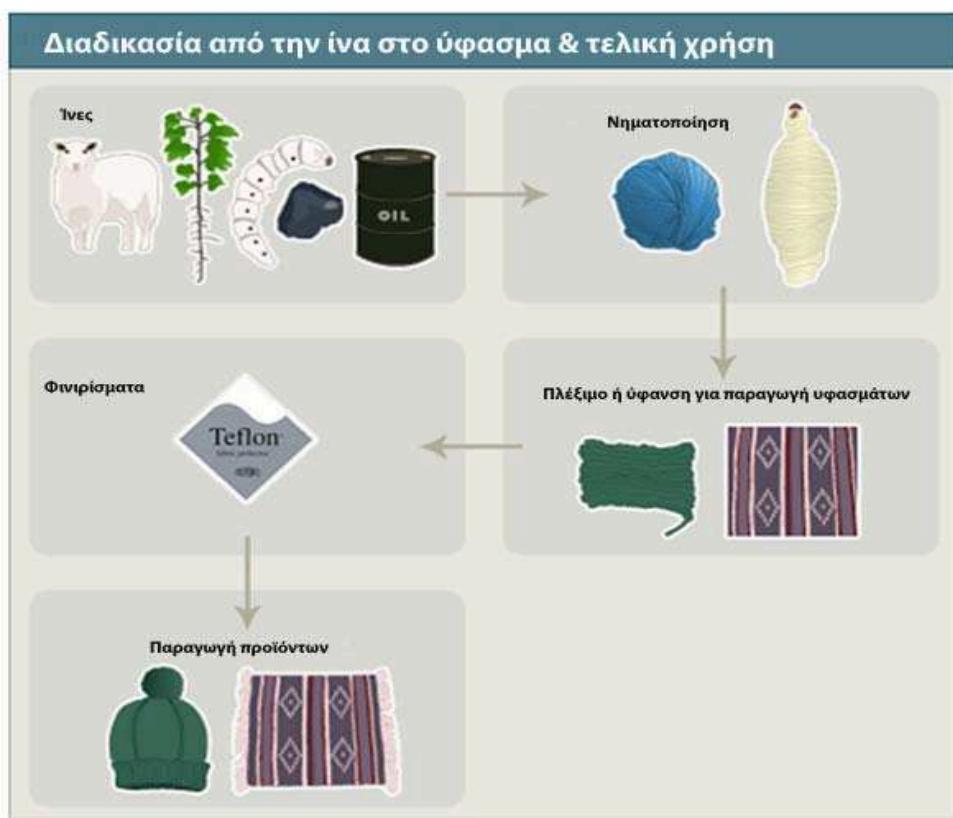
Ζωικές (πρωτεΐνικές) ίνες: μετάξι, μαλλί (προβάτου), τριχώματα άλλων ζώων (κασμίρ, μοχαίρ κ.λ.π.).

Τεχνητές Ινές

Προερχόμενες από φυσικά πολυμερή: αναγεννημένη κυτταρίνη (ραιγιόν βισκόζης, modal), οξικοί εστέρες της κυτταρίνης, πρωτεΐνικές (καζεΐνη).

Προερχόμενες από συνθετικά πολυμερή: πολυπροπυλένιο, πολυακρυλονιτρίλιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαμίδια (νάιλον 6, νάιλον 66), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες.

Άλλες (ανόργανες): ίνες άνθρακα, γυαλιού, μεταλλικές.[1,4]



1.1.4 Φυσικές Κυτταρινικές Ίνες-Βαμβάκι



Το βαμβάκι αναφέρεται στην Ινδία γύρω στα 3000 π.Χ. Η βαμβακερή ίνα αναφέρεται στην Ινδουιστική λογοτεχνία το 1500 π.Χ. και το «μαλλί του δέντρου» αναφέρεται από τον Ήρόδοτο.

Το ινδικό βαμβάκι ήλθε στην Ευρώπη από τον Μέγα Αλέξανδρο (356-323 π.Χ.).

Στην Ευρώπη και συγκεκριμένα στη Μ. Βρετανία η βιομηχανία βαμβακιού άρχισε στο τέλος του 18^{ου} αιώνα ενώ στην Αίγυπτο από το 1820 μ.Χ.

Στην Αμερική το βαμβάκι είναι γνωστό στο Μεξικό 7.000 χρόνια πριν, και στο Περού 2.000, η βιομηχανία ωστόσο αρχίζει και εκεί στο τέλος του 18^{ου} αιώνα.

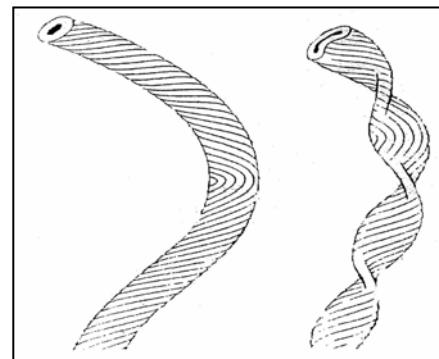
Ανάλογα με το μήκος των ίνων του το βαμβάκι χωρίζεται στις εξής ποιότητες:

A' Ποιότητα: μήκος 25-60mm, Αιγυπτιακό, Σουδανικό, Ισραηλινό

B' Ποιότητα: μήκος 13-33mm, Αμερικάνικο

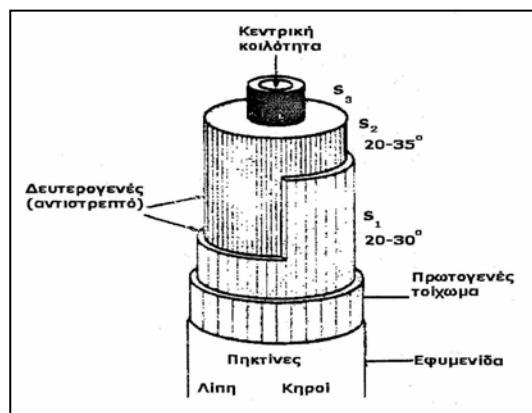
Γ' Ποιότητα: μήκος 9-25mm, Ασιατικό (γενικώς).

Οι ίνες του βαμβακιού αναπτύσσονται από τα επιδερμικά κύτταρα του σπόρου του βαμβακιού και παρουσιάζουν τη μορφή ενός κυλίνδρου σε μη ώριμη φάση, ενώ σε ώριμη φάση τη μορφή επίπεδης ταινίας πλάτους 12 – 20 μμ και μήκους 9–60 mm με έντονες συστροφές.



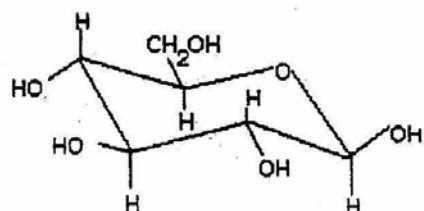
Κάθε ίνα μορφολογικώς αποτελείται από 3 κύρια μέρη :

- Πρωτογενές τοίχωμα
- Δευτερογενές (αντιστρεπτό)
- Κεντρική κοιλότητα

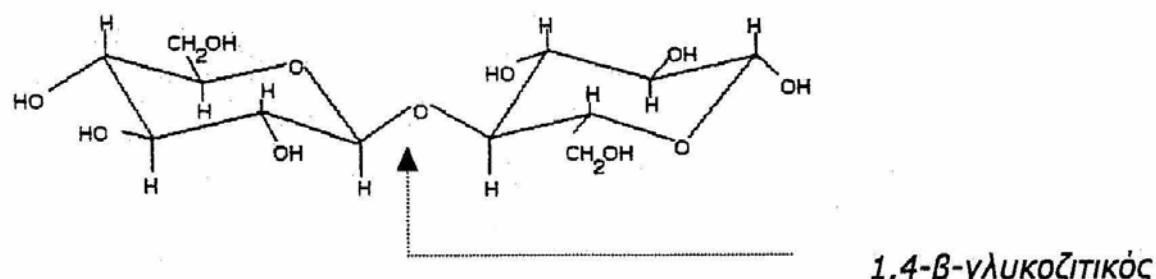


Το βαμβάκι, που είναι η σημαντικότερη φυσική κυτταρινική ίνα, αποτελείται κυρίως από **κυτταρίνη**, το κύριο συστατικό όλων των φυτικών υφάνσιμων ινών. Η κυτταρίνη χημικώς είναι ένα φυσικό γραμμικό πολυμερές το οποίο συνίσταται από μόρια β -D- γλυκόζης που ενώνονται μεταξύ τους με 1,4 – β – γλυκοζιτικούς δεσμούς. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι η κελλοβιόζη (δύο μόρια β -D- γλυκόζης ενωμένα με 1,4 – β – γλυκοζιτικούς δεσμούς). Το μοριακό βάρος της κυτταρίνης ποικίλλει ανάλογα με την προέλευσή της. Η κυτταρίνη του βαμβακιού έχει μοριακό βάρος περίπου 500.000 και βαθμό πολυμερισμού $n > 3000$.

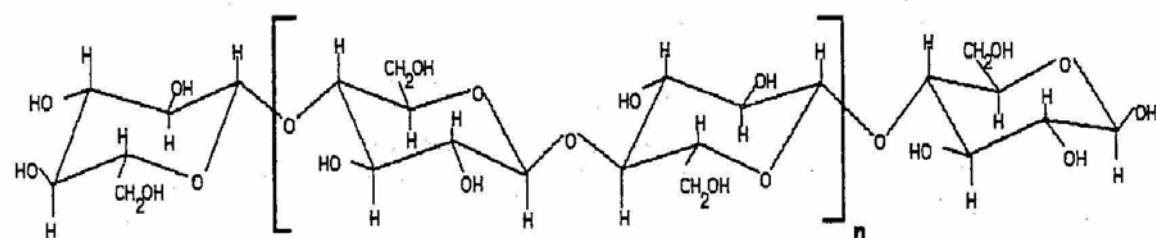
Κάθε δομική μονάδα γλυκόζης περιέχει τρεις ελεύθερες υδροξυομάδες, δύο δευτεροταγίες και μία πρωτοταγή.



3α) β -D- γλυκόζη



3β) Κελλοβιόζη



3γ) Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη απαντάται σε περισσότερες της μία κρυσταλλικές μορφές με σπουδαιότερες τις I και II. Με τη μορφή I συναντάται στις φυσικές ίνες. Βίαιη διόγκωση του βαμβακιού π.χ. με κατεργασία με 20-25% NaOH (μερσερισμός) προκαλεί αλλαγή στο κρυσταλλικό πλέγμα και μετατροπή της κυτταρίνης I σε κυτταρίνη II. Οι μορφές I και II διαφέρουν μεταξύ τους και στην κρυσταλλικότητα. Έτσι ο βαθμός κρυσταλλικότητας των κυτταρινικών ινών μεταβάλλεται, όπως φαίνεται παρακάτω: κυτταρίνη 70%, μερσερισμένη κυτταρίνη (κυτταρίνη II) 50%, αναγεννημένη κυτταρίνη 40%, οξικοί εστέρες της κυτταρίνης 40%.

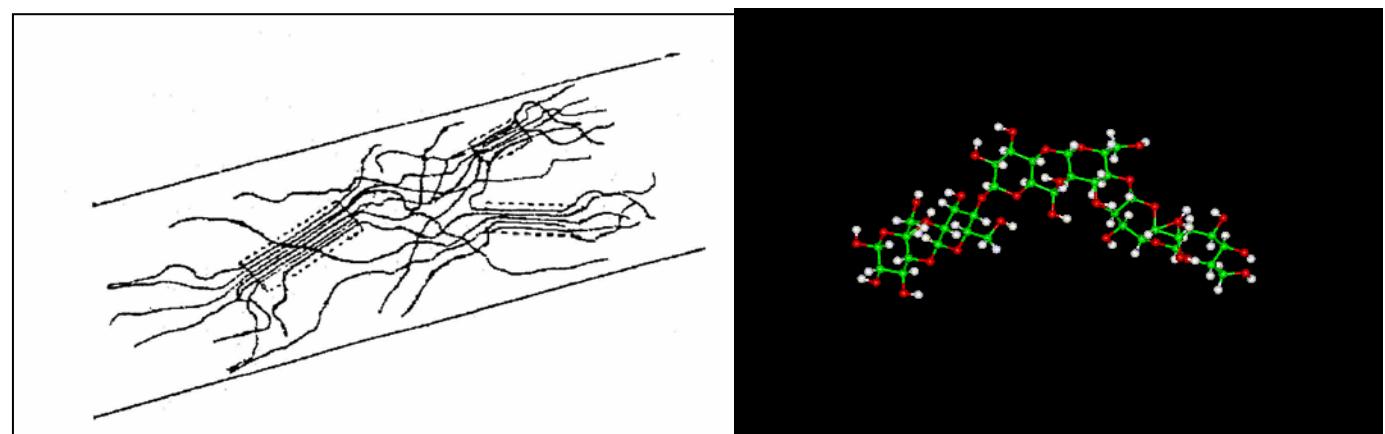
Γενικά οι ίνες αποτελούνται από **κρυσταλλικές** περιοχές, στις οποίες τα μακρομόρια είναι τακτοποιημένα, προσανατολισμένα με κανονικό, αυστηρό τόπο και **άμορφες**, λιγότερο πυκνές περιοχές. Οι τελευταίες μπορεί να θεωρηθούν ως ένα σύστημα πόρων μέσα στη μάζα της ίνας.

Το ποσοστό συμμετοχής των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών, καθώς και ο ρόλος τους στη διαδικασία της βαφής της ίνας αποτέλεσαν αντικείμενο πολλών εργασιών. Κατ' αρχήν φαίνεται απίθανο τα μεγάλα μόρια του χρώματος να μπορούν να διεισδύουν στις κρυσταλλικές περιοχές της ίνας και έτσι διαχέονται στις άμορφες περιοχές. Είναι φανερό ότι το μέγεθος του μορίου είναι καθοριστικό στην περίπτωση αυτή και μικρά μόρια, μικρότερα και από τα απλά μονοαζωχρώματα διεισδύουν στις κρυσταλλικές περιοχές αρκετά εύκολα.

Τα γραμμικά μακρομόρια της κυτταρίνης :

- Συγκρατούνται κυρίως με δεσμούς υδρογόνου
- Παράλληλη διάταξη δεσμών \Rightarrow κρυσταλλική περιοχή
- Μη αυστηρός προσανατολισμός \Rightarrow άμορφη περιοχή

Κυτταρίνη = ημικρυσταλλικό πολυμερές



Το μόριο της κυτταρίνης καταστρέφεται από τα οξέα, που υδρολύουν τους γλυκοζιτικούς δεσμούς. Έτσι προκαλούν αποπολυμερισμό και προκύπτουν οι **υδροκυτταρίνες**, που διασπώνται πολύ εύκολα παραπέρα.

Τα οργανικά οξέα έχουν ασθενέστερη επίδραση, που ελαττώνεται κατά τη σειρά: οξαλικό > τρυγικό > γαλακτικό.

Ωστόσο υπό ορισμένες συνθήκες η επίδραση οξέων στην κυτταρίνη οδηγεί στο σχηματισμό εστέρων, π.χ. νιτρικοί, οξικοί εστέρες.

Αντίθετα το μόριο της κυτταρίνης είναι σταθερό απέναντι σε αλκάλια, που έχουν διογκωτική επίδραση σε αυτή.

Με κατεργασία του βαμβακερού υφάσματος ή νήματος με πυκνό διάλυμα αλκαλίου (20-26% NaOH) και σύγχρονη έκτασή του, αποκτά αυτό στιλπνότητα, λάμψη, μεγαλύτερη στερεότητα και ικανότητα απορρόφησης του χρώματος. Η κατεργασία αυτή ονομάζεται **μερσερισμός**.

Η επίδραση οξειδωτικών στην κυτταρίνη προκαλεί διάνοιξη του δακτυλίου της γλυκόζης χωρίς αποπολυμερισμό, οπότε προκύπτουν οι οξυκυτταρίνες. Αυτές διασπώνται πολύ εύκολα παρουσία αλκαλίων με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά η αντοχή της ίνας. Πάντως η χρήση ήπιων οξειδωτικών, π.χ. H₂O₂ υπό κατάλληλες συνθήκες ως λευκαντικών δεν επηρεάζει πρακτικά το βαμβάκι.

Τα αναγωγικά μέσα δεν επηρεάζουν την κυτταρίνη, εκτός αν αυτά έχουν όξινες ιδιότητες.

Τέλος η παρατεταμένη επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (ηλιακού φωτός) προκαλεί ελάττωση της αντοχής και κιτρίνισμα της βαμβακερής ίνας. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η παρατεταμένη θέρμανση στους 120°C λόγω σχηματισμού οξυκυτταρινών. Θέρμανση στους 240°C καταστρέφει το βαμβάκι σε λίγα λεπτά. Αντίθετα η ξηρή, μικρής διάρκειας θέρμανση δεν έχει βλαπτική επίδραση σε αυτό.

Εκτός από την κυτταρίνη, που αποτελεί το 88-96% του βαμβακιού, αυτό περιέχει και άλλα συστατικά, όπως πηκτίνη, λιγνίνη, ζάχαρα, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα, κηρούς σε ποσότητα <1%.

Από τις υπόλοιπες φυσικές κυτταρινικές υφάνσιμες ίνες η σπουδαιότερη, το λινάρι, ήταν η πρώτη υφάνσιμη ίνα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από την αρχαιότητα στην Αίγυπτο. Η περιεκτικότητα του σε κυτταρίνη κυμαίνεται από 65-89%. Επίσης περιέχει πηκτίνη 2-7%, πρωτεΐνες 2-5%, λιγνίνη 1-5%.

Τέλος διάφορες άλλες κυτταρινικές ίνες, όπως κάνναβη, ράμι, γιούτα, σίζαλ κ.λ.π. πολύ μικρή σημασία έχουν ως υφάνσιμες. Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών, σπάγκων, ζωνών (κάνναβη), διχτυών (ράμι), σακκιδιών κ.λ.π.[4]

1.1.5 Φυσικές Πρωτεϊνικές Ίνες-Μαλλί



Η κλωστοϋφαντουργία χρησιμοποιεί μεγάλες ποσότητες ινών από διάφορα ζώα, μεταξύ των οποίων το μαλλί του προβάτου παρουσιάζει εμπορικά το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Δεν είναι γνωστό πότε πρωτοχρησιμοποιήθηκε το μαλλί (έριο) από τον άνθρωπο για την κατασκευή υφασμάτων, γιατί οι φυσικές ίνες είναι βιοαποικοδομήσιμες και λίγα

αρχαία υφάσματα διασώθηκαν μέχρι τις μέρες μας. Στην αρχή το πρόβατο εκτρεφόταν όχι για το τρίχωμά του, αλλά ως πηγή κρέατος και δέρματος, ωστόσο αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν ότι τα πρώτα υφάσματα που έγιναν από ζωικές ίνες, ήταν μάλλινα.

Στη συνέχεια διάφορες γενετικές βελτιώσεις οδήγησαν σε ζώα με καλύτερο τρίχωμα. Για το τρίχωμα των άλλων ζώων χρησιμοποιούνται άλλες ονομασίες (κασμίρ, μοχαίρ, σέτλαντ κ.ά) ή συνοδεύεται η ονομασία από το όνομα του ζώου. Η ανακάλυψη της βαφής είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση των απαιτήσεων για λευκότερα μαλλιά. Βαμμένα μάλλινα υφάσματα χρησιμοποιούνταν σίγουρα στην αρχαία Αίγυπτο εδώ και χιλιάδες χρόνια.

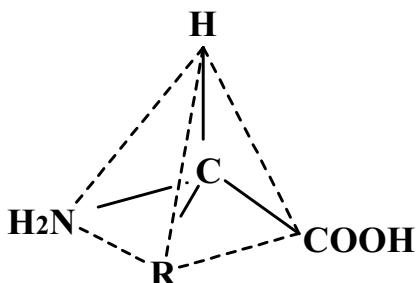
Οι διάφοροι τύποι μαλλιών ταξινομούνται ανάλογα με τη διάμετρο και το μήκος της ίνας. Το πιο φίνο πρώτης ποιότητας μαλλί παράγεται από το γένος *merino*, που εμφανίσθηκε στην Ισπανία το Μεσαίωνα. Λόγω της άριστης ποιότητας και της μεγάλης αξίας του η εξαγωγή του απαγορευόταν μέχρι τον 18^ο αιώνα, οπότε εισήχθη σε άλλες χώρες και κυρίως στην Αυστραλία, από όπου σήμερα παράγεται μαλλί εξαιρετικής ποιότητας, όσον αφορά το μήκος, το χρώμα, τη λάμψη και τη λεπτότητα της ίνας.

Η ακατέργαστη ίνα περιέχει 25-40% ακαθαρσίες δηλαδή λίπος, ρύπους, φυτικά υλικά, υπολείμματα εφίδρωσης. Το λίπος του μαλλιού είναι ένα μίγμα από διάφορους εστέρες και λιπαρά οξέα, ενώ ο ιδρώτας αποτελείται κυρίως από άλατα καλίου λιπαρών οξέων καθώς και θειϊκές, φωσφορικές και αζωτούχες ενώσεις. Το λίπος, ο ιδρώτας και οι ρύποι απομακρύνονται με πλύση με υδατικό διάλυμα ή οργανικούς διαλύτες. Οι φυτικές ύλες απομακρύνονται στην περίπτωση του μαλλιού με εξανθράκωση (carbonizing).

Το μαλλί ανήκει στην ομάδα των πρωτεΐνων, γνωστών ως **κερατίνες**. Οι κερατίνες κατατάσσονται σε σκληρές και μαλακές ανάλογα με την υφή τους. Χαρακτηριστικό των σκληρών κερατινών, όπως το μαλλί, οι τρίχες, οι οπλές των αλόγων, τα κέρατα, τα νύχια, τα φτερά, τα ράμφη των πουλιών είναι η μεγαλύτερη συγκέντρωση θείου (κατά 3%) από αυτή στις μαλακές κερατίνες, όπως το δέρμα. Το θείο εμφανίζεται κύρια με τη μορφή υπολειμμάτων του αμινοξέος κυστίνη. Οι κερατίνες ταξινομούνται επίσης σε α- και β-. Μάλλινη ίνα, που δεν έχει υποστεί έκταση, έχει τη δομή της α-κερατίνης, ενώ η β-κερατίνη όπως π.χ. του φτερού έχει διαφορετικό pattern. Μάλλινη ίνα, που έχει υποστεί έκταση δίνει με ακτίνες X εικόνα ανάλογη της β-κερατίνης.

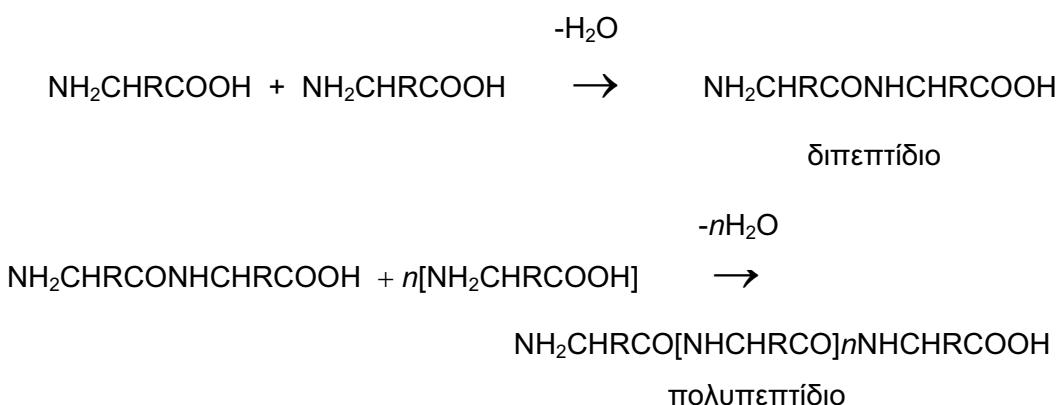
Αν και ανήκει στην κατηγορία των κερατινών, το μαλλί στην πραγματικότητα περιέχει μόνο 82% κερατινοειδείς πρωτεΐνες που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση κυστίνης, περίπου 17% της μάλλινης ίνας συντίθεται από μη-κερατινοειδείς πρωτεΐνες (χαμηλής περιεκτικότητας σε κυστίνη), ενώ περιέχει επίσης 1% μη πρωτεΐνικό υλικό, κηρώδη λιπίδια και μικρή ποσότητα πολυσακχαριτών. Οι μη-κερατινοειδείς πρωτεΐνες και τα λιπίδια δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στην ίνα, αλλά συγκεντρώνονται σε ορισμένα σημεία, των οποίων η σημασία για τη συμπεριφορά του μαλλιού θα αναπτυχθεί παρακάτω.

Οι πρωτεΐνες είναι φυσικά πολυμερή με μεγάλη σχετική μοριακή μάζα. Είναι πολύ διαδεδομένες στη φύση ως βασικά συστατικά ζωικών και φυτικών ιστών. Βασικές



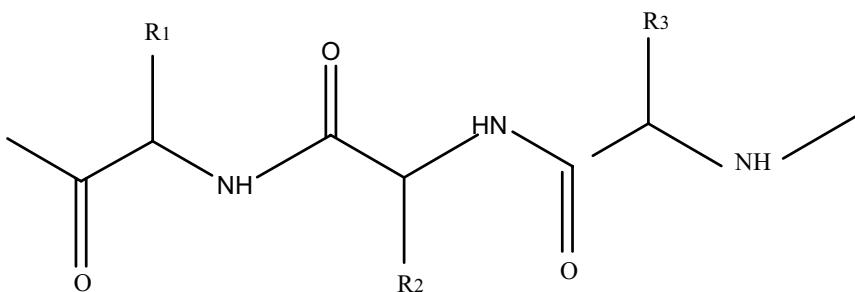
δομικές μονάδες των πρωτεϊνών είναι τα α-αμινοξέα, όπου η πλευρική αλυσίδα R μπορεί να είναι αλειφατική ή αρωματική ή κυκλική ομάδα. Με εξαίρεση τη γλυκίνη τα αμινοξέα των πρωτεϊνών είναι οπτικώς ενεργά εξαιτίας της ύπαρξης ασύμμετρων ατόμων C.

Οι πρωτεΐνες σχηματίζονται με συμπύκνωση L-α-αμινοξέων από τις καρβοξυ- και αμινο-ομάδες τους. Δύο μόρια αμινοξέων συμπυκνώνονται προς σχηματισμό ενός διπεπτιδίου. Συμπύκνωση περισσότερων μορίων του ίδιου ή διαφορετικών αμινοξέων δίνει ένα γραμμικό πολυμερές. Μια τέτοια ένωση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φυσικό πολυαμίδιο γιατί οι δομικές μονάδες ενώνονται με μια αμιδική ομάδα. Στην περίπτωση των πρωτεϊνών ωστόσο η επαναλαμβανόμενη μονάδα -NHCHRCO- ονομάζεται πεπτίδιο και οι αντίστοιχες ενώσεις πολυπεπτίδια.



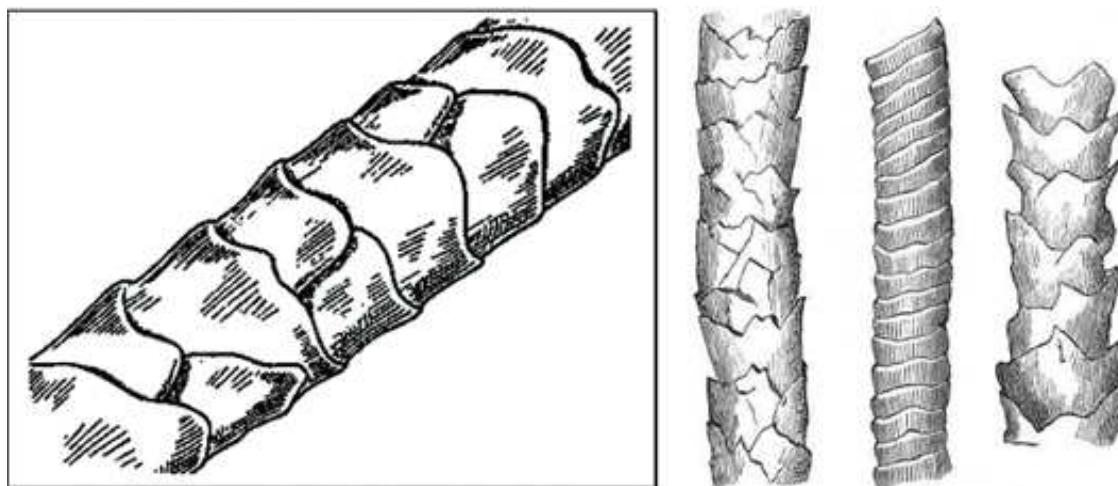
Η πλήρης υδρόλυση του μαλλιού δίνει ένα μίγμα 18 αμινοξέων. Οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες των αμινοξέων αυτών ποικίλουν στους διάφορους ερευνητές. Οι διαφορές αυτές είτε οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα, είτε κυρίως είναι πραγματικές οφειλόμενες σε διάφορους παράγοντες: σημαντικές διαφορές ως προς τη σύσταση των αμινοξέων μπορούν να προκύψουν είτε μεταξύ ινών διαφορετικών ατόμων του ίδιου είδους, είτε ακόμη σε διάφορα σημεία μιας ίνας του ίδιου ζώου. Οι διαφορές αυτές επηρεάζονται από τη γενετική προέλευση, φυσιολογική κατάσταση και διατροφή του ζώου. Ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε κυστίνη σχετίζεται με αλλαγές στη δίαιτα του ζώου. Διαφορετικές καιρικές συνθήκες επίσης, στις οποίες υπόκειται το μαλλί, πριν ακόμη αποσπαστεί από το πρόβατο, είναι υπεύθυνες για τις διαφορές στην % περιεκτικότητα των πρωτεΐνων σε αμινοξέα. Η μέθοδος καθαρισμού του δείγματος επίσης πριν από την ανάλυση επηρεάζει το αποτέλεσμα.

Η γενική δομή ενός πολυπεπτιδίου του μαλλιού φαίνεται παρακάτω, όπου R_1, R_2, R_3 , είναι πλευρικά αμινοξέα. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες στο μαλλί πιστεύεται ότι σχηματίζουν μια α-έλικα.

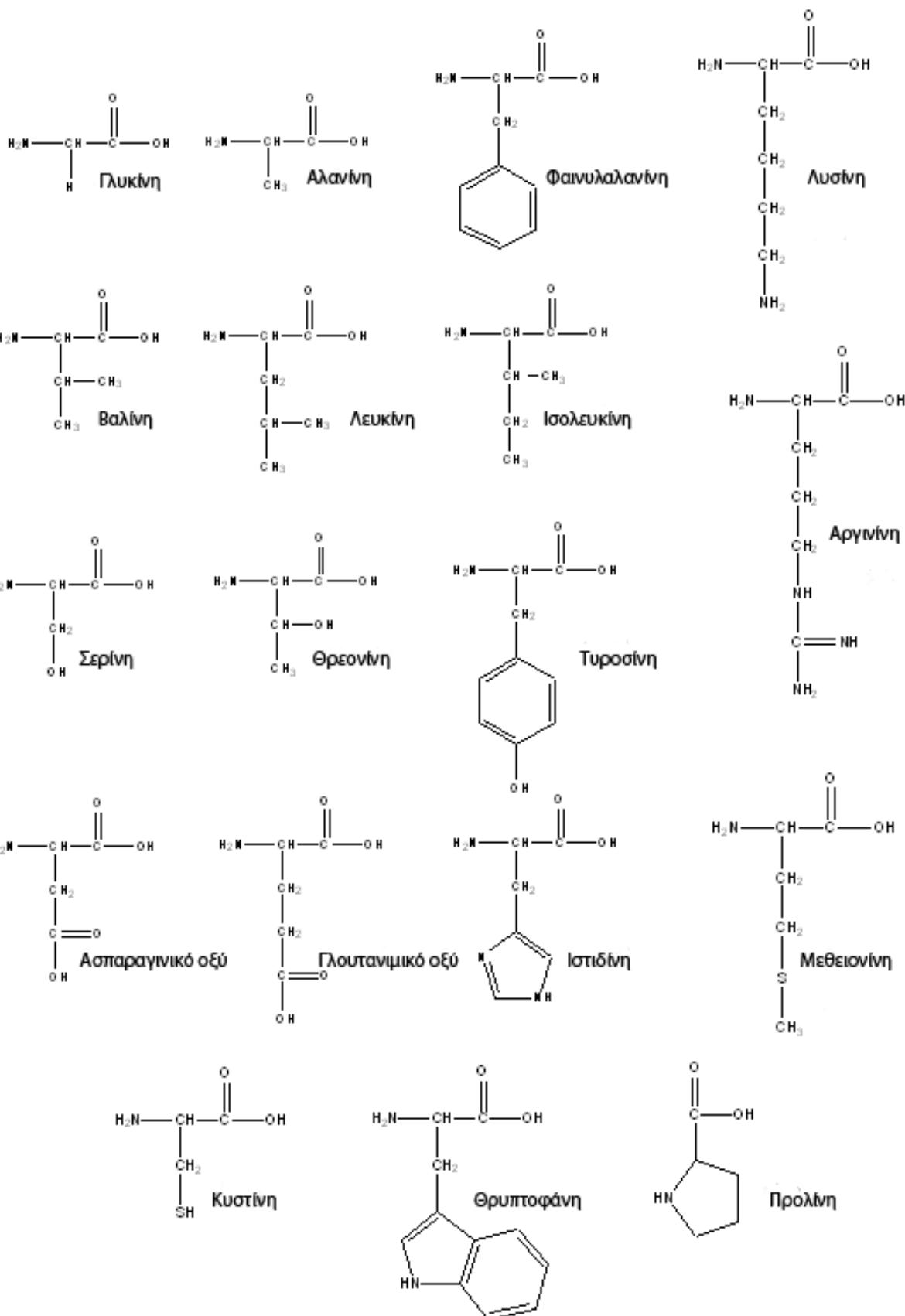


Οι πλευρικές αλυσίδες R_1, R_2, R_3, \dots ποικίλουν ως προς το μέγεθος και τη χημική δομή τους. Οι μη-πολικές πλευρικές αλυσίδες της γλυκίνης, αλανίνης, φαινυλαλανίνης, βαλίνης, λευκίνης, ισολευκίνης έχουν χαμηλή δραστικότητα και περιορισμένο υδρόφοβο χαρακτήρα. Η σερίνη, θρεονίνη, τυροσίνη περιέχουν υδροξυ-ομάδες, οι οποίες καθιστούν τις πλευρικές αλυσίδες τους πολικές και χημικά δραστικότερες από τις προηγούμενες υδρογονανθρακικές αλυσίδες, ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι πλευρικές αλυσίδες, που κυρίως επηρεάζουν τις ιδιότητες του μαλλιού, βαφικές και άλλες, είναι αυτές που περιέχουν όξινες ή βασικές ομάδες. Όχινες καρβοξυ-ομάδες υπάρχουν σε πλευρικό ασπαραγινικό και γλουταμινικό οξύ, ενώ η ιστιδίνη, αργινίνη και λυσίνη περιέχουν βασικές πλευρικές αλυσίδες-ιμιδαζολικές, γουανιδινικές και αμινο-ομάδες αντιστοίχως.

Οι πεπτιδικές αλυσίδες στο μαλλί συνδέονται με ομοιοπολικούς σταυροδεσμούς και μη-πολικές αλληλεπιδράσεις-δεσμούς. Οι δεσμοί αυτοί, εκτός του ότι συνδέουν πολυπεπτιδικές αλυσίδες μεταξύ τους (inter-chain), υπάρχουν και μεταξύ διαφορετικών μερών της ίδιας αλυσίδας (intra-chain). Οι πρώτοι είναι σημαντικότεροι όσον αφορά τις ιδιότητες και την εμφάνιση του μαλλί.



Τα 18 αμινοξέα που απαντούν στο μαλλί είναι:

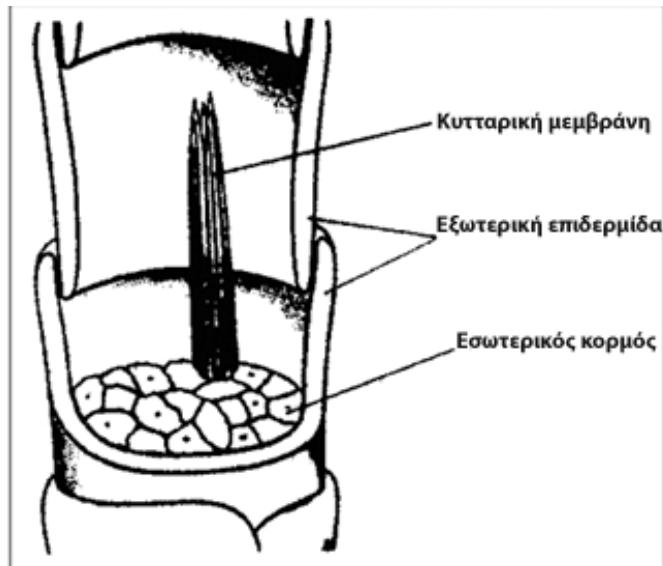


Η λεπτή μάλλινη ίνα αποτελείται από δύο τύπους κυττάρων: τα κύτταρα της **εξωτερικής επιδερμίδας** (cuticle) και αυτά του **εσωτερικού κορμού** (cortex). Αυτοί οι δύο τύποι κυττάρων αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του καθαρού μαλλιού.

Τα κύτταρα της επιδερμίδας χωρίζονται από τον υποκείμενο κορμό, με ένα πλέγμα **κυτταρικής μεμβράνης** (cell membrane complex). Η μεμβράνη αυτή επίσης διαχέεται και μεταξύ μεμονωμένων κυττάρων της επιδερμίδας. Επομένως μια μάλλινη ίνα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύνολο κυττάρων επιδερμίδας και κορμού με συνδετικό υλικό την μεμβράνη αυτή, που έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί αποτελεί τη μόνη συνεχή φάση στο μαλλί.

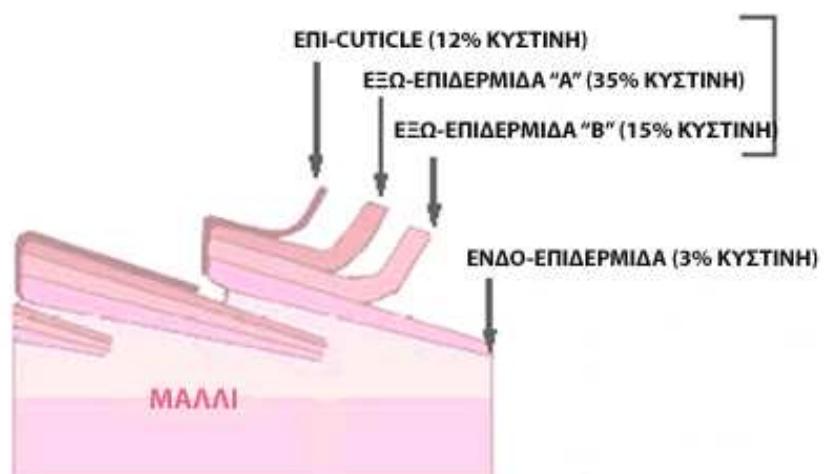
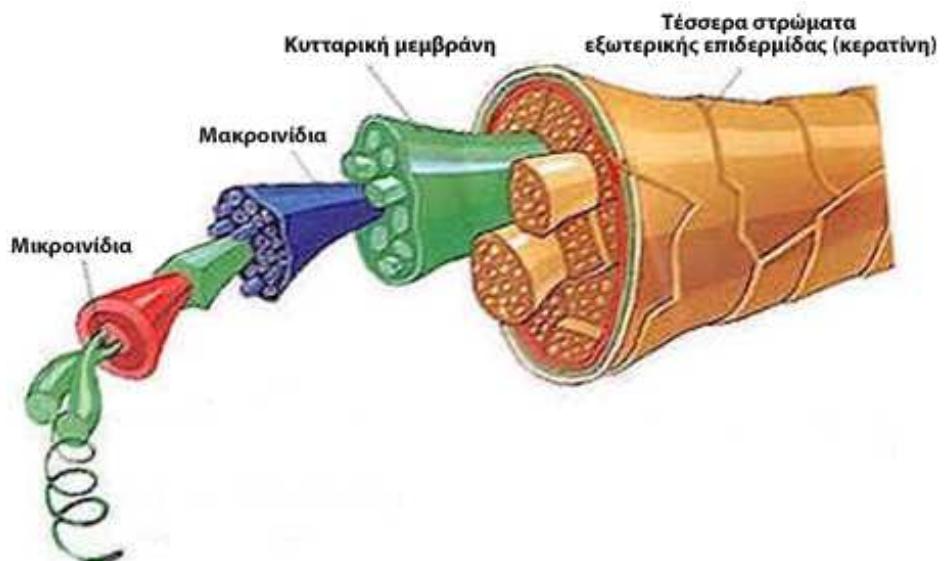
Κάθε μεμονωμένο κύτταρο του κορμού και της επιδερμίδας περιβάλλεται από μια χημικά ανθεκτική πρωτεΐνική μεμβράνη. Ο όρος ανθεκτική μεμβράνη αποδίδεται στο ότι αυτό το συστατικό είναι το τελευταίο που διαλύεται κατά την κατεργασία της ίνας με διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Θεωρείται ότι αποτελεί μέρος του πλέγματος της κυτταρικής μεμβράνης.

Η εσωτερική δομή της επιδερμίδας έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κυστίνη από τη μέση περιεκτικότητα όλης της ίνας. Τα κύτταρα της επιδερμίδας είναι επίσης πλούσια σε κυστεϊνικό οξύ, σερίνη, προλίνη, γλυκίνη και βαλίνη, ενώ είναι φτωχότερα από την υπόλοιπη ίνα σε ασπαραγινικό οξύ, θρεονίνη, μεθειονίνη, ισολευκίνη, λευκίνη, τυροσίνη, φαινυλανανίνη και αργινίνη. Τα αμινοξέα της πρώτης ομάδας θεωρείται ότι δίνουν μη-ελικοειδείς δομές, ενώ τα δεύτερα ευνοούν το σχηματισμό α-ελικοειδούς δομής. Έτσι η επιδερμίδα είναι περισσότερο άμορφη από την υπόλοιπη ίνα και πολύ λιγότερο εκτατή από τον φλοιό, προφανώς λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας της σε κυστίνη και άρα της ύπαρξης περισσότερων σταυροδεσμών.



Τα κύτταρα της επιδερμίδας του μαλλιού έχουν δύο διακριτές κύριες στοιβάδες, που διακρίνονται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Αυτές οι στοιβάδες είναι η εξω-επιδερμίδα (exocuticle) και η ενδο-επιδερμίδα (endo-cuticle), ενώ την επιφάνεια της επιδερμίδας καλύπτει μια λεπτότατη μεμβράνη, η επι-cuticle, που ανιχνεύεται πολύ δύσκολα με το μικροσκόπιο.[4]



1.2 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

1.2.1 Ιστορική Αναδρομή

Ό,τι συμβαίνει γύρω μας σχετίζεται με τα χρώματα. Οι δραστηριότητές μας επηρεάζονται από το φως και τα χρώματα. Πόσο μας χαροποιούν οι ηλιόλουστες μέρες με τον καταγάλανο ουρανό και τις ποικιλίες των χρωμάτων της φύσης, και πόσο μας μειώνουν τη διάθεση οι γκρίζες και σκοτεινές μέρες του χειμώνα. Αν ζούσαμε συνεχώς στο γκρίζο και το σκοτάδι ίσως θα ήταν δύσκολη η εξέλιξή μας.

Η χρήση των φυσικών χρωστικών γνώρισε μεγάλη άνθηση μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αι. Τότε, το 1856 ο νεαρός χημικός λέκτορας στο Πανεπιστήμιο του Λονδίνου W. H. Perkin στην προσπάθειά του να μετατρέψει με οξείδωση την ανιλίνη σε κινίνη, ουσία πολύτιμη τότε για την αποικιοκρατική Αγγλία, πέτυχε τυχαία την παρασκευή της πρώτης συνθετικής χρωστικής, την οποία ονόμασε μωβεΐνη λόγω του ιώδους χρώματός της.

Η σύνθεση της μωβεΐνης άνοιξε το δρόμο για την αθρόα παρασκευή και άλλων χρωστικών. Η ραγδαία ανάπτυξη της έρευνας και παραγωγής των συνθετικών χρωστικών άρχισε σταδιακά να γεννά περίσκεψη και επιφυλάξεις ως προς τις βλαβερές επιπτώσεις των χρωμάτων και των πρόδρομων υλών παραγωγής τους στην υγεία και το περιβάλλον. Αυτή η νέα πραγματικότητα, που ήταν σταθμός στην ιστορία των χρωμάτων και της βαφικής, οδήγησε την αγορά σε ανακατατάξεις σε οικονομικό και τεχνικό επίπεδο. Δημιουργήθηκαν νέες τάσεις μόδας και αισθητικής, που με τη σειρά τους αναδείχθηκαν σε αυτόνομο παράγοντα προώθησης και ενίσχυσης των «οικολογικών» προϊόντων. Έτσι μετά από 150 περίπου χρόνια πλήρους επικράτησης των συνθετικών χρωστικών έχει αρχίσει να παρατηρείται αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος των ερευνητών και της κλωστοϋφαντουργίας για τις φυσικές χρωστικές. Είχε προηγηθεί η περίπου ολοσχερής αντικατάσταση των συνθετικών χρωστικών από φυσικές στη βιομηχανία τροφίμων. Προφανώς οι φυσικές χρωστικές έχουν καλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα και συμβατότητα με το περιβάλλον και χαμηλότερη τοξικότητα από τα συνθετικά χρώματα. Είναι γνωστό εξάλλου πόσο επιβαρυντική για το περιβάλλον είναι η χημική βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων (κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, νερού, τοξικά παραπροϊόντα κλπ.).[1,4,7,9]

1.2.2 Τα χρώματα του Φάσματος-Η Αίσθηση του Χρώματος

Χρώμα είναι μία οπτική ιδιότητα των αντικειμένων η οποία απορρέει από το φως το οποίο εκπέμπουν, αντανακλούν ή αφήνουν να περάσει μέσα από αυτά. Από την αρχαιότητα ακόμη τα χρώματα έπαιζαν σημαντικό ρόλο στη ζωή των ανθρώπων. Φυσικές χρωστικές όπως η πορφύρα, το λουλάκι και το ριζάρι, ήταν προϊόντα ευρύτατης κατανάλωσης.

Η εμφάνιση του χρώματος ενός αντικειμένου ή ενός διαλύματος απαιτεί από φυσική άποψη την ύπαρξη: μιας φωτεινής πηγής, αντικειμένου, που αντιδρά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και του παρατηρητή, ο οποίος θα προσλάβει και θα επεξεργαστεί (με το μάτι και τον εγκέφαλό του ο άνθρωπος, με έναν ανιχνευτή και ηλεκτρονικά στην περίπτωση ενός φασματοφωτομέτρου) την ανακλώμενη ακτινοβολία.

Ένας σφαιρικός ορισμός λοιπόν της έννοιας του χρώματος πρέπει να περιλαμβάνει και να συνδέει τη φυσική και αντικειμενική διεργασία της παραγωγής μιας διέγερσης με τη μορφή φωτός και πρόσπτωσής του στο αντικείμενο και το υποκειμενικό της αποτέλεσμα, δηλαδή την αντίληψη της ανακλώμενης ακτινοβολίας από το μάτι του παρατηρητή και τη μεταβίβαση και επεξεργασία της από τον εγκέφαλο.

Το χρώμα λοιπόν δεν είναι χαρακτηριστικό ενός αντικειμένου, όπως π.χ. ο όγκος ή η μάζα του, αφού υπάρχει μόνο στο μυαλό του παρατηρητή και μπορεί να οριστεί ως **το αποτέλεσμα μιας ορισμένης ακτινοβολίας στο ανθρώπινο μάτι και τον εγκέφαλο**.

Το φως είναι μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η περιγραφή της οποίας γίνεται με το μήκος κύματος λ και τη συχνότητα v .

Το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο σε ακτινοβολίες μήκους κύματος 380-750nm και αυτό το μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το ονομάζουμε ορατό φως.

Κοσμικές ακτίνες	Ακτίνες γ	Ακτίνες X	Υπεριώδης ακτινοβολία	Ορατό φως	Υπέρυθρη ακτινοβολία	Ραδιοκύματα
10^{-5} nm	10^{-3} nm	10^{-1} nm	10 nm		10^3 nm	10^9 nm
Ορατό Φάσμα						
400	450	500	550	600	650	700 nm
Iώδες	Mπλε	Πράσινο	Kίτρινο	Πορτοκαλί	Κόκκινο	

Το πορφυρό χρώμα δεν υπάρχει στο ορατό φάσμα, αλλά προέρχεται από μίξη κόκκινου και μπλε φωτός από τις ακραίες περιοχές του φάσματος.

Όταν ακτινοβολία ορισμένου μήκους πέσει πάνω σε ένα σώμα, μέρος αυτής απορροφάται από τη μάζα του σώματος. Έτσι το σώμα αυτό εμφανίζεται με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά.

Οι ενώσεις που στην ορατή περιοχή δεν απορροφούν, αλλά ανακλούν όλο το φως, φαίνονται λευκές, ενώ αυτές που απορροφούν όλη την ορατή ακτινοβολία φαίνονται μαύρες.

Η πληθώρα των αποχρώσεων που συναντώνται στην καθημερινή ζωή, μπορεί να παραχθεί με μίξη των χρωμάτων του φάσματος, προσθετική και αφαιρετική.

Προσθετική Μίξη

Το απλούστερο είδος μίξης χρωμάτων δεν αφορά τη μίξη χρωστικών ουσιών, αλλά έγχρωμων ακτινοβολιών, π.χ. έγχρωμα φώτα από διαφορετικές λάμπες αλληλεπικαλύπτονται εν μέρει σε μια λευκή οθόνη. Πληθώρα χρωμάτων μπορεί να παραχθεί με την προσθετική μίξη κόκκινου, μπλε και πράσινου, των λεγόμενων πρωτευόντων πρόσθεσης (additive primaries). Επιλέχθηκαν δε αυτά τα τρία χρώματα ως πρωτεύοντα στην προσθετική μίξη, γιατί τα μίγματα αυτών δίνουν την ευρύτερη δυνατή γκάμα αποχρώσεων από οποιοδήποτε άλλο σύστημα τριών χρωμάτων.

Μίξη ανά δύο των πρωτευόντων δίνει τα λεγόμενα δευτερεύοντα (secondaries) χρώματα, δηλαδή

Κόκκινο + μπλε = μωβ

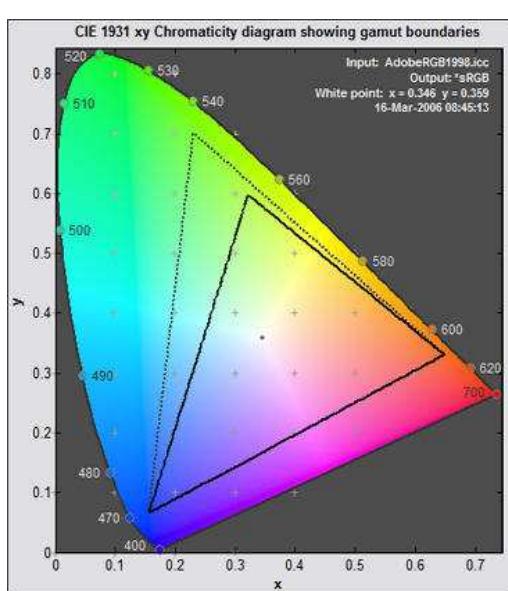
Κόκκινο + πράσινο = κίτρινο

Μπλε + πράσινο = γαλαζοπράσινο και

Μπλε + πράσινο + κόκκινο = λευκό.



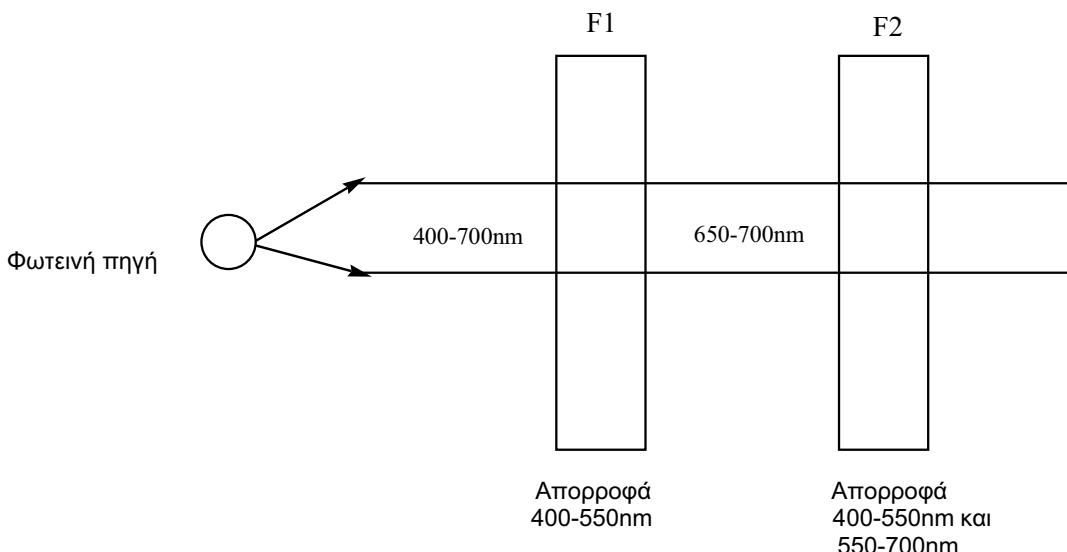
Η χρωματικότητα του χρώματος που παράγεται με προσθετική μίξη δύο πρωτευόντων βρίσκεται πάνω στην ευθεία, που συνδέει τις χρωματικότητες αυτών. Μέσα στο τρίγωνο που σχηματίζεται βρίσκονται οι χρωματικότητες όλων των χρωμάτων, που παράγονται με προσθετική μίξη των τριών πρωτευόντων. Γίνεται έτσι φανερό γιατί τα χρώματα κόκκινο, μπλε και πράσινο έχουν επιλεγεί ως πρωτεύοντα πρόσθεσης: σχηματίζουν το μεγαλύτερο δυνατό τρίγωνο μέσα στο διάγραμμα χρωματικότητας.



Αφαιρετική Μίξη

Ενώ ο όρος «προσθετική μίξη» περιγράφει τη διαδικασία μίξης έγχρωμων ακτινοβολιών, η αφαιρετική μίξη συνδέεται με αφαίρεση μέρους της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μια φωτεινή πηγή. Η αφαίρεση αυτή γίνεται με απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας από ένα αντικείμενο ή και σκέδαση. Η πρώτη περίπτωση (της απορρόφησης μέρους ακτινοβολίας) ονομάζεται αφαιρετική μίξη. Συναντάται συχνότατα στην πράξη και είναι η βάση της συμπεριφοράς χρωμάτων και βερνικιών στην κλωστοϋφαντουργία.

Είναι πιο συνηθισμένη από την προσθετική, αλλά και πιο πολύπλοκη διαδικασία. Η πιο απλή διάταξη που την περιγράφει είναι η παρακάτω:



Λευκό φως προσπίπτει διαδοχικά σε δύο έγχρωμα φίλτρα F1 και F2. Αν το F1 είναι κόκκινο γυαλί, επιτρέπει να διέλθει η κόκκινη ακτινοβολία μήκους κύματος $>650\text{nm}$, απορροφά όλη την υπόλοιπη. Το F2 είναι ένα πράσινο φίλτρο, που απορροφά όλη την υπόλοιπη ακτινοβολία, εκτός από εκείνη με μήκος κύματος 500-550nm. Επειδή η ακτινοβολία που προσπίπτει στο F2 έχει μήκος κύματος $>650\text{nm}$ θα απορροφηθεί όλο και από το F2 δεν θα περάσει φως, άρα το αποτέλεσμα θα είναι μαύρο χρώμα.

Ως πρωτεύοντα στην αφαιρετική μίξη θεωρούνται το κίτρινο, γαλαζοπράσινο και μωβ.

Πρωτεύοντα Αφαίρεσης

Χρώμα	Διερχόμενη Ακτινοβολία	Απορροφούμενη Ακτινοβολία
Μωβ	Μπλε και κόκκινη	Πράσινη
Κίτρινο	Κόκκινη και πράσινη	Μπλε
Γαλαζοπράσινο	Πράσινο και μπλε	Κόκκινη

Μίγματα Πρωτευόντων Αφαίρεσης

Χρώμα	Απορροφούμενη Ακτινοβολία	Διερχόμενη Ακτινοβολία (χρώμα)
Μωβ+κίτρινο	Πράσινη+μπλε	Κόκκινη
Κίτρινο+γαλαζοπράσινο	Μπλε+κόκκινο	Πράσινη
Γαλαζοπράσινο+μωβ	Κόκκινη+πράσινη	Μπλε
Μωβ+κίτρινο+γαλαζοπράσινο	Κόκκινη+πράσινη+μπλε	Μαύρο

Με ανάμιξη διαφορετικών ποσοτήτων των πρωτευόντων αφαίρεσης προκύπτει πληθώρα ενδιάμεσων αποχρώσεων, π.χ. μωβ με λίγο κίτρινο δίνει πορτοκαλί, μωβ με λίγο γαλαζοπράσινο δίνει ερυθροϊώδες.

Με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας μαύρου σε αυτά προκύπτουν χρώματα βαθύτερων αποχρώσεων. Το ίδιο αποτέλεσμα πετυχαίνεται, αν σε ένα ή σε μίγμα δύο πρωτευόντων αφαίρεσης προστεθεί η απαραίτητη ποσότητα των ελλειπόντων ή του ελλείποντος πρωτεύοντος, γιατί με ανάμιξη των τριών προκύπτει μαύρο.

Ανοιχτότερες αποχρώσεις πετυχαίνονται με την ανάμιξη μικρότερων ποσοτήτων χρωμάτων, αλλά με σταθερή τη μεταξύ τους αναλογία. Αυτό ισοδυναμεί με την προσθήκη λευκού χρώματος.

Στην πραγματικότητα όταν πρόκειται για βαμμένα κλωστοϋφαντουργικά πριούντα, ύφασμα, νήμα κ.λ.π. το πρόβλημα είναι πιο πολύπλοκο, γιατί τα χρώματα όχι μόνο απορροφούν, αλλά και σκεδάζουν συγχρόνως την ακτινοβολία. Η περίπτωση αυτή είναι γνωστή ως σύνθετη αφαιρετική μίξη και η γκάμα αποχρώσεων, που μπορούν να επιτευχθούν με αυτή είναι πιο περιορισμένη από αυτήν, που προκύπτει από την προσθετική ή απλή αφαιρετική μίξη.[1]

1.2.3 Σχέση Χρώματος-Δομής

Η σχέση μεταξύ του χρώματος μιας ένωσης και της ύπαρξης ακόρεστων ομάδων στο μόριο της είχε διαπιστωθεί ήδη από το 1868, όταν οι Graebe και Liebermann διατύπωσαν την άποψη ότι η ύπαρξη χρώματος προϋποθέτει την ύπαρξη διπλού δεσμού βασιζόμενοι στην παρατήρηση ότι οι έγχρωμες ενώσεις αποχρωματίζονταν με αναγωγή.

Αργότερα (1876) ο Witt συνέδεσε την ύπαρξη του χρώματος με την παρουσία στο μόριο ακόρεστων ομάδων, που ονόμασε **χρωμοφόρες** και ομάδων όπως NH₂-OH κ.τ.λ., που τις ονόμασε **αυξόχρωμες**.

Το επόμενο σημαντικό βήμα στη διερεύνηση της σχέσης σύνταξης-χρώματος έγινε από τον H.E.Armostrong (1888), που υποστήριξε ότι η εμφάνιση του χρώματος οφείλεται στην ύπαρξη κινοειδούς δομής.

Αργότερα άλλοι ερευνητές (Howitt και Mitchell, 1907, Watson και MEEK, 1915, Brooker, 1953) επεξεργάστηκαν απόψεις για τη σχέση μεταξύ χρώματος και συζυγίας και για την επίδραση των αυξόχρωμων στην απόχρωση (Watson 1918), ενώ ο Bury το 1935 διατύπωσε την άποψη ότι η έντονη απορρόφηση φωτός, που χαρακτηρίζει τα χρώματα, οφείλεται στο συνδυασμό παρουσίας χρωμοφόρου και συντονισμού στο μόριο.

Οστόσο μόνο υπό το φως των νεότερων κβαντομηχανικών θεωριών έγινε πλήρως κατανοητό το φαινόμενο της απορρόφησης ενέργειας από ένα μόριο και της σχέσης της δομής του με την ύπαρξη ή όχι χρώματος.

Κατά τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (Hueckel Molecular Orbital Theory, HMO) η απορρόφηση ακτινοβολίας στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος αντιστοιχεί σε ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από τη δεσμική κατάσταση S₀ στην αντιδεσμική S₁. Διέγερση σε υψηλότερες αντιδεσμικές καταστάσεις S₂ αντιστοιχεί σε απορρόφηση ακτινοβολίας στο άπω υπεριώδες.

Σύμφωνα με το νόμο Einstein-Stark ένα μόριο απορροφά ένα κβάντο φωτός (φωτόνιο).

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος λ της απορροφούμενης ακτινοβολίας και δίνεται από τη συνθήκη του Bohr:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda, \text{ όπου}$$

h: 6,62·10⁻³⁴ erg.sec (σταθερά του Planck)

c: ταχύτητα του φωτός

λ : μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας

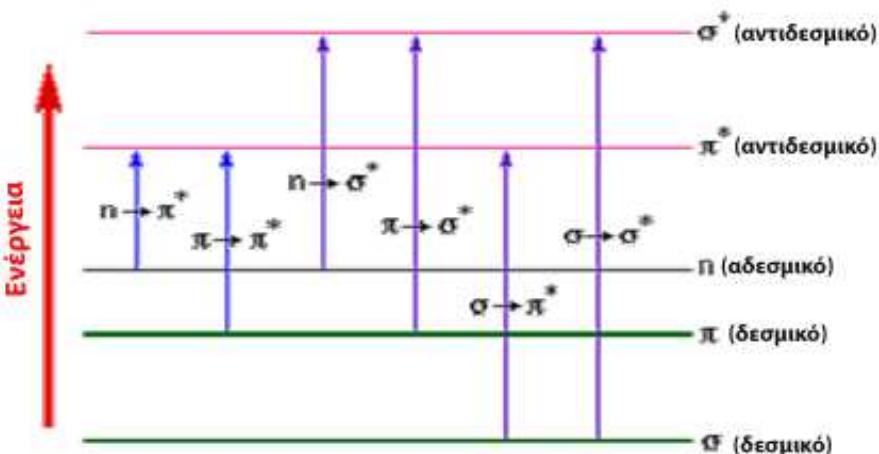
v : συχνότητα της απορρόφησης.

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, που αναπτύχθηκε από τους Hunt, Lennard-Jones και Mulliken, δύο ατομικά τροχιακά συγχωνεύονται και δημιουργείται ένα νέο μοριακό τροχιακό με ιδιαίτερη κυματική συνάρτηση.

Από ενεργειακή άποψη η αλληλεπίδραση των δύο τροχιακών έχει ως συνέπεια το σχηματισμό μιας νέας ευσταθέστερης κατάστασης της, της **δεσμικής**, που αντιστοιχεί στο χημικό δεσμό. Όταν όμως οι φάσεις των τροχιακών είναι αντίθετες, δημιουργείται η **αντιδεσμική** κατάσταση, που αντιστοιχεί στη διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού βρίσκονται στη δεσμική κατάσταση με αντιπαράλληλο spin, ενώ η αντιδεσμική κατάσταση είναι κενή.

Στις οργανικές ενώσεις η απορρόφηση του φωτός στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος οφείλεται σε μετάβαση σ και π δεσμικών και η αδεσμικών ηλεκτρονίων στην αντιδεσμική σ^* και π^* κατάσταση.

Οι κανόνες επιλογής που ισχύουν στα φάσματα υπεριώδους-ορατού ορίζουν ως επιτρεπτές τις διεγέρσεις που φαίνονται παρακάτω:



Από τις παραπάνω διεγέρσεις η $\sigma \rightarrow \sigma^*$ συναντάται στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Εμφανίζεται ως έντονη απορρόφηση σε περιοχές υψηλών συχνοτήτων, δηλαδή μήκους κύματος $\lambda_{max} < 160\text{nm}$ (άπω υπεριώδες) λόγω της μεγάλης σχετικής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο καταστάσεων. Έτσι οι ενώσεις αυτές εμφανίζονται άχρωμες.

Στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες η κύρια διέγερση είναι $\pi \rightarrow \pi^*$. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης είναι μικρότερη από αυτή της $\sigma \rightarrow \sigma^*$, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα και έτσι η απορρόφηση αυτή εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, π.χ. στο αιθυλένιο $\lambda_{max} \sim 160\text{nm}$.

Όσο αυξάνει η συζυγία του συστήματος, δηλαδή ο αριθμός των διπλών δεσμών, η διέγερση π→π* αντιστοιχεί στη διέγερση ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), που η ενεργειακή διαφορά τους είναι μικρότερη από αυτή δεσμικής-αντιδεσμικής κατάστασης στο αιθυλένιο και έτσι το μέγιστο της απορρόφησης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **βαθυχρωμία**. Αντίθετα η μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος ονομάζεται **υψιχρωμία**.

Η προσέγγιση αυτή (ελάττωση ενεργειακής διαφοράς) δεσμικών-αντιδεσμικών καταστάσεων με την αύξηση του αριθμού των διπλών δεσμών έχει ως αποτέλεσμα η ένωση να απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος (400-800nm) και να εμφανίζεται με χρώμα συμπληρωματικό αυτού που απορροφά. Το 1,8-διμεθυλο-οκτατετράνιο-1,3,5,7 είναι ο πρώτος αλειφατικός υδρογονάνθρακας που απορροφά στο ορατό και εμφανίζεται κίτρινος.

Το αζωβενζόλιο με δύο αρωματικούς πυρήνες και μια αζωομάδα είναι κίτρινο με μήκος κύματος μέγιστου απορρόφησης λ_{max}=400nm. Η ένωση με τρεις αρωματικούς πυρήνες και δυο αζωομάδες είναι πορτοκαλόχρωμη με λ_{max}=440nm.

Δηλαδή με αύξηση της συζυγίας του συστήματος προκαλείται ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς π→π* και μετατόπιση της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος προς την κατεύθυνση: κίτρινο→πορτοκαλί→κόκκινο→ιώδες→μπλε, δηλαδή βαθυχρωμική μετατόπιση.

Η διέγερση π→π* εμφανίζεται στις καρβονυλικές και στις ετεροαρωματικές ενώσεις με ετεράτομο N και οφείλεται στην ανύψωση ενός μονήρους, αδεσμικού ηλεκτρονίου στην π* αντιδεσμική κατάσταση. Η διέγερση αυτή είναι απαγορευμένη, επειδή τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε κάθετο επίπεδο σε σχέση με τα π και εμφανίζεται με μικρή ένταση σε λ_{max}~300nm.

Τέλος η διέγερση π→σ* εμφανίζεται στις καρβονυλικές ενώσεις επίσης και γενικά σε όλες τις ενώσεις, που έχουν άτομα με μονήρη ηλεκτρόνια (αλκοόλες, αιθέρες, αμίνες, αλκυλαλογονίδια) και οφείλεται σε ανύψωση ενός π ηλεκτρονίου σε μια αντιδεσμική κατάσταση σ* του μορίου. Η διέγερση αυτή εμφανίζεται σε λ<200nm, δηλαδή περίπου το ίδιο με τη διέγερση π→π*.

Ομάδες που περιέχουν ακόρεστο σύστημα (ηλεκτρόνια σε π και π τροχιακά), όπως >C=C<, >C=O, -NO₂, -N=O, -N=N-, αρωματικός δακτύλιος και η παρουσία τους σε μια ένωση προκαλεί βαθυχρωμία και άρα εμφάνιση χρώματος, ονομάστηκαν

από τον Witt χρωμοφόρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις αρκεί η παρουσία μιας μόνο τέτοιας ομάδας, της -N=N- ή -N=O για να εμφανιστεί η ένωση χρωματισμένη.

Σήμερα κατ' επέκταση ως χρωμοφόρο ορίζεται κάθε ηλεκτρονικό σύστημα που είναι υπεύθυνο για μια απορρόφηση.

Τα έγχρωμα οργανικά μόρια μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με το χρωμοφόρο που διαθέτουν. Αυτές είναι:

- I. Χρωμοφόρα $n \rightarrow \pi^*$, π.χ. >C=O, C=N- (ιμίνη), RR'C=NR'' (αλδιμίνες ή κετιμίνες), -N=N- (αζω), -N=O (νιτρωδο), -NO₂ (νιτρο)
- II. Χρωμοφόρα δότη-δέκτη, π.χ. ομάδα δότης -NH₂, ομάδα δέκτης -NO₂.
- III. Άκυκλα και κυκλικά πολυένια π.χ. CH₃(CH=CH)CH₃,
- IV. Χρωμοφόρα τύπου κυανίνης.

Αυξόχρωμες ονομάζονται κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, που σε συζυγιακή θέση με χρωμοφόρα προκαλούν βαθυχρωμία και αύξηση της έντασης απορρόφησης (**υπερχρωμία**). Τα αυξόχρωμα λόγω της πολικότητάς τους συντελούν στη συγκράτηση του χρώματος στη βαφόμενη ίνα.

Η μέθοδος που περιγράφηκε παραπάνω, εφαρμόζεται με επιτυχία για τον υπολογισμό των θέσεων των ζωνών απορρόφησης σε πολλά μόρια χρωμάτων.

Μια άλλη μέθοδος, αυτή του **ελεύθερου ηλεκτρονίου**, παρέχει έναν απλούστερο τρόπο προσέγγισης. Με την παραδοχή ότι κυρίως υπεύθυνο για το χρώμα του μορίου είναι το συζυγιακό π ηλεκτρονικό σύστημα και θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να κινούνται σ' αυτό, ο Kuhn έδειξε ότι το μήκος κύματος του μέγιστου της πρώτης ταινίας απορρόφησης δίνεται από τον τύπο:

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(n+1)}, \text{ όπου}$$

m= η μάζα του ηλεκτρονίου

c= η ταχύτητα του φωτός

L= το μήκος της συζυγιακής αλυσίδας

h= η σταθερά του Planck

n= ο αριθμός των π ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος εφαρμόζεται με επιτυχία σε απλά συζυγιακά συστήματα, όπως κυανίνες και τριφαινυλομεθανικά χρώματα.

Όσον αφορά την ένταση της απορρόφησης, αυτή εκφράζεται με το μοριακό συντελεστή απόσβεσης ε, που δίνεται από την εξίσωση Beer-Lambert:

$$I=Io e^{-\varepsilon cd} \text{ ή } \log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon cd \text{ και } \varepsilon = \frac{A}{cd}, \text{ όπου}$$

I και I_0 = εντάσεις διερχόμενου και προσπίπποντος φωτός.

c = συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/l

d = πάχος της στιβάδας που διέρχεται το φως σε cm.

Το A καλείται **οπτική πυκνότητα** (Optical Density) ή **απορρόφηση** (Absorbance) και δίνεται απευθείας από το φασματόμετρο. Το $I/I_0 \cdot 100$ καλείται **διαπερατότητα %** (Transmittance).

Εκτός από χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες το μόριο ενός χρώματος περιέχει και άλλες ομάδες, που του προσδίδουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι π.χ. οι ομάδες $-SO_3Na$, $-OSO_3Na$, $-COONa$, $-OH$ (ανιονικά χρώματα), $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NHR_3$ κ.τ.λ. (κατιονικά χρώματα) αυξάνουν την υδατοδιαλυτότητα, ενώ οι αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα την ελαττώνουν. Την υδατοδιαλυτότητα επίσης επηρεάζει και το μέγεθος του μορίου του χρώματος. Όσο αυξάνει το μοριακό βάρος ελαττώνεται η διαλυτότητα.

Τέλος η ύπαρξη στο μόριο του χρώματος ανιονικών (όξινων) και κατιονικών (βασικών) ομάδων ταυτόχρονα δημιουργεί δίπολο (Zwitterion). Τέτοια δίπολα μπορεί να είναι ουδέτερα ή φορτισμένα θετικά ή αρνητικά ανάλογα με το pH του διαλύματος, τον αριθμό των αντίθετα φορτισμένων ομάδων και το βαθμό διάστασής τους.[1,2,3]

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Η χώρα μας, με τη μεγάλη ποικιλία των κλιματολογικών και εδαφολογικών συνθηκών, είναι από τις πιο πλούσιες σε χλωρίδα στην Ευρώπη. Έχουν καταγραφεί πάνω από 6000 είδη φυτών, από τα οποία πάρα πολλά ενδημικά. Μεγάλη ποικιλία φυτών σημαίνει και μεγάλη ποικιλία χρωμάτων. Δικαιολογημένα η **Ελλάδα** θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η **χώρα των χρωμάτων**.

Στην ελληνική αρχαιότητα πηγή των χρωμάτων είναι η φύση. Τα χρώματα των ανακτόρων της Κνωσού προέρχονταν από ορυκτά ή από το φυτικό βασίλειο. Κόκκινο προερχόμενο από το ριζάρι, υπάρχει ανεξίτηλο μέχρι σήμερα σε επιτύμβιες πλάκες, όπως εκείνες του Βόλου. Τα δε ενδύματα δεν ήσαν μόνο λευκά όπως φαίνονται στα αγάλματα. Από τα γραπτά μνημεία που διασώθηκαν στην Αίγυπτο, στην Κρήτη και στην Ηπειρωτική Ελλάδα προκύπτει ότι τα ενδύματα είχαν ωραία χρώματα, όπως κυανούν, κίτρινο, ερυθρό. Η πολυχρωμία έλαβε μεγάλη ανάπτυξη από την εποχή των Ελληνιστικών χρόνων. Ζωηρά χρώματα έφεραν κυρίως οι εταίρες, αλλά και οι αυτοκράτορες. Κοινωνικοί, ιστορικοί λόγοι επιδρούσαν στην εκλογή των χρωμάτων στις φορεσιές. Το κόκκινο χρώμα φανερώνει τον πλούτο εκείνου που το φορεί. Όσο πιο μεγάλη επιφάνεια καλύπτει το κόκκινο, τόσο μεγαλύτερη αξία έχει ο επενδύτης του.

Η Τουρκοκρατία επέβαλε στους ραγιάδες περιορισμένη χρήση χρωμάτων στα ενδύματα και στους τοίχους των σπιτιών τους. Μέχρι το 17^ο αιώνα στην Αυστρία και το Γερμανικό χώρο, ειδικές διατάξεις ρύθμιζαν τους τύπους, το υλικό και τα χρώματα των ενδυμάτων με κοινωνικά, πολιτικά κριτήρια. Όσον αφορά στη χρήση των χρωμάτων το πράσινο απαγορευόταν να το φορούν όλοι οι υπήκοοι πλην των αυλικών και των ηγεμονικών κυνηγών. Στους αγρότες της αψβουργικής αυτοκρατορίας συνηθίζεται το μπλε χρώμα μέχρι τις αρχές του 18^{ου} αιώνα.

Σε όλους τους πολιτισμούς οι άνθρωποι συσχέτιζαν τα χρώματα με διάφορα γεγονότα, παραστάσεις, συναισθήματα, όπως ο θάνατος, η αρρώστια. Για τους Βουδιστές και τους Ινδουιστές το έντονο πράσινο συμβολίζει τη ζωή και το ανοικτό πράσινο το βασίλειο του θανάτου. Για τους αρχαίους Έλληνες το μπλε ήταν το χρώμα του Δία και της Ήρας, ως θεών του ουρανού, καθώς και της Αφροδίτης ως θεάς της αγάπης. Για τους Ινδιάνους το μπλε συμβολίζει την αγάπη και την ειρήνη. Για το Χριστιανισμό το μπλέ είναι το χρώμα της πίστης, της αφοσίωσης και της αιωνιότητας. Στην ελληνική λαϊκή παράδοση το κόκκινο και το γαλάζιο έχουν μαγική χρήση. Η γαλάζια χάντρα, η γαλάζια κορδέλα είναι φυλακτά για το κακό μάτι. Το κόκκινο χρώμα το συναντάμε στα έθιμα του γάμου (κόκκινη σκέπη της νύφης), της

γέννησης (στην κούνια του μωρού). Τα νεογέννητα ζώα τα προστατεύουν για το μάτι, δένοντας ένα κόκκινο πανί στην ουρά ή το πόδι τους. Ακόμη και στην εξήγηση των ονείρων βρίσκουμε συγκεκριμένη συμβολική σημασία για το κάθε χρώμα.

Από τις μαρτυρίες Ελλήνων και Λατίνων συγγραφέων πληροφορούμαστε μόνο γενικά για κάποιες χρωστικές ουσίες, όχι όμως τον τρόπο χρήσεως. Κατά πάσα πιθανότητα οι σημερινές συνταγές προέρχονται από τις αρχαίες, με παραλλαγές που δίδαξε η εμπειρία. Το κεραμόχρουν για παράδειγμα του μάλλινου χιτώνα του 6^{ου}-7^{ου} αιώνα μ.Χ. είναι όμοιο με τα χρώματα που δίνει το ριζάρι. Η αρχαία βαφική τέχνη είχε φτάσει σε ψηλό βαθμό τελειότητας. Αυτό προκύπτει από μαρτυρίες αρχαίων περί βαφικών ουσιών, αλλά και από τις παλαιές ελληνικές παραδοσιακές συνταγές βαφής.

Τα γνήσια λαϊκά ελληνικά χρώματα που συναντάμε στα νεοελληνικά κεντήματα και υφαντά, ήταν στην πλειονότητα φυτικά. Ήταν και ανεξίτηλα γιατί πριν από τη βαφή των μαλλιών προηγείτο η διαδικασία της πρόστυψης ή στύψης. Οι χρωματισμοί τους ήταν όμοιοι με εκείνους των υφασμάτων που βρέθηκαν στους τάφους της Αιγύπτου. Κάτι ανάλογο προκύπτει συγκρίνοντας τους χρωματισμούς και την τεχνουργία ανάμεσα στα Κοπτικά υφάσματα και τα Ελληνικά και Ανατολικά κιλίμια.

Στα χωριά μας μέχρι τον XIX αιώνα μόνο φυσικές χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν στις βαφές. Από το XVIII μέχρι τις αρχές του XIX αιώνα στα Αμπελάκια της Θεσσαλίας αναπτύχθηκε βιομηχανία βαμβακιού και κόκκινης βαφής με ριζάρι (ή ερυθρόδανο), μοναδική σε όλη την Ευρώπη. Εκείνη λοιπόν την εποχή τα Αμπελάκια με τη βιοτεχνία τους σκορπίζουν την κίνηση και τη ζωή σε όλο το γύρω χώρο (Μοραβία, Λειψία, Δρέσδη, Πέστη, Μοραβία Τεργέστη....) <<και δημιουργούν ένα απέραντο εμπόριο που συνδέουν τη Γερμανία με την Ελλάδα με χίλια νήματα>>.

Τα φυσικά χρώματα είναι αναμεμιγμένα με τα συμπληρωματικά τους. Έτσι δημιουργείται μία γκρίζα απόχρωση που συμβάλλει στην αρμονική τους σύνθεση. Αντίθετα τα χημικά χρώματα, είναι αμιγή χρώματα και είναι δύσκολο να συνδυαστούν, γιατί δημιουργούν έντονες αντιθέσεις και δεν μας δίνουν την απαλότητα και τη γλυκύτητα των φυσικών χρωμάτων. Η βαφική τέχνη είναι από τις πλέον χρήσιμες και θαυμαστές. Αν υπάρχει κάποια τέχνη που μπορεί να εμπνεύσει στον άνθρωπο μία ευγενή φιλοδοξία, τότε πρόκειται γι' αυτήν. Η τέχνη της βαφής για πολλά χρόνια αποτελούσε οικογενειακό μυστικό, το οποίο μεταφερόταν σε ξένους με μεγάλο δισταγμό. Αποτέλεσμα ήταν να χαθούν πολλές συνταγές βαφής και πιθανόν από φυτά που συναντάμε καθημερινά.

Η χρήση των φυσικών χρωστικών, κυρίως των φυτικών αλλά και μερικών ζωικής προέλευσης ή και ανόργανων, ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Από τον Ηρόδοτο (5ος αιώνας κα π.Χ.) μαθαίνουμε για τη χρήση της ρουβίας (ερυθρόδανον, madder,

κόκκινη χρωστική) στην περιοχή της Μεσογείου, ενώ στη Βίβλο μνημονεύεται η ίδια χρωστική στην Αίγυπτο πριν από το 1200 π.Χ. Ο Πλίνιος επίσης αναφέρει ότι η χρωστική αυτή μαζί με άλλες κόκκινες χρωστικές χρησιμοποιούνταν για βαφή των χλαμυδών των Ρωμαίων αξιωματούχων.

Νεότεροι ερευνητές σε εμπεριστατωμένες μελέτες και άρθρα επισκόπησης δίνουν πληθώρα πληροφοριών για πολλές από τις γνωστές σήμερα φυσικές χρωστικές, τον τρόπο χρήσης (απευθείας, πρόστυψη με άλατα μετάλλων, οξείδωση με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κλπ.), τη μορφή με την οποία απαντώνται στη φύση, καθώς και τη δομή τους, όταν αυτή είναι γνωστή. Έτσι π.χ. μαθαίνουμε ότι η ρουβία (κόκκινη), το ινδικό (μπλε) και ο κρόκος (σαφράνι, κίτρινος) ήταν τρεις σημαντικές χρωστικές της αρχαιότητας ή ότι “κανένα συνθετικό χρώμα μέχρι σήμερα δεν έχει ξεπεράσει σε λαμπρότητα και αντοχή την κοχενίλη”.

Είναι γνωστό από τον Όμηρο και τον Αριστοφάνη ότι οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τα κόκκινα στίγματα του κρόκου για τη βαφή των επίσημων ενδυμασιών τους. Από τον Αισχύλο μαθαίνουμε ότι τα επίσημα ενδύματα του Δαρείου ήταν βαμμένα με κρόκο, όπως και μανδύες βαμμένοι με κρόκο ήταν το σύμβολο της εξουσίας των Ιρλανδών βασιλέων στην αρχαιότητα.

Άλλες γνωστές φυτικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν παραδοσιακά για τη βαφή υφασμάτων είναι: cis – μπιξίνη (αννάτο), καροτένιο, καρδαμίνη, κουρκουμίνη, ρουβία. Σήμερα οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούνται στη φαρμακοποΐα και βιομηχανία τροφίμων και ποτών, η οποία τείνει στην ολοσχερή αντικατάσταση των συνθετικών χρωστικών, που χρησιμοποιεί, με φυσικές.

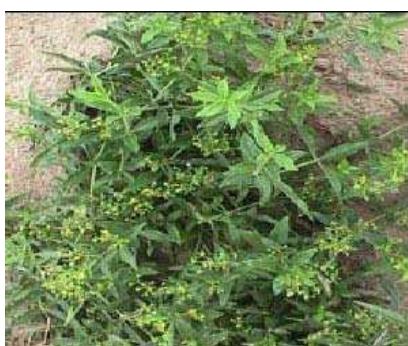
Το ριζάρι καλλιεργείτο στα Αμπελάκια και είναι η κόκκινη χρωστική, με την οποία βάφονταν τα φέσια των Τούρκων στην Τουρκοκρατία.

Βέβαια οι φυσικές χρωστικές δεν πρόκειται ποτέ να υποκαταστήσουν πλήρως τις συνθετικές στην κλωστοϋφαντουργία εξαιτίας της κατά κανόνα χαμηλότερης χρωστικής ισχύος τους και των φτωχότερων βαφικών τους ιδιοτήτων. Επίσης λόγω των αυξημένων διατροφικών αναγκών του πλανήτη δεν είναι δυνατόν να διαθέτουν μεγάλες εκτάσεις για την καλλιέργεια των φυτών – πηγών των χρωστικών. Όμως το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί από τους παραγωγούς με εναλλακτική κυκλική καλλιέργεια των φυτών αυτών με άλλα χρήσιμα για την παραγωγή τροφίμων. Επίσης αν η έρευνα στραφεί προς την κατεύθυνση της βελτίωσης των ιδιοτήτων των χρωστικών, μπορούν αυτές να αποτελέσουν στο μέλλον μια εναλλακτική λύση.[3,6,7,9]

1.3.1 Πηγές των Φυσικών Χρωστικών

Υπάρχουν κυρίως τέσσερις πηγές από τις οποίες προέρχονται οι φυσικές χρωστικές:

- 1) **Φυτά και Ζώα** : Πολλά φυτά και μερικά ζώα περιέχουν φυτικές χρωστικές και αρκετά από αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για φυσική βαφή. Συνήθως οι φυσικές χρωστικές λαμβάνονται από τις ρίζες, τα άνθη, τα φρούτα, τα φύλλα ή τους καρπούς διαφόρων φυτών και από αποξηραμένα σώματα κάποιων εντόμων και ορυκτών. Κάποια φυτά μπορεί να περιέχουν περισσότερες από μία χρωστική, ανάλογα με το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιείται. Η απόχρωση που δίνει ένα φυτό που περιέχει φυσική χρωστική διαφέρει ανάλογα με την εποχή της συγκομιδής του φυτού, τον τρόπο που αναπτύχθηκε, το έδαφος που καλλιεργήθηκε, κ.ά. Τα ανόργανα συστατικά του νερού που χρησιμοποιείται σε ένα λουτρό βαφής μπορούν επίσης να διαφοροποιήσουν ένα χρώμα. Μερικές φυσικές χρωστικές περιέχουν φυσικά προστύμματα.
- 2) **Παραπροϊόντα** : Η λάκα είναι μια φυσική χρωστική που προκύπτει ως παραπροϊόν της βιομηχανίας.
- 3) **Χημική Σύνθεση** : Σύνθεση χρωστικών που οι μοριακές τους δομές προσομοιάζουν αυτές των φυσικών χρωστικών.
- 4) **Κυτταρική Καλλιέργεια από τη Μεταφορά DNA** : Κάποιοι μύκητες όπως οι *Drechslera* και *Trichoderma* δίνουν ανθρακινονικά παράγωγα σαν δευτερεύοντα προϊόντα μεταβολισμού.



1.3.2 Ταξινόμηση των Φυσικών Χρωστικών

Οι φυσικές χρωστικές μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους, δηλαδή μα βάση τη δομή, την προέλευση, τη μέθοδο εφαρμογής, το χρώμα, κ.ά. Παρακάτω περιγράφονται κάποιοι τύποι ταξινόμησης.

Χημική Δομή

- **Ινδικοειδείς χρωστικές (indigoid dyes)** : Ίσως είναι η πιο σημαντική ομάδα φυσικών χρωστικών, που λαμβάνεται από το *Indigofera tinctoria*.
- **Ανθρακινονικές χρωστικές (anthraquinone dyes)** : Μερικές από τις πιο σημαντικές κόκκινες χρωστικές βασίζονται στην δομή της ανθρακινόνης. Λαμβάνονται από φυτά και από ζώα. Αυτές οι χρωστικές παρουσιάζουν ιδιαίτερη ανοχή στο φως. Δημιουργούν σύμπλοκα με μεταλλικά άλατα και με τη μορφή αυτή παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή στο πλύσιμο.
- **Α-υδροξυ-ναφθοκινόνες (a-hydroxy-naphthoquinones)** : Το πιο αντιπρωσοπευτικό παράδειγμα αυτή της κατηγορίας είναι η λαουσόνη ή χένα, που λαμβάνεται από το *Lawsonia inermis*.
- **Φλαβόνες (flavones)** : Οι περισσότερες από τις κίτρινες φυσικές χρωστικές είναι υδροξυ- και μεθοξυ- παράγωγα των φλαβονών και των ισοφλαβονών.
- **Διυδροπυράνια (dihydropyrans)** : Η δομή τους είναι σχεδόν ίδια με αυτή των φλαβονών.
- **Ανθοκυανανίνες (anthocyananidins)** : Οι χρωστικές των λουλουδιών
- **Καροτενοειδείς Χρωστικές (carotenoids)** : Σε αυτή την κατηγορία το χρώμα οφείλεται στην παρουσία μεγάλης συζυγίας διπλών δεσμών. Το αννάτο και ο κρόκος ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.

Τρόπος Εφαρμογής

- **Χρωστικές Αναγωγής** : Είναι υδατοδιαλυτές αλλά κάτω από συνθήκες αναγωγής, μετατρέπονται σε μια «λευκή» μορφή (διαλυτή σε βασικό υδατικό διάλυμα), η οποία εισχωρεί στο ύφασμα. Με έκθεση στον αέρα, οξειδώνονται στην αδιάλυτη μορφή τους, και έτσι συγκρατόνται στο ύφασμα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το Ινδικό και το Ίσατις.

- **Χρωστικές Προστυμμάτων** : Σε αυτή την κατηγορία ανήκει η πλειοψηφία των φυσικών χρωστικών. Απαιτείται η κατεργασία του υφάσματος με το διάλυμα ενός προστύμματος (συνήθως μεταλλικό άλας). Το διάλυμα του προστύμματος προσροφάται από το ύφασμα και το μεταλλικό ίόν δημιουργεί σύμπλοκο με τις κατάλληλες λειτουργικές οιμάδες του υφάσματος. Κατά τη διάρκεια της βαφής, η χρωστική αλληλεπιδρά με το σύμπλοκο μετάλλου-υφάσματος και σχηματίζει αδιάλυτα χρώματα. Με το πρόστυμμα εξασφαλίζουμε λαμπερά και με αντοχή στο πλύσιμο χρώματα.
- **Απευθείας Εφαρμοζόμενες Χρωστικές** : Εφαρμόζονται απευθείας στο ύφασμα αλλά συνήθως παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή στο πλύσιμο και στο φως από αυτές των άλλων κατηγοριών. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ο Κρόκος και ο Κουρκουμάς.

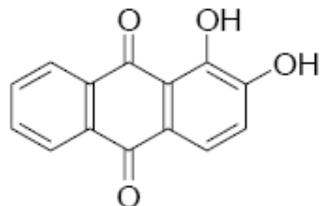
Χρώμα

- **Μπλε Χρωστικές** : Ινδικό (indigo), *Indigofera tinctoria* L.
- **Μπλε/Ιώδεις Χρωστικές** : Ίσατις (woad), *Isatis tinctoria* L., Καρμινούχο ινδικό (indigo carmine), *Indigofera tinctoria* L., Πορφύρα (tyrian purple), *Bolinus brandaris* L.
- **Κίτρινες Χρωστικές** : Ρεζεδά (weld), *Reseda luteola* L., Κρόκος (saffron), *Crocus sativus* L., Χλωροφόρος η βαφική (fustic), *Chlorophora tinctoria* L., Γενίστα (dyer' s broom), *Genista tinctoria* L.
- **Κόκκινες Χρωστικές** : Ριζάρι (madder), *Rubia tinctorum* L., Άγχουσα ή Αλκάνα (alkanna), *Alkanna tinctoria* Tausch., Χένα (henna), *Lawsonia inermis* L., Κνήκος (safflower), *Carthamus tinctorius* L., Βραζιλιανό Αιματόξυλο (brazilwood), *Caesalpinia* trees., Σανταλόξυλο (red sandalwood), *Pterocarpus santalinus* L., Κογχινίλη (cochineal), *Dactylopius coccus* Costa., Κόκκος (kermes), *Kermes vermilio* Planchon., Λάκα (lac dye), *Kerria lacca* Kerr.[13,14,15,24,40,56,59,62]

1.4 ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥΣ

1.4.1 Αλιζαρίνη-Πουρπουρίνη (Ριζάρι)

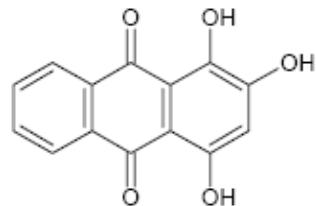
Η αλιζαρίνη είναι η βασική έγχρωμη ένωση που περιέχεται στη ρίζα του ερυθρόδανου ή ριζαρίου (*Rubia tinctorium* L.) και αρχικά απομονώθηκε το 1826 από τους Colin και Robiquet. Ανήκει στις υδροξυανθρακινόνες και συγκεκριμένα είναι **1,2-διυδροξυανθρακινόνη (C₁₄H₈O₄)**.



Η μητρική της ένωση, ανθρακινόνη, είναι ελαφρά κίτρινη, με λημαν απορρόφησης στα 327nm. Με την εισαγωγή όμως στο μόριο απλών υποκαταστατών δοτών ηλεκτρονίων προκύπτουν υποκατεστημένα ανθρακινονικά παράγωγα, που απορροφούν σε όλες τις περιοχές του ορατού φάσματος, ανάλογα με την ισχύ του ηλεκτρονικού φαινομένου των υποκαταστατών. Τα υποκατεστημένα σε α-θέσεις παράγωγα (1-, 1,4-, 1,5-) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη βαθυχρωμική μετατόπιση. Η θέση των υποκαταστατών, πέρα από το μέγιστο μήκος απορρόφησης και επομένως το χρώμα, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες εξαιτίας του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ υποκαταστατών και καρβονυλικών ομάδων, π.χ. την εξαχνωσιμότητα ή την αντοχή στο φως.

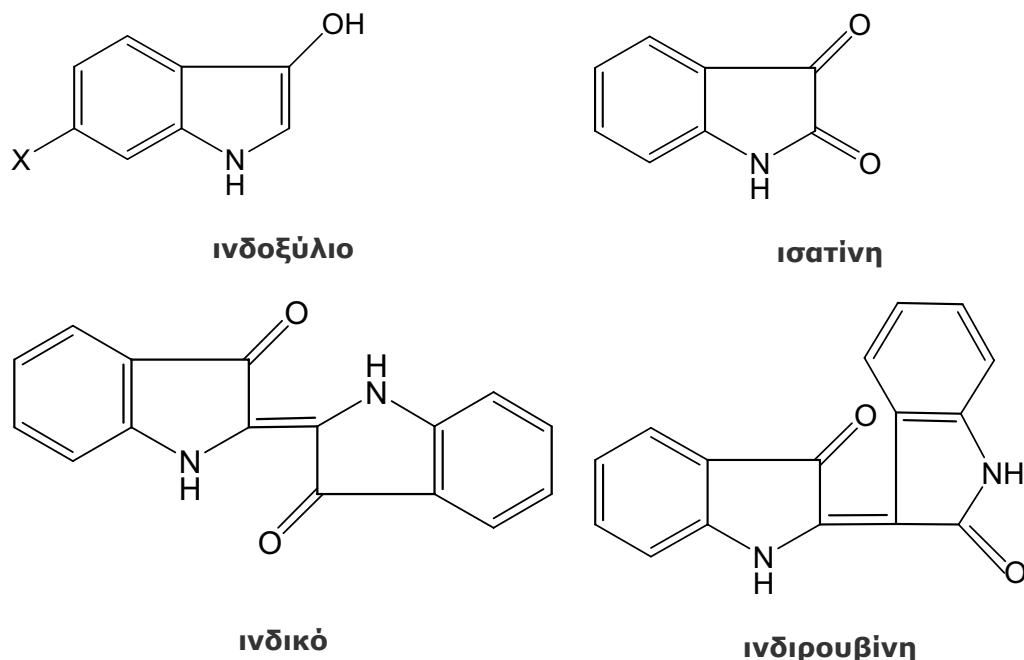
Συνθετικά παρασκευάστηκε από τους Γερμανούς χημικούς von Graebe και Lieberman το 1868. Η ανακάλυψή της σήμανε την απότομη πτώση και σχεδόν την εξαφάνιση της καλλιέργειας του ριζαρίου στη Γαλλία. Για τη δημιουργία λάκας αλιζαρίνης χρησιμοποιείται ένυδρη αλουμίνια.

Το ριζάρι, πέρα από την αλιζαρίνη, περιέχει και σημαντική ποσότητα **πουρπουρίνης (1,2,4-τριυδροξυανθρακινόνη, C₁₄H₈O₅)**. Αυτή η παρουσία της πουρπουρίνης, καθώς και σειράς παραπλήσιων ενώσεων, είναι που διαφοροποιεί στην ουσία τη φυσική αλιζαρίνη από το συνθετικό προϊόν. Οι πιο ζεστοί και κορεσμένοι χρωματικοί τόνοι που δίνει η λάκα ριζαρίου συγκριτικά με την αντίστοιχη της αλιζαρίνης, σύμφωνα με τους καλλιτέχνες, οφείλονται στο γεγονός ότι η πουρπουρίνη δίνει εντονότερες πορτοκαλί και κόκκινες αποχρώσεις. Ωστόσο η παρουσία της πουρπουρίνης κάνει τη λάκα του ριζαρίου λιγότερο σταθερή στο φως σε σχέση με τη συνθετική αλιζαρίνη, η οποία είναι πιθανό να παρουσιάσει πρόβλημα σταθερότητας όταν αναμιχθεί με ώχρα, σιέννα και όμπρα.



1.4.2 Ινδικό (Η Ισατις Και Η Ινδικοφόρος)

Γηγενής στον νοτιοευρωπαϊκό χώρο, η ίσατις (*Isatis tinctoria L.*) προμηθεύει την ελληνορωμαϊκή και μεσαιωνική Ευρώπη με ένα οργανικό κυανό γενικής χρήσεως, που διαθέτει το απωανατολικό του ισοδύναμο στο εκχύλισμα της ινδικοφόρου (*Indigofera tinctoria L.*). Στην Αιθιοπία καταγράφεται η *Indigofera arrecta Hochst.*, η δε Αίγυπτος πιστώνεται με την παρουσία των *Indigofera argentea L.* και *Tephrosia apollinea L.*. Τα φύλλα της ισάτεως περιέχουν τον άχρο γλυκοσίτη ισατάνη B, ο οποίος υδρολύεται προς γλυκόζη και ινδοξύλιο, ενώ ο ετεροσίδης της ινδικοφόρου ινδικάνη αποδίδει ινδοξύλιο και ισατίνη. Ως χρωστικοί παράγοντες δρούν εν τέλει τα διμερή παράγωγα ινδικό και ινδιρουβίνη.



Κυανοϊώδης με ελαφρώς πρασινωπές ανταύγειες, η θεμελιώδης απόχρωση της ισάτεως διακρίνεται για την μόλις αισθητή της ψυχρότητα, ιδίως όταν συγκριθεί με τους θερμούς πορφυρίζοντες τόνους της ινδικοφόρου. Συνδυασμός με ερυθρές και κίτρινες χρωστικές οδηγεί σε εντυπωσιακό εύρος αποχρώσεων – από τα ρόδινα και βαθυπράσινα έως τις πλέον εκλεπτυσμένες εκφράσεις του πορφυρού.

Η ίσατις θεωρείται ως η χρωστική των μεσογειακών παραλίων από τους νεολιθικούς ακόμη χρόνους, ενώ είναι πολύ πιθανή η παρουσία της στην αρχαία Αίγυπτο. Πολύ νωρίς τυποποιημένη, χρησιμοποιείται παραλλήλως προς το εξωτικό φύραμα της ινδικοφόρου, ένα υλικό σχεδόν ορυκτής προελεύσεως, στενότατα συνδεδεμένο προς τα πτητικά παραπροϊόντα της πορφύρας.

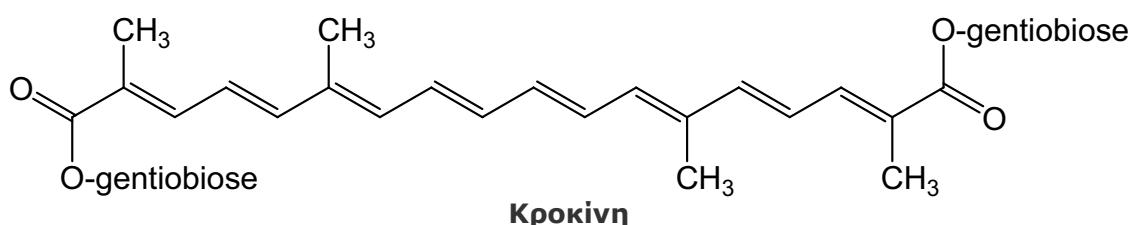
1.4.3 Κροκίνη (Κρόκος)

Γνωστός από αμνημονεύτων χρόνων στην βορειοανατολική Μεσόγειο και την Περσία ως η πλέον εκλεκτή κίτρινη χρωστική, ο κρόκος (*Crocus sativus L.*) καλλιεργείται σήμερα σε εύκρατες κλιματικές ζώνες εκτεινόμενες από τον Ατλαντικό έως τις Ινδίες. Η μεγαλύτερη, ωστόσο, χρωματική ισχύς αποδίδεται σε δείγματα προερχόμενα από τον Κρόκο του νομού Κοζάνης. Μόνα τα ερυθρωπά νηματοειδή στίγματα του βαθυκύανου άνθους περιέχουν τους δραστικούς παράγοντες – σειρά καροτενοειδών συνοδευομένων από τον βιογενετικό τους πρόδρομο. Η κατεργασία εκατό περίπου φυτών αποφέρει ένα γραμμάριο χρωστικής.

Εκτεινόμενοι από το έντονο καθαρό κίτρινο των κροκετινών έως το ζωηρό κιτρινίζον πορτοκαλόχροο που γεννούν τυχόν μεγαλύτερες ποσότητες λυκοπενίων και καροτενίων, οι τόνοι του κρόκου είναι λαμπρότατοι, διατηρώντας συνάμα τον συγκρατημένο και ευγενή χαρακτήρα τους.

Υλικά υπολείμματα και ζωγραφικές μαρτυρίες τεκμηριώνουν την υψηλή θέση του κρόκου στην φαραωνική Αίγυπτο, καθώς και στους πολιτισμούς τις Μεσοποταμίας και του Αιγαίου. Φάρμακο, χρωστική και μύρο, η εκλεπτυσμένη δρόγη λειτουργεί ως ενύλωση και φορέας του ηλιακού φωτός. Τον συσχετισμό εκφράζει παραστατικότατα η πέννα του Ομήρου με την πολυεπίπεδη αναφορά στα κροκοβαμμένα πέπλα της Ήούς. Στους ελληνιστικούς χρόνους ο κρόκος είναι εξ ίσου πολύτιμος με τον λίβανο, το κιννάμωμο και την σμύρνα και παραμένει επί χιλιετίες η κατ' εξοχήν περιζήτητη κίτρινη βαφή, μεταφυσικό και αισθητικό ανάλογο του χρυσού.

Τα ξηρανθέντα στίγματα του κρόκου είναι πλουσιότατα σε σειρά βαφικών παραγόντων ιδιαίτερης ανθεκτικότητας. Πρόκειται για σειρά καροτενοειδών, κυρίως κροκίνης – εστέρα της α-κροκετίνης με γεντοβιόζη – και περαιτέρω μικρών ποσοστών ελευθέρων κροκετινών, καροτενίων και λυκοπενίων. Ανιχνεύεται επίσης η παρουσία της ζεαξανθίνης, βιογενετικού προδρόμου των αλειφατικών χρωστικών.



gentioibiose=γεντοβιόζη=(γλυκόζη-γλυκόζη)

Η βαφή βασίζεται στην υδατοδιαλυτότητα των καροτενοειδών, η οποία καθιστά περιπτή την προσθήκη στερεωτικών.[17,39,40,41]

1.5 ΠΡΟΣΤΥΨΗ- ΠΡΟΣΤΥΜΜΑΤΑ

Οι περισσότερες φυσικές χρωστικές, αν όχι όλες, απαιτούν τη χρήση κάποιου βιοθητικού μέσου για την καλύτερη και αποτελεσματικότερη εφαρμογή τους στα υφάσματα. Αυτά τα βιοθητικά μέσα ονομάζονται **προστύμματα (mordants)**, ενώ η διαδικασία εφαρμογής του προστύμματος ονομάζεται **πρόστυψη (mordanting)**. Ο όρος mordant προέρχεται από τη λατινική λέξη *mordere* (=to bite). Με άλλα λόγια, οι φυσικές χρωστικές δε συνδέονται απευθείας με το υλικό που προτίθενται να χρωματίσουν, αλλά παρεμβάλεται συνήθως η χρήση ενός προστύμματος το οποίο προσφέρει ανάδειξη του χρώματος, πιο λαμπερά χρώματα και αποτρέπει το ξεθώριασμα του χρώματος που προκαλείται με την έκθεση στο φως ή με το πλύσιμο. Τα προστύμματα «δένουν» τις φυσικές χρωστικές στα υφάσματα.

Οι φυσικές χρωστικές λειτουργούν καλύτερα με τις φυσικές ίνες, όπως το βαμβάκι, το μαλλί, το μετάξι κ.ά. Το μαλλί προσλαμβάνει ευκολότερα τις φυσικές χρωστικές απ' ότι το βαμβάκι, αλλά και τα δύο είδη υφάνσιμων ινών απαιτούν τη χρήση προστύμματος. Σίγουρα βέβαια αποτελεί μεγαλύτερη πρόκληση η βαφή του βαμβακιού ή γενικότερα των φυτικών υφάνσιμων ινών με φυσικές χρωστικές απ' ότι η βαφή το μαλλιού ή άλλων ζωικών ινών.

Τα προστύμματα είναι μεταλλικά άλατα που βοηθούν τις φυσικές χρωστικές να συγκρατηθούν στα υφάσματα, έτσι ώστε το χρώμα που δίνουν να είναι όσο το δυνατόν πιο μόνιμο. Η πρόστυψη μπορεί να δώσει μια μεγάλη γκάμα χρωμάτων, ειδικά όταν βάφεται το μαλλί. Διαφορετικά προστύμματα δίνουν διαφορετικά χρώματα με την ίδια χρωστική. Οι φυσικές χρωστικές πρέπει να δημιουργήσουν πολύ ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το υπόστρωμα έτσι ώστε να το χρωματίσουν μόνιμα. Η πρόστυψη είναι μια διαδικασία που μπορεί να προηγηθεί της βαφής, να διεξαχθεί ταυτόχρονα ή μετά από τη βαφή.

Τα προστύμματα χρησιμοποιούνται ως υδατικά διαλύματα συνήθως. Τα περισσότερα δρουν πολύπλευρα. Κάποια μπορεί να δρουν εξαιρετικά με μια φυσική χρωστική, ενώ άλλα μπορεί να αλλάξουν δραματικά το χρώμα μια χρωστικής ή να μη δράσουν καθόλου. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο συνήθη προστύμματα που χρησιμοποιούνται καθώς και τα χαρακτηριστικά τους:

- Στυπτηρία (Alum), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Δημιουργεί πιο λαμπερά χρώματα. Χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις χρωματικές κλίμακες. Μπορεί να σκουραίνει οποιοδήποτε χρώμα. Με το βραζιλόξυλο δίνει όμορφα κόκκινα. Μεγάλη περίσσεια στο μαλλί μπορεί να κάνει τις ίνες κολλώδεις. Είναι το ασφαλέστερο από τα προστύμματα, το πιο εύκολο στη χρήση και με το χαμηλότερο κόστος.

- $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Tin). Πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1630 από το Γερμανό χημικό Drebbel για τη βαφή με κογχινίλη. Δίνει λαμπερά κόκκινα, πορτοκαλί και κίτρινα χρώματα και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις σε μη-φυσιολογικά επίπεδα. Είναι τοξικό.
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Παίρνουμε λαμπερά περισσότερο με το μαλλί και κυρίως κίτρινα χρώματα και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις σε μη-φυσιολογικά επίπεδα. Είναι εξαιρετικά τοξικό. Καλό είναι να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα και η εισπνοή ατμών.
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Σκουραίνει ή θαμπώνει τα χρώματα και δίνει αποχρώσεις που είναι δύσκολο να πάρουμε με οποιοδήποτε άλλο πρόστυμμα. Συνήθως χρησιμοποιείται για να αλλάξει το κίτρινο ή κίτρινο-πράσινο σε ένα καλό πράσινο χρώμα. Στα κόκκινα και καφέ δίνει πορτοκαλί απόχρωση. Είναι εξαιρετικά τοξικό όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Χρησιμοποιείται συνήθως με σκούρα χρώματα. Έχει την τάση να «σπάει» τις ίνες και να τις μετατρέπει σε σκληρές και εύθραυστες. Σκουραίνει ή θαμπώνει τα χρώματα και είναι χρήσιμο στη λήψη των γκρι, λαδί και μαύρων αποχρώσεων. Είναι αποτελεσματικό και στα κίτρινα. Σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικό.

Η πρόστυψη δεν είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια. Πολλά χρόνια πριν οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν ένα άλας, ένα ορυκτό ή ακόμη και τη λάσπη σαν προστύματα στη διαδικασία της βαφής. Παλαιότερα τα προστύματα ήταν φυσικά προϊόντα. Η στάχτη του ξύλου ή τα ούρα ημερών είχαν χρησιμοποιηθεί ως βασικά προστύματα, ενώ τα όξινα βρίσκονταν στα όξινα φρούτα. Τα άλατα που υπάρχουν στο νερό που χρησιμοποιείται στο λουτρό βαφής μπορούν να δράσουν ως προστύματα και να διαφοροποιήσουν το χρώμα. Μερικές φυσικές χρωστικές περιέχουν οι ίδιες φυσικά προστύματα.

Το πρόστυμμα είναι ένα μέταλλο τουλάχιστον δισθενές. Η σύνδεση του πρόστυματος με τη χρωστική γίνεται μέσω ενός ομοιοπολικού και ενός ημιπολικού δεσμού. Τότε δημιουργείται μια **χηλική ένωση (chelation)**. Το άτομο του μετάλλου «πιάνεται» με δύο διαφορετικούς δεσμούς.

Το πρόστυμμα μπορεί να οριστεί ως:

Ένα πολυσθενές μεταλλικό ιόν το οποίο σχηματίζει σύμπλοκα συναρμογής με ορισμένες χρωστικές ουσίες.

Η χηλική ένωση που σχηματίζεται μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και ενός μετάλλου ονομάζεται **λάκα (lake)**, όρος που προέρχεται από τη χρωστική lac, η οποία

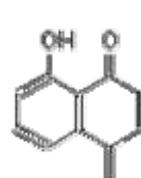
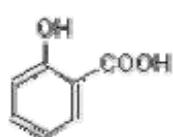
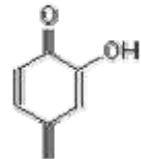
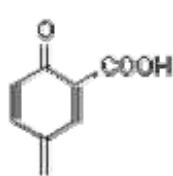
λαμβάνεται από ένα έντομο στην Ινδία. Με το πέρασμα των χρόνων ο όρος lac άλλαξε σε lake και χρησιμοποιείται ως γενικός όρος για όλα τα αδιάλυτα στο νερό σύμποκα χρωστικής-προστύμματος.

Η λάκα μπορεί να οριστεί ως:

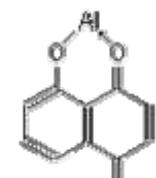
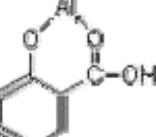
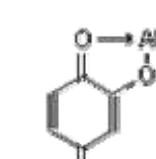
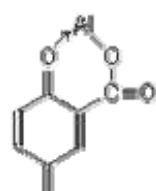
Ένα σύμπλοκο συναρμογής που σχηματίζεται μεταξύ ενός πολυσθενούς μεταλλικού ιόντος και ορισμένων χρωστικών ουσιών.

Οι λάκες σχηματίζονται με τον τρόπο που περιγράφεται παρακάτω. Δύο είδη δεσμών εμπλέκονται στη θεμελιώδη αντίδραση μεταξύ μιας χρωστικής και ενός προστύμματος. Ο ένας είναι ένας **ομοιοπολικός δεσμός** του μεταλλικού ιόντος με το άτομο οξυγόνου μιας ομάδας υδροξυλίου ενώ ο άλλος είναι ένας **ημιπολικός δεσμός** με ένα άλλο άτομο οξυγόνου (ο δότης ηλεκτρονίων). Η παρουσία συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων στις κατάλληλες θέσεις στο μόριο της χρωστικής δημιουργεί τη συναρμογή της χρωστικής στο μεταλλικό ιόν. Γενικά, δύο ομάδες υδροξυλίου ή μια ομάδα υδροξυλίου και μία καρβοξυλίου, μία αζω-ομάδα ή νιτρωδο-ομάδα σε γειτονικές θέσεις, ευθύνονται για τη συναρμογή. Τα προστύμματα δημιουργούν αδιάλυτες ενώσεις της χρωστικής μέσα στο ύφασμα. Ακολουθούν οι τέσσερις πιο γνωστές δομές που συναντούνται στις χρωστικές που υπόκεινται σε πρόστυψη. Παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση εμπλέκονται ένα άτομο οξυγόνου που συμμετέχει σε διπλό δεσμό και μία ομάδα υδροξυλίου ή καρβοξυλίου.

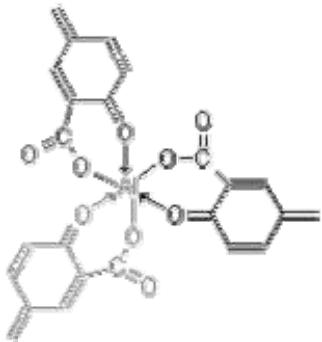
Δομή



Λάκα

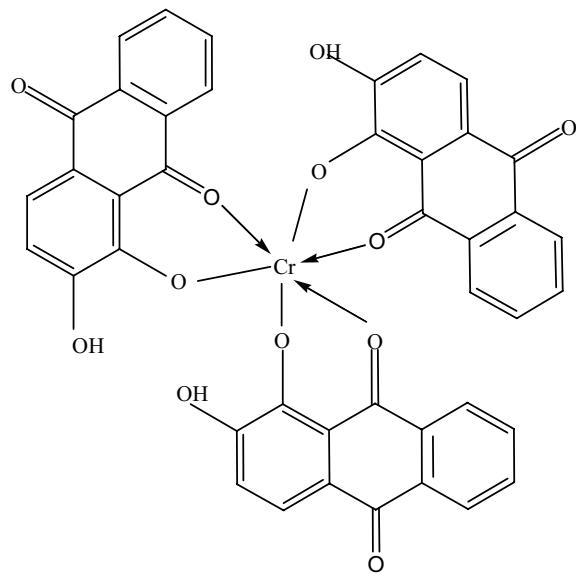


Το Al είναι ένα τρισθενές μεταλλικό ιόν και αυτό σημαίνει ότι τρία μόρια χρωστικής θα συνδεθούν με κάθε άτομο μεταλλικού ιόντος. Στην πράξη αυτό δε συμβαίνει γιατί η σύνδεση με το υπόστρωμα (ύφασμα) γίνεται επίσης μέσω του μεταλλικού ιόντος. Με άλλα λόγια, οι μονάδες συναρμογής που διατίθονται για κάθε μόριο χρωστικής είναι λιγότερες.



Εντούτοις, είναι πιθανός ο σχηματισμός συμπλόκων χρωστικής-προστύμματος που περιλαμβάνουν διάφορα μόρια χρωστικής. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν μια χρωστική διαθέτει στο μόριό της περισσότερα από ένα σημεία που μπορούν να δώσουν χηλική ένωση, όπως για παράδειγμα το καρμινικό οξύ που μπορεί να σχηματίζει πολυμοριακά-πολυσυγκροτήματα χηλικών συμπλόκων. Τέτοια μεγάλα σύμπλοκα εξηγούν την μεγάλη ικανότητα βαφής κάπτοιων λακών.

Στο σύμπλοκο Cr-αλιζαρίνης το ιόν του Cr συνδέεται με την αλιζαρίνη με ομοιοπολικό και ημιπολικό δεσμό για να δώσει τη λάκα. Το Cr ως τρισθενές με 6 μονάδες συναρμογής συνδέεται με τρία μόρια αλιζαρίνης.

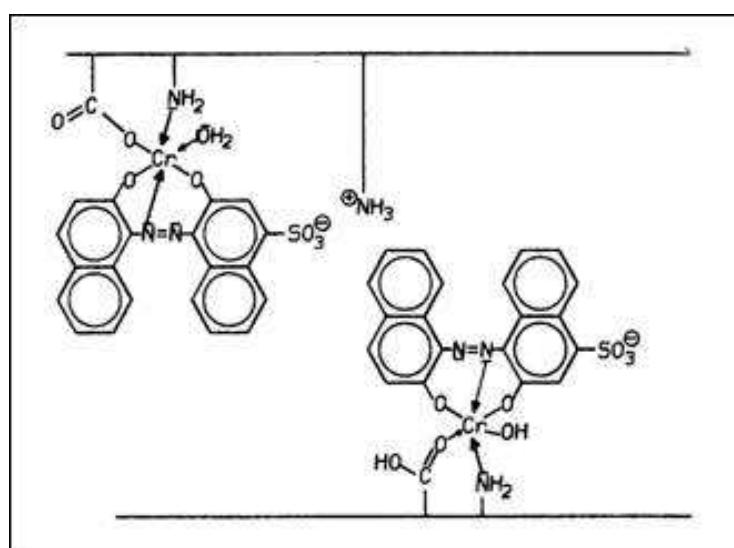


Η χρήση ενός προστύμματος στη διαδικασία της βαφής με φυσικές χρωστικές έχει ως αποτέλεσμα μια ξαφνική, δραματική αλλαγή στο χρώμα. Αυτό οφείλεται στην ενσωμάτωση του μεταλλικού ιόντος στο μη-εντοπισμένο σύστημα ηλεκτρονίων της χρωστικής. Τα μέταλλα έχουν σχετικά χαμηλά επίπεδα ενέργειας και έτσι η ενσωμάτωσή τους μέσα στο μη-εντοπισμένο σύστημα ηλεκτρονίων της χρωστικής έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της ολικής ενέργειας. Η απορροφητικότητα του συμπλόκου χρωστικής-μετάλλου και επομένως του χρώματος σχετίζεται με αυτή την ελάττωση ενέργειας ($\Delta E = h\nu = h/\lambda$).

Η φτωχή αντοχή στο φως κάποιων φυσικών χρωστικών οφείλεται στη φωτοξείδωση του χρωμοφόρου συστατικού. Η αποτροπή/ελαχιστοποίηση αυτής της φωτοξείδωσης επιτυγχάνεται με τη δημιουργία συμπλόκου μεταξύ της χρωστικής και ενός μεταβατικού μετάλλου. Γενικά, τα σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων με οργανικούς χρωμοφόρους υποκαταστάτες (χρωστικές) επιδεικνύουν καλύτερη αντοχή στο φως σε σχέση με αυτή που επιδεικνύει η χρωστική μόνη της. Μια εξήγηση αυτού του φαινομένου είναι ότι η συναρμογή με ένα μεταβατικό ίον ανάγει/ελαττώνει την ηλεκτρονιακή πτυκνότητα του χρωμοφόρου συστατικού, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αντίσταση του στη φωτοχημική οξείδωση.

Η χημεία της σύνδεσης των χρωστικών στα υφάσματα είναι πολύπλοκη. Περιλαμβάνει απευθείας δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Τα υφάσματα από πρωτεΐνες, όπως το μαλλί, κατακρατούν τη χρωστική μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολυπεπτιδικών δεσμών και της χρωστικής.

Η αντίδραση (αλληλεπίδραση) μεταξύ των χρωστικών και του μάλλινου υφάσματος γίνεται μέσω ιονικών δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ανιονικών ομάδων του συμπλόκου χρωστικής-Cr και των πρωτονιωμένων αμινοομάδων που διαθέτει το μαλλί. Έτσι δημιουργείται ένας πολύ ισχυρός δεσμός που οδηγεί στη μεγάλη αντοχή.[16,18,19,20,25,26,30,31,33,35,38,53,54,58,60]



1.6 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

Οι εφαρμογές της χρωματομετρίας είναι πολλές και τις συναντούμε σε διάφορους τομείς της Βιομηχανίας (Κλωστοϋφαντουργία, Πλαστικά, Τρόφιμα, Μέταλλα, Καλλυντικά, Επιχρίσματα, Βερνίκια, Μελάνες, Απόβλητα) καθώς και σε διάφορες επαγγελματικές ειδικότητες, όπως γραφίστες, σχεδιαστές μόδας, παραγωγούς ενδυμάτων, βαφείς, ζωγράφους, συντηρητές έργων τέχνης, αρχαιολόγους, ιστορικούς τέχνης κ.ά. Όλοι οι εργαζόμενοι στους παραπάνω τομείς και ειδικότητες καλούνται στα πλαίσια της έρευνας, μελέτης, παραγωγής και επικοινωνίας σε θέματα χρωμάτων να τα περιγράφουν με ακρίβεια και να τα προσδιορίζουν.

Το χρώμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ορατής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα διάφορα υλικά, γίνεται αντίληπτό από το αισθητήριο της όρασης και σχετίζεται άμεσα με την ευαισθησία της όρασης του παρατηρητή. Έτσι γίνεται φανερό, ότι η αντίληψη του χρώματος είναι υποκειμενική και είναι επιτακτική ανάγκη η αντικειμενοποίησή του με τη βοήθεια της χρωματομετρίας.

1.6.1 Στοιχεία Χαρακτηρισμού του Χρώματος

Η υποκειμενική αίσθηση ενός χρώματος, εξαρτάται από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας (π.χ. κίτρινη) ή από τη συμβολή των μ.κ. διαφόρων ακτινοβολιών του ηλιακού φάσματος που δέχεται ο οφθαλμός. Έτσι η εμφάνιση ενός υποστρώματος λ.χ. ως κίτρινου, οφείλεται στην απορρόφηση του συμπληρωματικού του χρώματος (μπλε) και στην ανάκλαση των υπόλοιπων ακτινοβολιών του ορατού φάσματος, οι οποίες δίνουν στον οφθαλμό την αίσθηση του κίτρινου χρώματος, είτε, σπανιότερα, στην απορρόφηση όλων των ακτινοβολιών του ορατού φάσματος πλην του κίτρινου, το οποίο ανακλώμενο δίνει στον οφθαλμό την αίσθηση του κίτρινου.

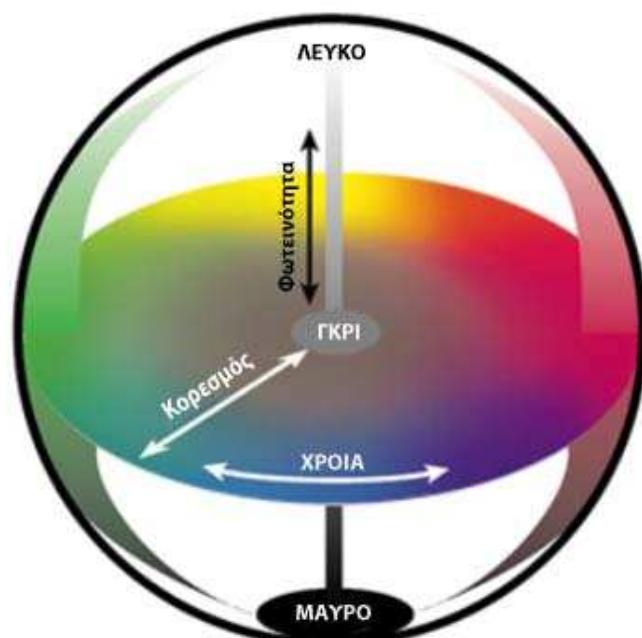
Κάθε έγχρωμο αντικείμενο απορροφά ένα ή περισσότερα από τα εννέα χρώματα του ηλιακού φάσματος και η συνισταμένη των υπολοίπων ανακλώμενων χρωμάτων δίνει στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ματιού (φωτευαίσθητα κωνία και ραβδία) την αίσθηση του συμπληρωματικού χρώματος που απορροφήθηκε. Λ.χ. ένα έγχρωμο αντικείμενο που απορροφά την κίτρινη ακτινοβολία σε μ.κ. 580-595nm φαίνεται ως μπλε (435-480nm) και αντιστρόφως (αφαιρετική μίξη). Το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας (κίτρινο, κυανό κ.ά.) εξαρτάται από τη χημική δομή του έγχρωμου συστατικού (χρώμα) ενώ η ένταση απορρόφησης και από την ποσότητά του.

Ο λεπτομερής και πλήρης χαρακτηρισμός ενός χρώματος, προκύπτει από τη συμβολή τριών ιδιοτήτων:

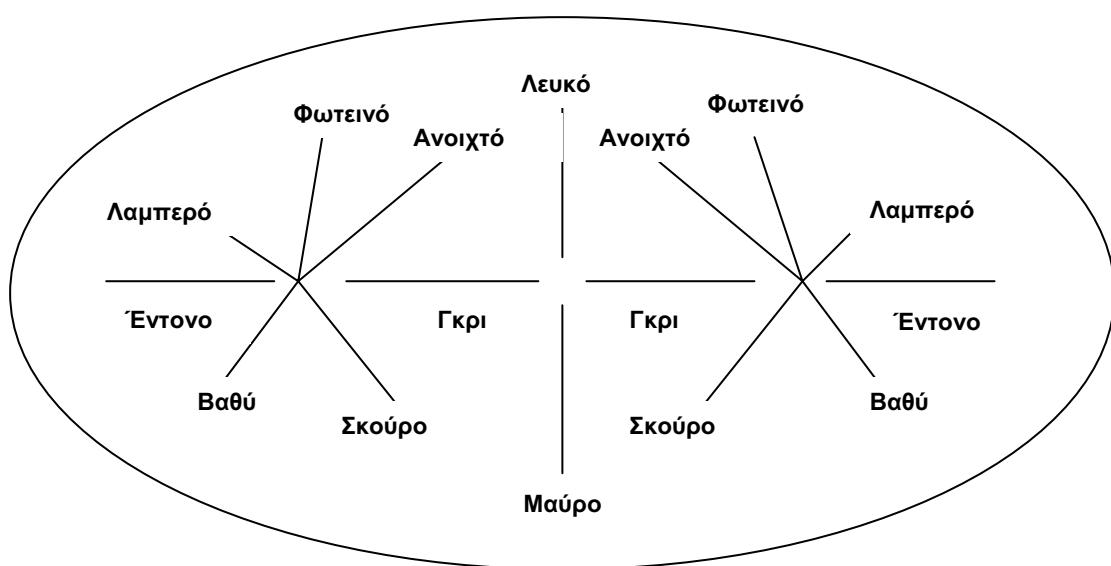
- i. Τη **Χροιά (Hue)**, που αναφέρεται κοινώς σε ένα χρώμα π.χ. κίτρινο, κόκκινο κ.λ.π.
- ii. Τη **Φωτεινότητα (Lightness)**, που χαρακτηρίζει ένα χρώμα ως φωτεινό ή σκοτεινό και διακρίνει το λευκό από το γκρι και μαύρο, π.χ. φωτεινό ή σκούρο κόκκινο και
- iii. Τον **Κορεσμό (Chroma ή Saturation)**, που φανερώνει την προσέγγιση έντασης (καθαρότητας, δύναμης) του χρώματος προς το συσχετιζόμενο φασματικό χρώμα, π.χ. ανοιχτό ή ζωηρό (έντονο) κόκκινο.

Έτσι, όλα τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε ένα τρισδιάστατο χρωματικό χώρο, όπως λ.χ. αυτό στο παρακάτω σχήμα, όπου η χροιά και ο κορεσμός βρίσκονται πάντα στο ίδιο επίπεδο και κάθετα σε αυτό είναι ο άξονας της φωτεινότητας L (μαύρο-λευκό).

Αυτός ο χρωματικός χώρος δεν αποτελεί ένα χρωματικό σύστημα, διότι δεν είναι βαθμονομημένος, αλλά μας παρουσιάζει την τρισδιάστατη αντίληψη από το ανθρώπινο μάτι του χρώματος ως βάση στην οποία στηρίζονται όλα τα συστήματα ταξινόμησης.



Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται σε ένα θεωρητικό χώρο (μη βαθμονομημένο) η σχέση φωτεινότητας και κορεσμού για μια συγκεκριμένη χροιά και η υποκειμενική αποτίμηση ενός χρώματος. Δηλαδή για τον πλήρη χαρακτηρισμό ενός χρώματος, πέρα από την χροιά, απαιτούνται και οι συντεταγμένες των δύο ιδιοτήτων, της φωτεινότητας και του κορεσμού.



Συνήθως το χρώμα χαρακτηρίζεται με τη βοήθεια αρκετών λέξεων, δηλαδή α) με βασικά ονόματα χρωμάτων π.χ. κόκκινο, μπλε κ.λ.π., β) με επίθετα που δηλώνουν αποχρώσεις όπως κοκκινίζον, κιτρινίζον κ.ά. και γ) με επίθετα ανοιχτό, σκούρο, φωτεινό, μουντό, ζωηρό κ.λ.π.

Παρατηρούμε πόσο δύσκολα μπορούμε να περιγράψουμε κάποιο χρώμα και επομένως αδυνατούμε να επικοινωνήσουμε στις καθημερινές συναλλαγές μας, όπου το χρώμα κατέχει σημαντική θέση. Τις περισσότερες φορές με τις ίδιες λέξεις αναφερόμαστε σε διαφορετικά χρώματα και με διαφορετικές λέξεις στο ίδιο χρώμα. Η δυσκολία αυτή στην επικοινωνία λόγω της υποκειμενικής, διαφορετικής δηλαδή από παρατηρητή σε παρατηρητή αντίληψης των χρωμάτων, δημιούργησε την ανάγκη για αντικειμενικό καθορισμό του χρώματος, που προϋποθέτει βέβαια και την ενόργανη μέτρησή του.

1.6.2 Χρωματομετρικά Συστήματα

Η μεγάλη ποικιλία των χρωμάτων που ερεθίζει το ανθρώπινο μάτι τόσο στη φύση όσο και στην τέχνη, έντυπα και βιομηχανικές εφαρμογές, δημιούργησε την ανάγκη κατάταξης τους σε συστήματα ταξινόμησης.

Τα συστήματα αυτά λειτουργούν ως μοντέλα, που δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού και αναπαραγωγής των χρωμάτων στο χώρο των γραφικών τεχνών, τηλεόρασης, φωτογραφίας, κλωστοϋφαντουργίας, αυτοκινήτων και πλαστικών.

Σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν κωδικοί αριθμοί, που διευκολύνουν την ταξινόμησή του σε ορισμένο σύστημα. Οι κωδικοί αριθμοί οποιουδήποτε χρώματος προκύπτουν από τη μέτρηση του έγχρωμου δείγματος με εξειδικευμένα ευαίσθητα όργανα, όπως σαρωτές (scanner), πυκνόμετρα σάρωσης (scanning densitometer), χρωματόμετρα, φασματοφωτόμετρα και βιντεοκάμερες.

Ορισμένα από τα συστήματα ταξινόμησης περιέχουν όλες τις αποχρώσεις, που εμφανίζονται στη φύση και μπορεί να αναγνωρίσει το ανθρώπινο μάτι καθώς και οποιαδήποτε απόχρωση μπορεί να συνθέσει ο άνθρωπος.

Εκτός όμως από αυτά τα συστήματα-μοντέλα κατάταξης χρωμάτων υπάρχουν και συλλογές πραγματικών έγχρωμων δειγμάτων με αποχρώσεις, που προκύπτουν από συνδυασμό δύο, τριών ή και τεσσάρων βασικών χρωμάτων. Είναι δε ταξινομημένες με τέτοιο τρόπο που να μπορούν να εμπλουτίζονται και με νέες. Τέτοιες συλλογές έχουν δημιουργηθεί πάρα πολλές, από τις οποίες η πλέον γνωστή είναι αυτή των Maerz και Paul (1930), αλλά και η Munsell, συνώνυμη του συστήματος.

Μεταξύ πολλών τέτοιων συλλογών, που πολλές φορές αναφέρονται και ως Άτλαντες, επισημαίνουμε το Pantone (χρωματολόγιο σε χαρτί και ύφασμα), Colour Harmony, Ostwald, καθώς και άλλες σε μορφή εκδόσεων βιβλίων τσέπης.

Στο χώρο της τηλεόρασης, της φωτογραφίας και των γραφικών τεχνών, συνήθως βρίσκουν εφαρμογή τα μοντέλα κατάταξης χρωμάτων CIELAB, RGB, CMYK, Munsell, HSB και HLS. Υπάρχουν όμως και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως κλωστοϋφαντουργία, αυτοκίνητα και πλαστικά, που κυρίως χρησιμοποιούνται τα συστήματα CIELAB και Munsell.

Για να συμπεριληφθεί οποιοδήποτε χρώμα σε κάποιο σύστημα πρέπει αφενός να καθορίζεται με **τρεις** παραμέτρους ή κωδικούς και αφετέρου ο τρισδιάστατος χώρος να είναι βαθμονομημένος και στις τρεις διαστάσεις του.

Σύστημα CIE

Ο χαρακτηρισμός του χρώματος είναι αποτέλεσμα της συμβολής τριών ιδιοτήτων (χροιά, φωτεινότητα και κορεσμός), και για τη μέτρησή του και στη συνέχεια αντικειμενοποίησή του συμμετέχουν:

- a) Η φωτεινή πηγή με την οποία παρατηρούμε το υλικό
- b) Η ανάκλαση του προσπίπτοντος φωτός από το έγχρωμο υλικό και
- c) Η ευαισθησία του παρατηρητή, δηλαδή της ανταπόκρισης του στις διάφορες ακτινοβολίες.

Οι τρεις δηλαδή βασικοί παράγοντες που συμμετέχουν στη διαδικασία της δημιουργίας μιας χρωματικής εντύπωσης είναι το αντικείμενο (δείγμα), η φωτεινή πηγή και ο παρατηρητής.

Από τους τρεις αυτούς παράγοντες εκείνος που διαφοροποιείται πάντοτε είναι το έγχρωμο αντικείμενο και είναι αυτός που σε κάθε παρατήρηση ή μέτρηση με όργανο καταγράφεται (%ανάκλαση του φωτός, απορρόφηση και διαπερατότητα).

Τα αντικείμενα όπως είναι γνωστό διακρίνονται σε διαφανή, ημιδιαφανή και αδιαφανή και το φως συμπεριφέρεται διαφορετικά σε κάθε περίπτωση.

Τα διαφανή υλικά απορροφούν ένα μέρος του φωτός και το υπόλοιπο περνάει διαμέσου αυτών, π.χ. έγχρωμα γυαλιά, πλαστικά, βερνίκια, φίλτρα κ.ά. Στα διαφανή κατατάσσονται και τα έγχρωμα υγρά και διαλύματα.

Τα ημιδιαφανή υλικά έχουν την ιδιότητα να απορροφούν ένα μέρος του φωτός και να σκεδάζουν ένα μέρος από το διερχόμενο φως. Επομένως αποτελούν και την πλέον προβληματική κατηγορία υλικών, όταν μετρούμε, συγκρίνουμε ή και αναπαράγουμε μια απόχρωσή τους.

Τα αδιαφανή υλικά απορροφούν ένα μέρος του φωτός και ανακλούν το υπόλοιπο. Συνήθως επικρατεί ο όρος σκέδαση του φωτός από την επιφάνεια του υλικού, που είναι η διαχυτική ανάκλαση προς όλες τις κατευθύνσεις, ενώ με τον όρο ανάκλαση συμπεριλαμβάνουμε τη διαχυτική και την κατοπτρική ανάκλαση.

Βεβαίως υπάρχουν και άλλοι δευτερεύοντες παράγοντες που διαφοροποιούν το παρατηρούμενο χρώμα, όπως η κατεύθυνση του φωτισμού και της παρατήρησης, η γυαλάδα της επιφάνειας και το φόντο, που περιβάλλει το χρώμα.

Για μια ακριβή κατά το δυνατόν καταγραφή του χρώματος, θα έπρεπε να καθοριστούν αντικειμενικά οι άλλοι δύο παράμετροι, δηλαδή η φωτεινή πηγή και ο παρατηρητής. Η CIE (*COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE*) κατέληξε μετά από πάρα πολλά πειράματα το 1931 στον αντικειμενικό καθορισμό της φωτεινής πηγής και του παρατηρητή.

Η CIE προτείνει τη χρήση πρότυπων φωτεινών πηγών με σκοπό την αποφυγή αποκλίσεων που έχουν σαν αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των μετρήσεων. Μιλώντας για πρότυπες φωτεινές πηγές πρέπει να γίνει κατανοητό ότι πρόκειται για συναρτήσεις (μαθηματικές σχέσεις) και όχι για πραγματικές φωτεινές πηγές. Βεβαίως υπάρχουν τεχνητές φωτεινές πηγές που προσομοιάζουν τις πρότυπες και τις χρησιμοποιούμε όταν συγκρίνουμε χρώματα. Αυτές έχουν αντίστοιχες ονομασίες με τις πρότυπες. Η D65 προσομοιάζει το μέσο φως ημέρας, η A τη λάμπα πυρακτώσεως και η TL84 τη λάμπα φθορισμού. Οι τεχνητές φωτεινές πηγές καθορίζονται αφενός από τη φασματική τους ποιότητα, δηλαδή την κατανομή της ισχύος τους στα διάφορα μήκη κύματος του ορατού κυρίως αλλά και του υπεριώδους φάσματος και αφετέρου από τη θερμοκρασία χρώματος.

Όλες οι φωτεινές πηγές συμπεριλαμβανομένων και των προτύπων έχουν ως μέτρο αναφοράς τα μαύρα σώματα. Μιλώντας για μαύρα σώματα εννοούμε υλικά, τα οποία θερμαινόμενα ακτινοβολούν. Όσο αυξάνεται η ακτινοβολία το θερμαινόμενο φως μετατρέπεται από κόκκινο μέσω κίτρινου σε λευκό.

Τέλος όσον αφορά την ευαισθησία (ανταπόκριση) του παρατηρητή, καθιερώθηκε από τη CIE ο «πρότυπος παρατηρητής», που απαίτησε πολλά πειράματα με καταγραφές από πολλούς παρατηρητές και αντιστοιχεί στο μέσο όρο της ευαισθησίας πολλών παρατηρητών κανονικής όρασης. Η ευαισθησία αυτή εκφράζεται με τις πρότυπες τιμές \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} που αντιστοιχούν στην ανταπόκριση του ματιού στα βασικά χρώματα κόκκινο, πράσινο, μπλε του ορατού φάσματος, δηλαδή βασίζεται στην τριχρωματική θεωρία αντίληψης του χρώματος.

Οι πρότυπες τιμές που αφορούν την ευαισθησία του παρατηρητή είναι συναρτήσεις που εξασφαλίζουν την αντικειμενικότητα της παρατήρησης σε όλο το ορατό φάσμα. Υπάρχουν δύο γωνίες (πεδία) παρατήρησης 2° και 10° , και επομένως και αντίστοιχες πρότυπες τιμές (συναρτήσεις). Όταν παρατηρούμε ή μετρούμε ένα χρώμα είναι απαραίτητο να αναφέρουμε την πρότυπη πηγή και τη γωνία (πεδίο) παρατήρησης (συνηθέστερη είναι η των 10°).

Οι τριχρωματικές συντεταγμένες X, Y και Z είναι αριθμοί που καθορίζουν το χρώμα. Μπορούν εύκολα να προκύψουν, όταν μπορούμε να μετρήσουμε την % ανάκλαση οποιουδήποτε έγχρωμου δείγματος. Η μέτρηση γίνεται απλά και γρήγορα με ένα όργανο μέτρησης της ανάκλασης, όπως π.χ. φασματοφωτόμετρο, χρωματόμετρο, densitometer και scanner.

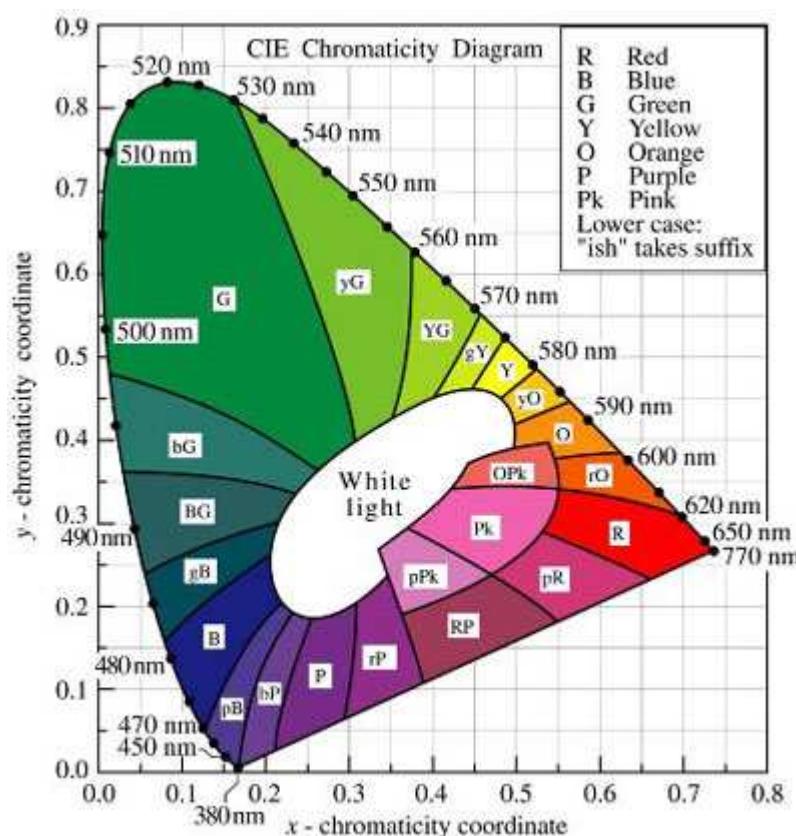
Βάσει λοιπόν των τιμών της ανάκλασης $R(\lambda)$, της πρότυπης φωτεινής πηγής $S(\lambda)$ και των πρότυπων τιμών \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} (πρότυπος παρατηρητής), προκύπτουν από τις παρακάτω συναρτήσεις με υπολογισμό ή από πρόγραμμα (software) υπολογιστή συνδεδεμένου με το όργανο μέτρησης, οι τριχρωματικές τιμές (πρωτεύοντες αριθμοί)

X, Y, Z (tristimulus values) ενός χρώματος. Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν ένα χρώμα (με δεδομένη πρότυπη φωτεινή πηγή και ορισμένες συνθήκες παρατήρησης). Δείγματα με ίδιες αντίστοιχες τιμές X, Y, Z παρουσιάζουν το ίδιο χρώμα, όπως και αντιστρόφως, δηλαδή οι τριχρωματικές τιμές X, Y, Z ορίζουν μονοδιάστατα ένα χρώμα. Δεν επαρκεί όμως ο καθορισμός ενός χρώματος, αλλά είναι απαραίτητος και ο συσχετισμός του με άλλα χρώματα.

Στην αρχή επινοήθηκε το σύστημα CIE συντεταγμένων χρωματικότητας x, y, (chromaticity coordinates), όπου οι δύο θεμελιώδεις ιδιότητες του χρώματος, απόχρωση και κορεσμός, μπορεί να καθοριστούν στο δυσδιάστατο διάγραμμα x, y (chromaticity diagram). Οι συντεταγμένες x, y υπολογίζονται βάσει των τριχρωματικών τιμών X, Y, Z από τις σχέσεις:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

Βελτιώνοντας το παραπάνω σύστημα προστέθηκε η τρίτη παράμετρος που καθορίζει το χρώμα, η φωτεινότητα και αποτέλεσε την τρίτη συντεταγμένη, Y (%) κάθετη στο επίπεδο χρωματικότητας (x, y). Έτσι προέκυψε ένα τρισδιάστατο σύστημα απεικόνισης χρωμάτων



Σύστημα CIELAB

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (*uniform color space*) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες. Στο CIELab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου (Σχ. 1.4.3). Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

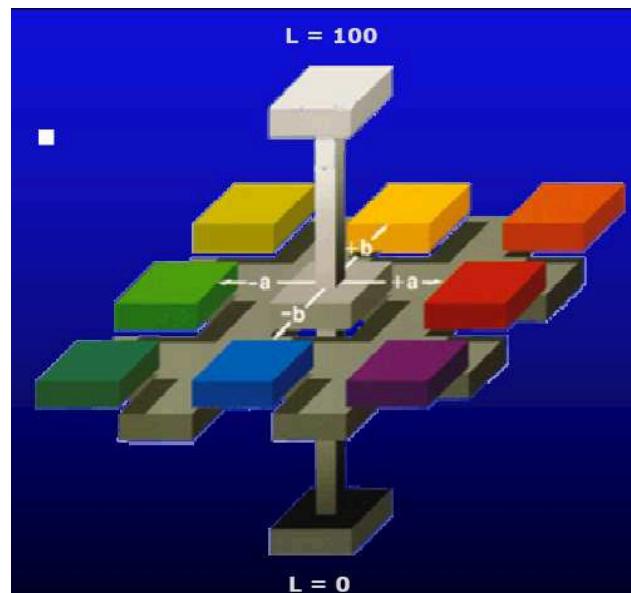
$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$h^\circ = \arctan(b^*/a^*)$$



Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη-μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.

Το μοντέλο CIELab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB και του CMYK καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIELab είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.

Το χρωματικό μοντέλο που περιγράφεται CIELab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό σύστημα πολικών συντεταγμένων με το μοντέλο CIE L^*, C^*, h , όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί παρακάτω.

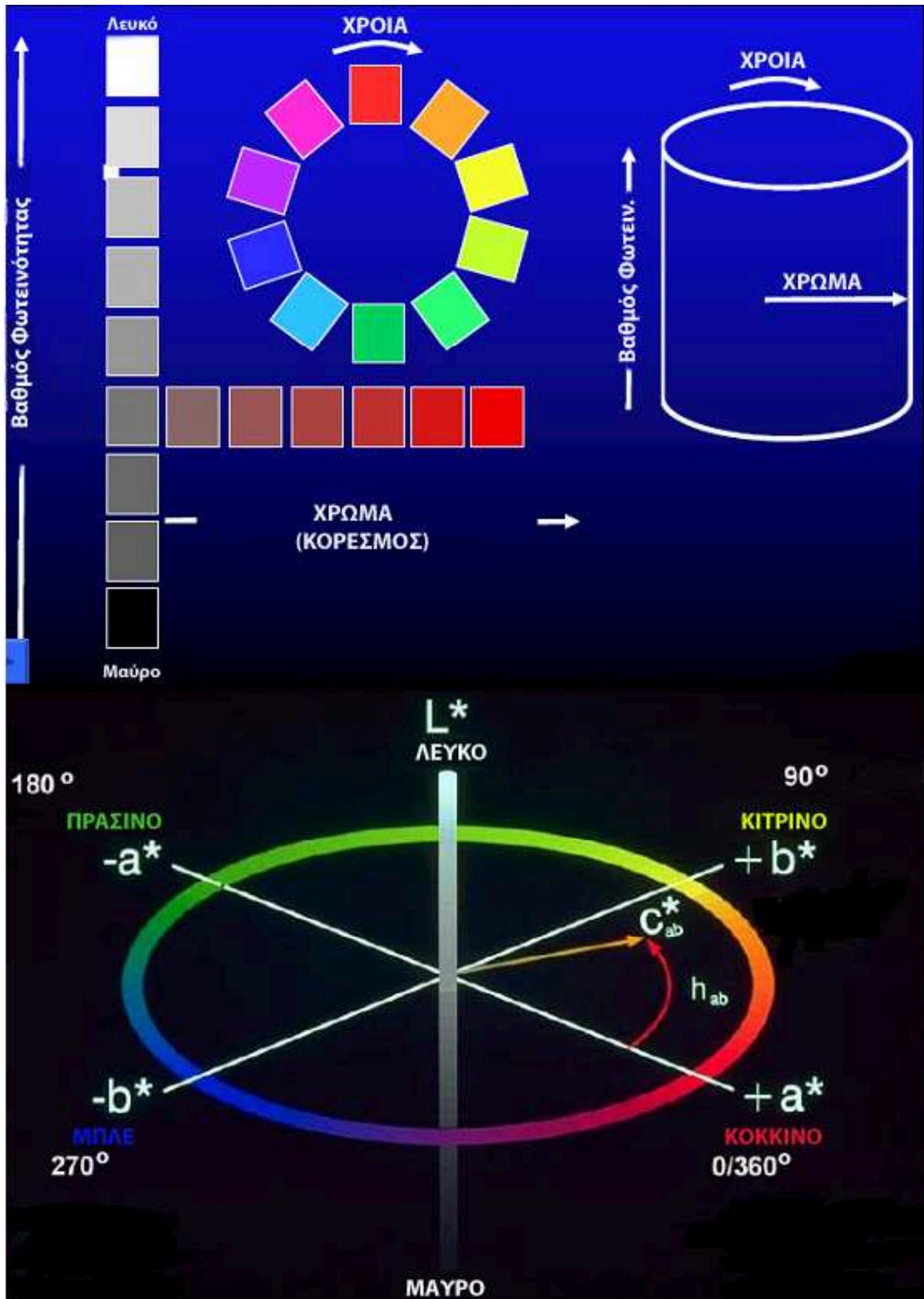
- ◆ Όπου L^* είναι η φωτεινότητα (*Lightness*).
- ◆ C^* (*Chroma*): Χρωματική πυκνότητα: Προσδιορίζει την συγκέντρωση δηλαδή την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος ή διαφορετικά τη σχέση μεταξύ της εντονότητας και της φωτεινότητας της μελετώμενης απόχρωσης.
- ◆ Χροιά h (*hue angle*): Μετράται σε μοίρες και προσδιορίζει την απόχρωση παίρνοντας τιμές 0° για το κόκκινο-πτορφυρό, 90° για το κίτρινο, 180° για το γαλαζοπράσινο και 270° για το μπλέ.

Ο παράγοντας C^* υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

Για τον υπολογισμό του παράγοντα h διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

- $h = \text{τοξ.εφ}(b^*/a^*)$, όταν $a^* > 0$ και $b \geq 0$
- $h = 0^\circ$, όταν $a^* = 0$ και $b = 0$
- $h = 90^\circ$, όταν $a^* = 0$ και $b > 0$
- $h = 180^\circ + \text{τοξ.εφ}(b^*/a^*)$, όταν $a^* < 0$
- $h = 270^\circ$, όταν $a^* = 0$ και $b < 0$
- $h = 360^\circ + \text{τοξ.εφ}(b^*/a^*)$, όταν $a^* > 0$ και $b < 0$



Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIELab σε κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων L^* , C^* και h

1.7 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ

Οι Bamberger και Bordt παρατήρησαν το 1889 ότι το φάσμα διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας είναι χαρακτηριστικό της χημικής της δομής. Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται τη διαλυτότητα των χρωστικών σε έναν ή περισσότερους διαλύτες.

Μετράται η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το διάλυμα σε εύρος μήκους κύματος 200-800nm. Το φάσμα που προκύπτει ονομάζεται φάσμα απορροφήσεως και απεικονίζει την απορρόφηση ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται συγκρίνοντας την πειραματική φασματική καμπύλη με πρότυπες καμπύλες χρωστικών. Ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης είναι μικρός όπως επίσης και η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος.

Τα φωτόμετρα αυτού του τύπου λειτουργούν με τέτοιο τρόπο, ώστε να μετρούν την απορρόφηση ή τη διαπερατότητα του φωτός με τη βοήθεια φίλτρων, πρισμάτων ή φραγμάτων (μονοχρωμάτορες). Αυτά επιτρέπουν τη δίοδο ορισμένου μ.κ. και καταγράφουν αφενός το φως που διαπερνά το δείγμα και αφετέρου το φως που απορροφάται από αυτό. Η φωτεινή πηγή είναι λάμπα αλογόνου και βολφραμίου για το ορατό φως και δευτερίου για το υπεριώδες. Ο ανιχνευτής της δέσμης του φωτός μπορεί να είναι φωτοκύπταρο, φωτοδίοδος ή φωτοπολλαπλασιαστής. Τα φασματοφωτόμετρα ορατού είναι κατάλληλα για τη μέτρηση χρώματος μόνο σε διαφανή υλικά ή υγρά.

Παρακάτω δίνεται η σχηματική διάταξη φασματοφωτομέτρου απορρόφησης διπλής δέσμης.



1.7.1 Μέτρηση Απορρόφησης-Διαπερατότητας (Νόμος Lambert-Beer)

Η συγκέντρωση (ποσότητα) μιας χρωστικής σε διάλυμα, π.χ. λουτρό βαφής ή και σε διαφανές υλικό π.χ. φιλμ, προσδιορίζεται με βάση το νόμο των Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \text{ óptou,}$$

A= απορρόφηση (absorbance),

ϵ = μοριακός συντελεστής απόσβεσης ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) για ορισμένο μ.κ. (λ_{max}), (αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε χρωστικής που εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε κάποιο μ.κ.)

c= συγκέντρωση σε mol/L και

d= το πάχος του διαλύματος σε cm.

Ο νόμος αυτός ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία σε διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων, και για μεγέθη μορίων που δεν σκεδάζουν το φως, εφόσον δεν υφίσταται σύζευξη της διαλυμένης ουσίας με το διαλύτη. Συνεπώς, γνωρίζοντας το ενός χρώματος μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωσή του στο διάλυμα και αφαιρώντας την ποσότητα του χρώματος, που έμεινε στο λουτρό βαφής από την αρχική του ποσότητα μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα η ποσότητα του χρώματος, που προσροφήθηκε από το δείγμα (ύφασμα) κατά τη βαφή.

Ο ίδιος έμμεσος προσδιορισμός, γίνεται και σε περιπτώσεις ομοιοπολικώς συγκρατημένου χρώματος σε ύφασμα (χρώματα αντίδρασης). Σε αυτές τις περιπτώσεις, στη συγκέντρωση του χρώματος που έμεινε στο λουτρό, προστίθεται το υδρολυμένο, δηλαδή αυτό που δεν αντέδρασε, το οποίο παραλαμβάνει οργανικός διαλύτης (πυριδίνη, DMF κ.ά), μετά από εκχύλιση του βαμμένου υφάσματος. Έτσι με αφαίρεση από την αρχική ποσότητά του, προσδιορίζεται το χρώμα που συγκρατήθηκε στις ίνες.

Ανάλογα μπορεί να γίνει και ο προσδιορισμός χρωστικών σε μίγμα (δύο, ή και περισσότερες) με τη βοήθεια εξειδικευμένου προγράμματος υπολογιστή, ή υπολογισμών, που βασίζονται στη σχέση $A = A_1 + A_2 + A_3$, όπου $A_{1,2,3}$ είναι οι επιμέρους απορροφήσεις των χρωστικών που θέλουμε να προσδιορίσουμε και A η απορρόφηση του μίγματός τους.

Είναι γνωστό ότι στα διαφανή υλικά η διερχόμενη και όχι η απορροφούμενη ακτινοβολία δημιουργεί την αίσθηση του χρώματος, με την προϋπόθεση βέβαια να μην υπάρχει σκέδαση του φωτός από το υλικό. Το φασματοφωτόμετρο μετράει είτε την απορρόφηση, είτε τη διαπερατότητα και με βάση την εξίσωση που καθορίζει τη σχέση μεταξύ απορρόφησης και διαπερατότητας ($A = \log 1/T$), μπορούμε να μετατρέπουμε τη μια στην άλλη.[1,2,3,5,55,65]

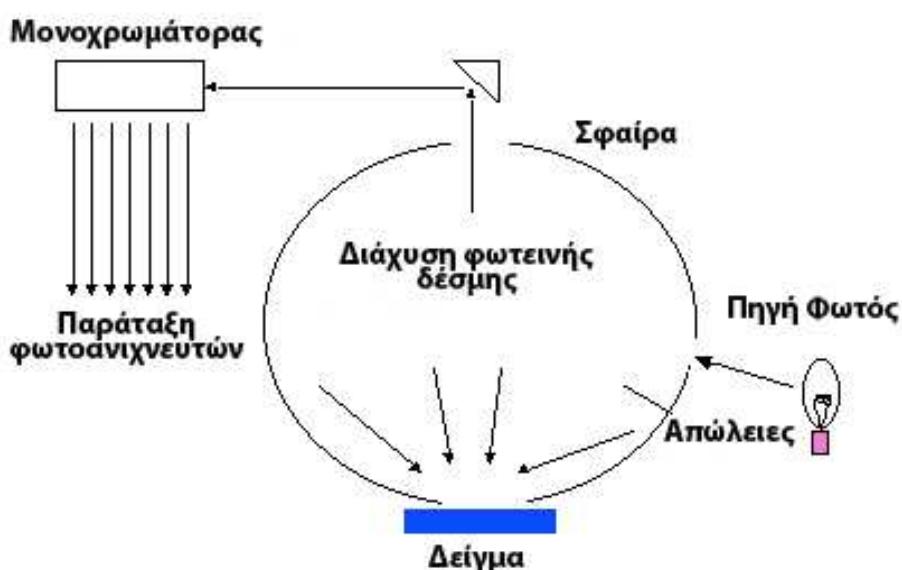
1.8 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ

Πηγή φωτός σε ένα φασματοφωτόμετρο ανακλάσεως είναι αέριο εκπομπής Xenon ή λάμπα αλογόνου. Το φως μιας πηγής φωτισμού Xenon, που προσομοιάζει με την πρότυπη φωτεινή πηγή D65, αφού διαχυθεί σε λευκή σφαίρα φωτίζει το προς εξέταση δείγμα. Το ανακλώμενο φως από το έγχρωμο δείγμα, αφού αναλυθεί μέσω μονοχρωμάτορα, που συνήθως είναι φράγμα περίθλασης, καταγράφεται σε 17 μ.κ. από αντίστοιχες φωτοδιόδους (ανιχνευτής) από 380 μέχρι 700nm. Ταυτόχρονα μια δεύτερη λάμψη φωτίζει μόνο τη λευκή επιφάνεια της σφαίρας και το ανακλώμενο φως πάλι μέσω του μονοχρωμάτορα καταγράφεται στα ίδια μ.κ. και έτσι μετριέται η % ανάκλαση του δείγματος σε όλο το ορατό φάσμα σχετικά με πρότυπη λευκή επιφάνεια.

Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να μην υπάρχει φθορισμός του δείγματος. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει απορρόφηση στο υπεριώδες και εκπομπή στο ορατό και η μέτρηση της ανάκλασης προϋποθέτει τη χρήση υποχρεωτικά πηγής φωτός Xenon, που εμπεριέχει και μέρος του υπεριώδους φωτός σε αντίθεση με τη λάμπα αλογόνου που καλύπτει μόνο τα μ.κ. της ορατής περιοχής του φάσματος.

Οι διάφοροι τύποι των φωτομέτρων ανάκλασης ορίζονται κυρίως από τη γεωμετρία τους, δηλαδή πώς φωτίζεται το δείγμα και πώς καταγράφεται η δέσμη του φωτός. Έτσι $d/0^\circ$ σημαίνει διάχυτο φωτισμό και καταγραφή κάθετη, $d/8^\circ$ καταγραφή με γωνία και $45^\circ/0^\circ$ (κυκλική) και καταγραφή κάθετη.

Φασματοφωτόμετρο Ανάκλασης



1.8.1 Συντελεστής Φασματικής Ανάκλασης $R(\lambda)$

Στη βάση του υπολογισμού των τριερεθισμικών τιμών X, Y, Z βρίσκεται η φυσική παράμετρος, η καλούμενη συντελεστής φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$. Ο συντελεστής αυτός εκφράζει το λόγο της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την προσπίπτουσα σε μια χρωματισμένη επιφάνεια ανά μήκος κύματος του ορατού φάσματος και είναι διαφορετικός για κάθε μήκος κύματος. Αιτία αυτής της διακύμανσης της ανακλαστικότητας σε κάθε μήκος κύματος είναι η διαφοροποίηση της ανακλώμενης από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, η οποία οφείλεται κυρίως στο είδος και στο πλήθος των χρωστικών που περιέχονται στην επιφάνεια ανάκλασης. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι ο συντελεστής ανάκλασης εξαρτάται επίσης και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σώματος, από την υφή της επιφάνειας αλλά και από τη γεωμετρία φωτισμού-παρατήρησης.

Επειδή το μέλαν σώμα εξ ορισμού δεν ανακλά καμία από τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες σε όλα τα μ.κ. του φάσματος του ορατού φωτός θα έχει $R(\lambda)=0,0$, ενώ αντίθετα, η απόλυτα λευκή επιφάνεια, επειδή ανακλά το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, θα έχει $R(\lambda)=1,0$. Κάθε άλλη κατάσταση θα εμφανίζει $R(\lambda)$ μεταξύ 0,0 και 1,0. Ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης είναι λοιπόν ένας δεκαδικός αριθμός μεταξύ 0,0 και 1,0, ο οποίος πολύ συχνά εκφράζεται και σε ποσοστό % με το 100% της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να αντιστοιχεί, προφανώς, στην τιμή 1,0.

Το διάγραμμα διακύμανσης της έντασης του συντελεστή φασματικής ανάκλασης ανά μ.κ. του φάσματος δίνει την καμπύλη κατανομής φασματικής ισχύος του χρωματικού ερεθισμού. Από την καμπύλη αυτή μπορούν να προσδιορισθούν με σχετικά καλή προσέγγιση τα χρωματομετρικά μεγέθη.

1.8.2 Έκφραση και Μέτρηση της Χρωματικής Διαφοράς ΔE^*

Συχνότερη πρακτική εφαρμογή βρίσκει η μέτρηση της χρωματικής διαφοράς και η χρωματική σύγκριση ανάμεσα σε δύο αντικείμενα η οποία χαρακτηρίζεται και από μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τις απόλυτες μετρήσεις χρώματος. Στο σύστημα CIELAB η χρωματική απόσταση, δηλαδή η χρωματική διαφορά, μεταξύ δύο σημείων δίνεται από τη σχέση:

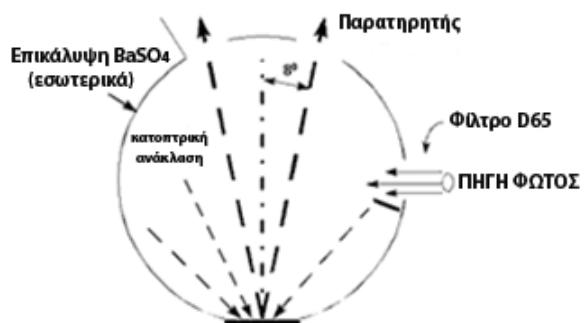
$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Η διαφορά ΔE^* έχει πάντοτε θετικές τιμές, διότι εκφράζει τη συνολική διαφορά ενός χρωματικού ερεθισμού από έναν άλλο.

Η μέτρηση της χρωματικής διαφοράς μπορεί να γίνει είτε οπτικά είτε ενόργανα. Η οπτική εκτίμηση γίνεται με τη βοήθεια κλιμάκων γνωστών ως γκρι κλιμάκων. Αυτές είναι βαθμολογημένες με 5 βαθμούς, που αντιστοιχούν σε χρωματικές διαφορές ζευγών γκρι δειγμάτων, αυξανόμενες από μηδενική (βαθμός 5) έως μέγιστη διαφορά (βαθμός 1). Ο παρατηρητής συγκρίνει τη διαφορά μεταξύ των δικών του δειγμάτων, ανεξαρτήτως χρώματος, με τις διαφορές στη γκρι κλίμακα και βαθμολογεί ανάλογα. Η ενόργανη μέτρηση είναι πιο αντικειμενική και περιγράφει μια δεδομένη χρωματική διαφορά με αριθμούς, έτσι ώστε σε ίδιους αριθμούς να αντιστοιχούν οι ίδιες οπτικές χρωματικές διαφορές. Πραγματοποιείται με τα φασματοφωτόμετρα απορρόφησης (το φως διέρχεται μέσα από την επιφάνεια) και ανάκλασης (το φως ανακλάται από την επιφάνεια).

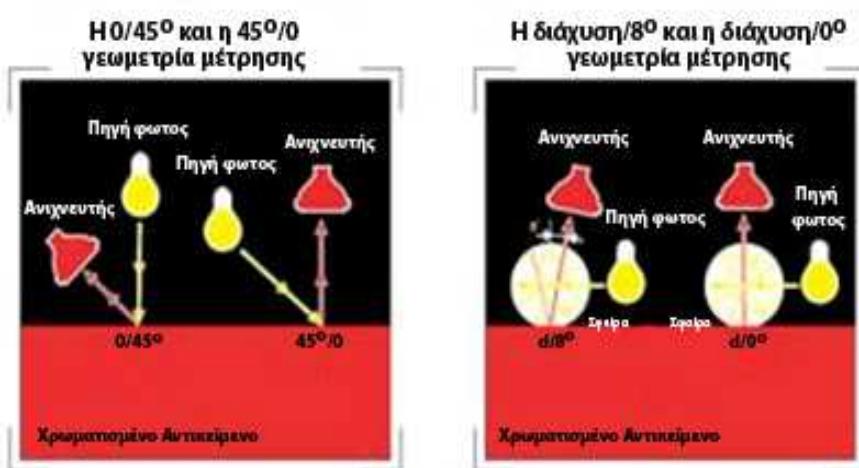
Στην περίπτωση χρωμάτων ή χαρτιού χρησιμοποιούνται τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης. Αρχικά γίνεται μέτρηση του συντελεστή ανάκλασης, στην ορατή περιοχή του φάσματος και στη συνέχεια το λαμβανόμενο φάσμα μετατρέπεται σε χρωματικές συντεταγμένες στο σύστημα XYZ. Από τις χρωματικές συντεταγμένες στο σύστημα XYZ είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι συντεταγμένες σε οποιοδήποτε από τα υπόλοιπα συστήματα μέτρησης χρώματος, μέσω των αντίστοιχων μαθηματικών σχέσεων. Η αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται στην ταυτόχρονη μέτρηση του υπό εξέταση δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς κατασκευασμένου από υλικό ιδανικής διαχεύμενης ανάκλασης, π.χ. BaSO₄ ή spectralon. Το υλικό αυτό θεωρείται ότι εμφανίζει ομοιόμορφη ανακλαστική ικανότητα, ίση με τη μονάδα, σε όλο το εύρος του φάσματος. Δεχόμενοι ότι το δείγμα αναφοράς ανακλά πρακτικά το 100% της προσπίπουσας ακτινοβολίας, ο συντελεστής ανάκλασης είναι ανάλογος της φασματικής ισχύος ακτινοβολίας του υπό εξέταση δείγματος προς αυτή του δείγματος αναφοράς. Το σύστημα ανίχνευσης δέχεται τη φασματική ισχύ ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα αναφοράς και από το προς εξέταση δείγμα και εκπέμπει σήμα ανάλογο

του λόγου των ισχύων, που οδηγείται στον υπολογιστή προς επεξεργασία. Σε άλλες περιπτώσεις, πρώτα βαθμονομείται το όργανο με βάση το δείγμα αναφοράς και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για τη μέτρησή του υπό μελέτη χρώματος.



Ορισμένα φασματοφωτόμετρα περιλαμβάνουν σφαίρα ολοκλήρωσης στην οποία διοχετεύεται και διαχέεται η φωτεινή δέσμη που εκπέμπεται από λάμπα εκκένωσης τόξου χενον. Με τη χρήση της επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό η απαλοιφή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του συντελεστή ανάκλασης από τις πειραματικές μετρήσεις και συνεπώς ο ακριβέστερος προσδιορισμός του χρώματος. Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι επικαλυμμένη με στρώμα υλικού που διαχέει «ιδανικά» την προσπίπτουσα ακτινοβολία, ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη δυνατή αλλά και ισότροπη διάχυση της εισερχόμενης φωτεινής δέσμης για όλα τα μ.κ. του φάσματος του ορατού φωτός. Υπάρχει επίσης διάφραγμα-παγίδα η οποία παγιδεύει και απορροφά το φως, που ανακλώμενο στην επιφάνεια της σφαίρας στη θέση που βρίσκεται η παγίδα θα προσέπιπτε στο δείγμα υπό γωνία που θα προκαλούσε κατοπτρική ανάκλαση. Η κατοπτρική ανάκλαση εξαρτάται έντονα από την υφή της επιφάνειας και από τη φασματική κατανομή της πηγής, από τις οποίες όμως το «πραγματικό» χρώμα είναι ανεξάρτητο, και για το λόγο αυτό αποκλείεται κατά τη μέτρηση του χρώματος.

Οι θέσεις των ανοιγμάτων της σφαίρας (εισόδου, θέση δείγματος, εξόδου) καθορίζουν τη γωνία φωτισμού και παρατήρησης του δείγματος. Τα συνήθη φασματοφωτόμετρα μιας γωνίας μέτρησης υπάγονται σε δύο διαφορετικές κατηγορίες «γεωμετρίας του οργάνου» και οι οποίες είναι: α) γεωμετρία $45^{\circ}/0^{\circ}$ και $0^{\circ}/45^{\circ}$, β) γεωμετρία $d/0^{\circ}$ και $0^{\circ}/d$. Από τις δύο αυτές παραμέτρους, η πρώτη δείχνει τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης και η δεύτερη τη γωνία παρατήρησης, πάντοτε ως προς τη νοητή κατακόρυφο στο κέντρο του δείγματος. Στα όργανα του τύπου $d/0^{\circ}$ το γράμμα d δείχνει ότι η μέτρηση γίνεται μετά από τη διάχυση του φωτός και αντίστοιχα η γωνία παρατήρησης είναι 0° , ενώ στον τύπο $0^{\circ}/d$ ο φωτισμός γίνεται κάθετα προς το δοκίμιο και η παρατήρηση γίνεται μετά από διάχυση. Στην πράξη, δε χρησιμοποιούνται όργανα 0° , αλλά όργανα στα οποία ο φωτισμός ή η παρατήρηση γίνεται στις 8° .



Οι διαφορές στα αποτελέσματα των μετρήσεων που παίρνουμε, ακόμη και με το ίδιο όργανο υπό διαφορετικές συνθήκες μέτρησης είναι σημαντικές, πόσο μάλλον όταν οι μετρήσεις γίνονται με όργανα διαφορετικής γεωμετρίας. Για το λόγο αυτό, πρέπει να καθορίζεται όχι μόνο η γεωμετρία του οργάνου μέτρησης και η χρησιμοποιούμενη μέθοδος, αλλά και οι μετρήσεις να γίνονται κατά τρόπο όσο γίνεται περισσότερο αντικειμενικό (π.χ. μετρήσεις σε τουλάχιστον τρία διαφορετικά σημεία της επιφάνειας). Παράγοντες όπως η ακρίβεια και η σταθερότητα των μετρήσεων, η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, η συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλου ίδιου οργάνου, η ταχύτητα μέτρησης, η ενσωμάτωση οθόνης ανάγνωσης ή το υπολογιστικό σύστημα που μπορεί να περιέχει αποτελούν στοιχεία της ποιότητάς του.

Πρέπει να τονιστεί ότι ο ενδεδειγμένος τρόπος μέτρησης του χρώματος εξαρτάται και από την εκάστοτε εφαρμογή της μέτρησης. Η μέτρηση του «πραγματικού» χρώματος μιας ουσίας απαλλαγμένης από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σώματος και τη γωνία παρατήρησης (χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης) είναι ιδιαιτέρως χρήσιμη για την αναπαραγωγή π.χ. μιας βαφής. Όταν όμως, ενδιαφέρει το χρώμα που βλέπει ο παρατηρητής από ένα αντικείμενο με συγκεκριμένο γεωμετρικό σχήμα, υφή επιφάνειας και δεδομένη γωνία παρατήρησης, η χρήση της σφαίρας ολοκλήρωσης δεν είναι ιδιαιτέρως χρήσιμη. Τέλος, όπως επισημάνθηκε και προηγουμένως, οι συνθήκες φωτισμού είναι κρίσιμες για το παρατηρούμενο χρώμα ενός αντικειμένου. Εάν το επιθυμητό είναι η δημιουργία μιας συγκεκριμένης χρωματικής εντύπωσης στον παρατηρητή, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η φασματική κατανομή ισχύος της πηγής φωτισμού. Στην περίπτωση αυτή, κρίσιμη παράμετρος δεν είναι μόνο το «πραγματικό» χρώμα, αλλά πρέπει αυτό να τροποποιηθεί με βάση το διατιθέμενο φωτισμό, ώστε τελικά ο συνδυασμός τους να προκαλεί στον παρατηρητή τον επιθυμητό χρωματικό ερεθισμό.

1.8.3 Μέτρηση Ανάκλασης (Νόμος Kubelka-Munk)

Ο άμεσος προσδιορισμός της ποσότητας του χρώματος σε βαμμένο στερεό υπόστρωμα, γίνεται με φασματοφωτόμετρο ανάκλασης. Το χρησιμοποιούμενο φασματοφωτόμετρο καταγράφει την εκατοστιαία ανάκλαση ($R\%$) μονοχρωματικής δέσμης μεταβαλλόμενου μ.κ. σε όλη την περιοχή του ορατού φάσματος (400-700nm) ως προς πρότυπη λευκή επιφάνεια του οργάνου.

Η σχέση της εκατοστιαίας ανάκλασης με τη συγκέντρωση c (% w~w) του χρώματος στο υπόστρωμα δίνεται από την εξίσωση Kubelka-Munk:

$$K/S = A \cdot c, \text{ óπου}$$

K = συντελεστής απορρόφησης, που εξαρτάται από την ποσότητα του χρώματος,

S = συντελεστής σκέδασης (scattering, που εξαρτάται μόνο από το υπόστρωμα,

A = σταθερά που εξαρτάται από το χρώμα, το μ.κ. και το υπόστρωμα,

$$\text{ή } K/S = (1-R)^2/2R, \text{ óπου } R = \text{ανάκλαση (\% reflectance)}.$$

Η εξίσωση Kubelka-Munk εφαρμόζεται για μ.κ. της μεγαλύτερης απορρόφησης του χρώματος (λ_{max}).

Η άγνωστη συγκέντρωση c στο υπόστρωμα, προσδιορίζεται από πρότυπη καμπύλη αναφοράς που γίνεται από μετρήσεις της $%R$ στο λ_{max} του χρώματος σε σειρά πρότυπων βαμμένων δειγμάτων. Από τις αντίστοιχες ενδείξεις $R\%$ του φασματοφωτομέτρου, υπολογίζονται οι τιμές K/S και στη συνέχεια κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αυτή ισχύει για τον υπολογισμό της άγνωστης συγκέντρωσης c , μόνο στην περιοχή γραμμικής εξάρτησης του K/S με τη συγκέντρωση c .

Για κάθε χρωστική και για κάθε υλικό που χρωματίζουμε δημιουργούμε βάση δεδομένων (αρχείο χρωστικών) με τις ανακλάσεις και τις αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς. Όταν μας ζητηθεί να πετύχουμε μια συγκεκριμένη απόχρωση με συνδυασμό των χρωστικών του αρχείου, με τη βοήθεια προγράμματος σε υπολογιστή βρίσκουμε την κατάλληλη συνταγή, εφόσον πρόκειται βέβαια για μίγμα χρωστικών που αναμιγνύονται εκ των προτέρων και βάφουν στη συνέχεια με κάποια τεχνική το υλικό.

Όταν λοιπόν θέλουμε να υπολογίσουμε τις αναλογίες με τις οποίες θα αναμιχθούν δύο ή και περισσότερες χρωστικές (συνήθως τρεις ή τέσσερις) για να χρωματιστεί ένα αδιαφανές υλικό, εφαρμόζουμε το νόμο Kubelka-Munk, όπως και το νόμο των Lambert-Beer (ισχύει και εδώ ο κανόνας της προσθετικότητας των χρωστικών).

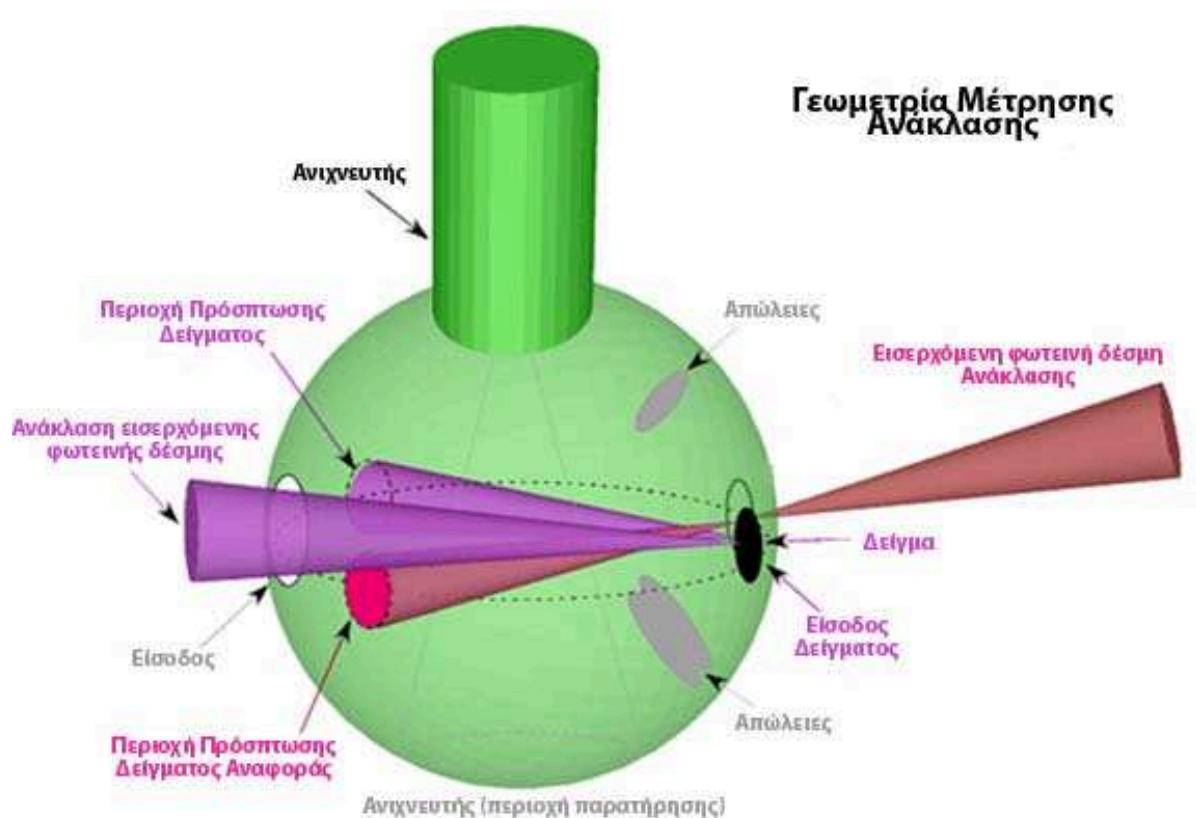
Εδώ βεβαίως υπάρχουν δύο διαφορετικές περιπτώσεις:

A) Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε υδατοδιαλυτές χρωστικές

Στην εξίσωση υπολογισμού της συγκέντρωσης από την ανάκλαση, υπάρχει μόνο μια συνολική σκέδαση από το βαμμένο υπόστρωμα και όχι από τα σωματίδια του χρώματος που δεν σκεδάζουν το φως αλλά μόνο απορροφούν.

B) Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε αδιάλυτες χρωστικές (πιγμέντα)

Στην εξίσωση υπολογισμού της συγκέντρωσης από την ανάκλαση πρέπει να ληφθεί υπόψη, εκτός από την απορρόφηση και η σκέδαση που συνήθως προκαλούν τα σωματίδια των πιγμέντων.[1,2,3]



1.9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

1.9.1 Ορισμός-Έννοιες

Τα φάσματα υπερύθρου οφείλονται σε διεγέρσεις δονήσεως, παραμορφώσεως και περιστροφής των δομικών μονάδων της ύλης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν υπέρυθρη ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας προσπέσει σε μια ένωση. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, $\lambda=0,75\text{-}1000 \mu\text{m}$. Υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο ($\lambda=0,75\text{-}2,5 \mu\text{m}$), τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο ($\lambda=2,5\text{-}25 \mu\text{m}$) και το άπω υπέρυθρο ($\lambda=25\text{-}1000 \mu\text{m}$). Η μονάδα που χρησιμοποιείται κυρίως στα φάσματα υπερύθρου είναι ο κυματαριθμός, $\bar{v} (\text{cm}^{-1})$, ο οποίος ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος σε εκατοστά του μέτρου. Οι κυριότερες διεγέρσεις δόνησης-παραμόρφωσης συμβαίνουν στη μέση υπέρυθρη περιοχή μεταξύ $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Ως μηχανικό ανάλογο ενός διατομικού μορίου μπορεί να θεωρηθεί ένα σύστημα δύο σωμάτων με μάζες m_1 και m_2 που ενώνονται με ένα ελατήριο. Συνεπώς το ελατήριο παριστάνει το χημικό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων με μάζες m_1 και m_2 . Αν στο μόριο προσπέσει υπέρυθρη ακτινοβολία ίσης συχνότητας με την ιδιοσυχνότητα δόνησης του δεσμού του μορίου, τότε προκαλείται διέγερση του δεσμού με ταυτόχρονη απορρόφηση της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση του απλού αρμονικού ταλαντωτή, η ιδιοσυχνότητα του και η ιδιοσυχνότητα της δόνησης τάσης ενός διατομικού μορίου με μάζες m_1 και m_2 σε κυματαριθμούς δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

όπου \bar{v} η συχνότητα δόνησης τάσης του δεσμού, c η ταχύτητα του φωτός $3\cdot10^{10} \text{ cm/sec}$, f η σταθερά ισχύος του δεσμού σε dynes/cm και μ η ανηγμένη μάζα σε gr με $1/\mu=1/m_1+1/m_2$.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω της διέγερσης της δόνησης του δεσμού. Σε ένα ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο, μη συμμετρικές δονήσεις μεταβάλλουν την απόσταση ανάμεσα στους δύο πυρήνες, μεταβάλλοντας έτσι και τη διπολική ροπή. Αντίθετα δονήσεις σε ομοπυρηνικά μόρια (π.χ. O_2 , N_2) ή συμμετρικές δονήσεις σε ετεροπυρηνικά μόρια δε μεταβάλλουν τη διπολική ροπή, με αποτέλεσμα να μην απορροφάται υπέρυθρη ακτινοβολία και οι δονήσεις να είναι ανενεργές στο υπέρυθρο.

Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου (κανονικοί τρόποι δόνησης) είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων και της γεωμετρίας του. Η θέση ενός μορίου στον τρισδιάστατο χώρο περιγράφεται με βάση τις συντεταγμένες x , y , z του κάθε ατόμου στο μόριο. Σε ένα μη γραμμικό μόριο ο ατόμων υπάρχουν 3n ξεχωριστές συντεταγμένες για να περιγράψουν το σχήμα, τη θέση και τον προσανατολισμό, καθορίζοντας 3n δυνατούς βαθμούς ελευθερίας ή κίνησης. Οποιαδήποτε άλλη κίνηση του μορίου αποτελεί συνδυασμό αυτών. Τρεις από τους βαθμούς ελευθερίας αντιστοιχούν στην κίνηση ολόκληρου του μορίου κατά μήκος του κάθε άξονα και τρεις στην περιστροφή του γύρω από αυτούς. Έτσι απομένουν 3n-6 βαθμοί ελευθερίας και συνεπώς 3n-6 κανονικοί τρόποι δόνησης. Στα γραμμικά μόρια οι κανονικοί τρόποι δόνησης είναι 3n-5.

Οι κανονικοί τρόποι δόνησης διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως και δονήσεις κάμψεως. Στις δονήσεις τάσεως, που συμβολίζονται με v , η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους, χωρίς όμως να μεταβάλλονται οι γωνίες των δεσμών. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική v_s ή ασύμμετρη v_{as} . Στις δονήσεις κάμψεως, που συμβολίζονται με δ , αλλάζει η γωνία μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται σε ψαλιδοειδείς, s , λικνιζόμενες, r , παλλόμενες, w , και συστρεφόμενες, t .

Κάθε μία από τις δονήσεις αυτές έχει τη χαρακτηριστική της συχνότητα, η οποία επηρεάζεται από την ισχύ του δεσμού και τη μάζα των ατόμων. Όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός και όσο μικρότερη η μάζα των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα δόνησης. Οι μετατοπίσεις που παρατηρούνται στις χαρακτηριστικές συχνότητες των δραστικών ομάδων σε ένα μόριο, ιδίως κατά την προσθήκη υποκαταστατών, οφείλονται σε ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μέσα στο μόριο, που προέρχονται από φαινόμενα συζυγίας, επαγωγικά ή συντονισμού και στερεοχημικές παρεμποδίσεις.

Τα φάσματα υπερύθρου ενός υλικού απεικονίζονται γραφικώς ως μεταβολή της διαπερατότητας του συναρτήσει του κυματαριθμού σε cm^{-1} . Μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω περιοχές με βάση τα άτομα και τις ομάδες, των οποίων οι δονήσεις προκαλούν την απορρόφηση στις περιοχές αυτές:

- **Περιοχή τάσεως υδρογόνου ($4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$).** Η απορρόφηση στην περιοχή αυτή προκαλείται από δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H, O-H, N-H και S-H. Η συχνότητα απορροφήσεως εξαρτάται από το άτομο με το οποίο είναι ενωμένο το υδρογόνο. Οι ταινίες απορρόφησης του δεσμού N-H είναι συνήθως πιο οξείς από τις αντίστοιχες του O-H.
- **Περιοχή τάσεως τριπλού δεσμού ($2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$).** Στην περιοχή αυτή απορροφούν οι τριπλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-αζώτου, καθώς επίσης και **δύο διπλοί δεσμοί** (C=C=C, N=C=O). Επιπλέον στην περιοχή αυτή εμφανίζεται και μια διπλή κορυφή στα 2430 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στο ατμοσφαιρικό CO₂.
- **Περιοχή τάσεως διπλού δεσμού ($2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$).** Υπεύθυνες για την απορρόφηση στην περιοχή αυτή είναι οι δονήσεις των δεσμών C=C, C=O και C=N. Η συχνότητα του πολικού δεσμού C=O ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του καρβονυλίου (εστερικό, κετονικό κλπ.).
- **Περιοχή τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού ($1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$).** Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις, όπως π.χ. οι δονήσεις κάμψεως των δεσμών C-H και οι δονήσεις τάσεως και κάμψεως απλών δεσμών που συνδέουν οιμάδες, όπως του μεθυλενίου, μεθυλίου και αμινομάδες. Ένα φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα στην περιοχή αυτή. Ωστόσο αυτή η πολυπλοκότητα, αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό για το κάθε φάσμα και προσδιορίζει την ταυτότητα του αντίστοιχου μορίου. Για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων ονομάζεται περιοχή των δακτυλικών αποτυπωμάτων.

Στην πράξη, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών απορρόφησης στο φάσμα υπερύθρου μιας ουσίας είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Ορισμένες από τις δονήσεις είναι ανενεργές, ενώ άλλες, λόγω συμμετρίας, μπορεί να παρουσιάζουν την ίδια ακριβώς συχνότητα (εκφυλισμένες δονήσεις). Επίσης είναι δυνατό να εμφανίζονται και πρόσθετες ταινίες απορρόφησης, όπως π.χ. υπερτονικές, με συχνότητα πολλαπλάσια της συχνότητας μιας βασικής δόνησης ή συνδυασμού, με συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά δύο ή περισσότερων βασικών δονήσεων.

1.9.2 Οργανολογία-Τεχνικές Φασματοσκοπίας Υπερύθρου

Για τη μέτρηση της απορροφήσεως στο υπέρυθρο χρησιμοποιούνται τα **φασματοφωτόμετρα υπερύθρου**. Στην κλασική εκδοχή, μια λυχνία πυρακτώσεως παράγει υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία με τη βοήθεια ημιπερατού κατόπτρου διαιρείται σε δύο δέσμες ίδιας έντασης. Η μία διέρχεται από το δείγμα και η άλλη χρησιμοποιείται ως δέσμη αναφοράς. Η δέσμη μετά την έξοδό της από το δείγμα αναλύεται με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα στις συνιστώσες της. Με το μονοχρωμάτορα επιλέγεται κάθε φορά ένα μόνο μήκος κύματος για μια ευρεία περιοχή μηκών κύματος, με τη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του κατά μέτρηση (σάρωση φάσματος). Ο ανιχνευτής (συνήθως θερμοζεύγη ή φωτοαγωγικά κύτταρα) μετρά την ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα σε κάθε μήκος κύματος, τη συγκρίνει με την ακτινοβολία αναφοράς και μεταδίδει την πληροφορία σε καταγραφική συσκευή, από όπου λαμβάνεται το φάσμα υπερύθρου. Προφανώς όταν η διαφορά μεταξύ της δέσμης από το δείγμα και της δέσμης αναφοράς είναι μέγιστη, αντιστοιχεί σε αυξημένη απορρόφηση.

Στα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα δεν υπάρχει μονοχρωμάτορας και η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής με τη βοήθεια του συμβολόμετρου Michelson. Αρχικά η δέσμη διαχωρίζεται έτσι ώστε ένα μέρος της να προσπέσει σε ακίνητο κάτοπτρο και το άλλο σε κινητό. Οι δύο δέσμες επανασυνδεόμενες μετά την ανάκλασή τους στα κάτοπτρα, συμβάλλουν με μια διαφορά πορείας ίση με το διπλάσιο του διαστήματος μετατόπισης του κινητού κατόπτρου και διερχόμενες από το δείγμα, καταλήγουν στον ανιχνευτή. Το συμβολόγραμμα, δηλαδή η ανιχνευόμενη ένταση σε συνάρτηση με τη μετατόπιση του κινητού κατόπτρου, μετασχηματίζεται σε τυπικό φάσμα υπερύθρου (εκατοστιαία διαπερατότητα συναρτήσει κυματαριθμού) με χρήση του μαθηματικού μετασχηματισμού Fourier. Για το λόγο αυτό η τεχνική ονομάζεται φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (**Fourier Transform Infrared, FTIR**). Πλεονεκτήματα της τεχνικής FTIR είναι η δυνατότητα χρησιμοποιήσεώς της και στο άπω υπέρυθρο, όπου η ενέργεια των φωτονίων είναι μικρή, ο αυξημένος λόγος σήματος προς θόρυβο, η μεγάλη διακριτική ικανότητα και η ταχεία σάρωση και καταγραφή του φάσματος, αφού σε αυτή την περίπτωση όλα τα μήκη κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας μετρώνται ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά όπως συμβαίνει στα φασματοφωτόμετρα με μονοχρωμάτορα.

1.9.3 Τεχνικές Ανάλυσης με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Διαπερατότητα Υπερύθρου

Μέχρι πριν 30 χρόνια ο μόνος τρόπος ανάλυσης στο υπέρυθρο ήταν με την τεχνική μέτρησης της διαπερατότητας. Εξαιτίας της καλής προσαρμοστικότητάς της, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτικούς όσο και για ποσοτικούς προσδιορισμούς αερίων, υγρών και στερεών δειγμάτων. Τα φάσματα διαπερατότητας IR χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα, και λειτουργούν ως πρότυπα σύγκρισης για τα φάσματα άλλων αναλυτικών τεχνικών. Η πιο συνήθης μέθοδος μέτρησης στερεών δειγμάτων με την τεχνική της διαπερατότητας υπερύθρου απαιτεί τα δείγματα να είναι σε μορφή σκόνης, αναμεμειγμένα με KBr που δεν απορροφά στο υπέρυθρο και συμπιεσμένα προς σχηματισμό δισκίου υψηλής διαπερατότητας. Επίσης, τα στερεά δείγματα μπορούν να αναλυθούν ως ελεύθερα υμένια τοποθετημένα πάνω σε ειδικά παράθυρα κατασκευασμένα από υλικά που δεν απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία (π.χ. KBr ή NaCl). Ακόμα και πολύ σκληρά και άκαμπτα υλικά είναι δυνατό να μελετηθούν αφού συμπιεστούν με τη χρήση κυψελίδας διαμαντιού. Ωστόσο, μειονέκτημα της τεχνικής της διαπερατότητας αποτελεί το γεγονός ότι η μηχανική κατεργασία των στερεών δειγμάτων (άλεσμα, εξομάλυνση, τήξη), που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, ενδέχεται να προκαλέσει αλλαγές στον προσανατολισμό και τη δομή του υλικού, με αποτέλεσμα τη λήψη ελαφρώς παραποιημένων φασμάτων.

Ανάκλαση Υπερύθρου

Οι τεχνικές ανάκλασης που εφαρμόζονται στα στερεά δείγματα διακρίνονται σε αυτές της κατοπτρικής, της ανάκλασης-απορρόφησης, της διαχεόμενης και της εσωτερικής ανάκλασης. Απαιτούν μικρότερη προετοιμασία του δείγματος αλλά η ερμηνεία των φασμάτων που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο είναι δυσκολότερη.

Η **κατοπτρική ανάκλαση** λαμβάνει χώρα όταν η στιλπνή και επίπεδη επιφάνεια του δείγματος ανακλά την υπέρυθρη ακτινοβολία σε ίση γωνία με την προστίπτουσα. Για τη λήψη καλής ποιότητας φάσματος απαραίτητη προϋπόθεση είναι η λεία και ιδιαίτερα ανακλαστική επιφάνεια. Σε ένα φάσμα κατοπτρικής ανάκλασης οι ισχυρές ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται με χαρακτηριστικά πρώτης παραγώγου φάσματος. Αυτό παρατηρείται λόγω της διασποράς του δείκτη διάθλασης που λαμβάνει χώρα στην περιοχή μιας ταινίας απορρόφησης, αφού η ανακλώμενη ένταση εξαρτάται και από το δείκτη διάθλασης. Με ένα μαθηματικό μετασχηματισμό, γνωστό ως Kramers-Konig, τα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης μετατρέπονται σε φάσματα διαπερατότητας.

Ο άλλος τύπος ανάκλασης, η **ανάκλαση-απορρόφηση**, συμβαίνει όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία διαπερνά ένα λεπτό στρώμα δείγματος, ανακλάται από ένα υλικό το οποίο δεν εμφανίζει απορρόφηση και επιστρέφει πάλι μέσω του δείγματος. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία ανακλάται και στην επιφάνεια του δείγματος, αλλά αν το δείγμα έχει το κατάλληλο πάχος, η συνεισφορά στη συνολική ανάκλαση θα είναι μικρή. Συνήθως, ως ανακλαστική επιφάνεια χρησιμοποιείται καθρέπτης χρυσού. Τα λαμβανόμενα φάσματα σε αυτή την περίπτωση μοιάζουν με τα αντίστοιχα της διαπερατότητας.

Στη **διαχεόμενη ανάκλαση** το δείγμα διαχέει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε διάφορες γωνίες που δε σχετίζονται άμεσα με τη γωνία πρόσπτωσης. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία διεισδύει στο δείγμα σε σημαντικό βαθμό και υφίσταται μια σειρά από διαδοχικές ανακλάσεις προτού εξέλθει από την ίδια επιφάνεια. Ιδανικοί ανακλαστήρες διάχυσης είναι δείγματα με τραχιά επιφάνεια και καλές ιδιότητες σκέδασης. Η σύγκριση ανάμεσα σε ένα φάσμα διαπερατότητας και σε ένα διαχεόμενης ανάκλασης δείχνει μια διαφορά στις σχετικές εντάσεις των κορυφών. Η διόρθωση των εντάσεων και η συσχέτισή τους με τη συγκέντρωση γίνεται με μετατροπή Kubelka-Munk.

Τέλος, στην τεχνική της **εσωτερικής ανάκλασης**, ή αλλιώς εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR), το εξεταζόμενο στερεό δείγμα τοποθετείται σε μονόπλευρη ή αμφίπλευρη επαφή με διαπερατό υλικό υψηλότερου δείκτη διάθλασης και η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται πολλαπλή ανάκλαση μέσα στο διαπερατό υλικό. Κατά την ανάκλαση, η ακτινοβολία εισέρχεται στο δείγμα σε βάθος περίπου ίσο με το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας (λίγα μμ) και υφίσταται μικρή απορρόφηση δίνοντας έτσι το ανάλογο φάσμα. Αυξάνοντας τον αριθμό των ανακλάσεων, αυξάνεται και η ένταση της απορρόφησης.

1.9.4 Φασματοσκοπία *micro-FTIR*

Ο συνδυασμός μικροσκοπίου με το φασματοφωτόμετρο IR προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης πολύ μικρών δειγμάτων, συνήθης περίπτωση σε εφαρμογές σχετικές με την τέχνη και την αρχαιολογία. Επιπλέον ένα μικροφασματοφωτόμετρο υπερύθρου έχει την ικανότητα να απομονώνει οπτικά μια συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος με τη χρήση κινητού διαφράγματος. Έτσι επιτυγχάνεται η ανάλυση και η ταυτοποίηση των διαφορετικών συστατικών σε ένα ετερογενές δείγμα. Το μικροσκόπιο περιλαμβάνει όλα τα απαραίτητα οπτικά μέρη για να κατευθυνθεί η υπέρυθρη ακτινοβολία από την πηγή του φασματοφωτομέτρου στο δείγμα, το οποίο τοποθετείται σε πλατφόρμα του μικροσκοπίου. Ο ανιχνευτής που κυρίως χρησιμοποιείται είναι ανιχνευτής mercury-cadmium-telluride, MCT, ο οποίος ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, εξασφαλίζοντας έτσι ευαισθησία και μεγάλες τιμές του λόγου σήμα/θόρυβος, απαραίτητες για τα χαμηλά επίπεδα ενέργειας και τις περιορισμένες επιφάνειες δείγματος που συναντώνται στη φασματοσκοπία *micro-FTIR*. Όλες οι τεχνικές ανάλυσης υπερύθρου, τόσο της διαπερατότητας όσο και της ανάκλασης μπορούν να εκτελεστούν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο. Η μέθοδος της ανάκλασης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα που απορροφούν ισχυρά καθώς και για την παροχή πληροφοριών σχετικά με την επιφανειακή σύνθεση ενός υλικού. Το τελικό φάσμα είναι συνήθως ένας συνδυασμός κατοπτρικής και διαχεόμενης ανάκλασης και θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον τρόπο ερμηνείας του.

1.9.5 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας FTIR στην Ανάλυση Χρωστικών

Ανάμεσα στις διάφορες ενόργανες μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό των υλικών που σχετίζονται με την τέχνη και την αρχαιολογία, η φασματοσκοπική μέθοδος FTIR είναι από τις πιο διαδεδομένες. Η φασματοσκοπία υπερύθρου δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στη μελέτη των χρωστικών και των βαφών. Έχει τη δυνατότητα να αναλύει σε σύντομο χρόνο μικρές ποσότητες δείγματος, ιδίως μετά τις βελτιώσεις στην οργανολογία, μειώνοντας έτσι σημαντικά την προκαλούμενη φθορά λόγω δειγματοληψίας. Επίσης, μπορεί και διακρίνει τις διαφορετικές μοριακές ομάδες των ενώσεων σε ετερογενή δείγματα. Η καταγραφή φασμάτων με την τεχνική της ανάκλασης σε συνδυασμό με μικροσκόπιο, προσφέρει το πλεονέκτημα της πραγματοποίησης μη καταστρεπτικών αναλύσεων για το δείγμα.[3]

1.10 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC)

1.10.1 Ορισμός- Ιστορική Αναδρομή-Πλεονεκτήματα

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μιγμάτων στα επιμέρους συστατικά τους, η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της άνισης κατανομής των συστατικών μεταξύ δύο μη αναμειγνυόμενων φάσεων. Από αυτή την άποψη έχει άμεση συγγένεια με την πιο απλή τεχνική της εκχύλισης. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η χρωματογραφία αποτελεί μια δυναμική τεχνική με τη βοήθεια της οποίας ο διαχωρισμός γίνεται υπό συνθήκες συνεχούς ροής μιας εκ των δύο φάσεων. Η φάση που μετακινείται ονομάζεται κινητή φάση. Εάν η κινητή φάση είναι ένα υγρό, η τεχνική ονομάζεται υγρή χρωματογραφία, ενώ στην περίπτωση που η κινητή φάση είναι αέριο ονομάζεται αέρια χρωματογραφία. Κατά συνέπεια στην πρώτη περίπτωση το δείγμα εισέρχεται σε υγρή κατάσταση ενώ στη δεύτερη περίπτωση εξαερώνεται.

Η χρωματογραφία, ως τεχνική, επινοήθηκε στις αρχές του εικοστού αιώνα (1906) από τον Ρώσο βοτανολόγο Michael Tswett. Στον πετυχημένο διαχωρισμό της χλωροφύλλης και των άλλων φυσικών χρωστικών με την καινούργια αυτή τεχνική, αποδίδεται και το όνομα χρωματογραφία που της έδωσε ο Ρώσος βοτανολόγος. Μια άλλη ερμηνεία συνδυάζει την ονομασία που δόθηκε με το όνομα του Tswett, που στα ρωσικά σημαίνει χρώμα. Η θεωρητική ερμηνεία του χρωματογραφικού διαχωρισμού έγινε αργότερα στις εργασίες των Martin A. και Synge R. στους οποίους και απονεμήθηκε το βραβείο Nobel το 1952 ως αναγνώριση της συμβολής τους στην ταχεία ανάπτυξη και ευρεία χρήση της χρωματογραφίας.

Η χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συνδυασμένη με φασματοσκοπία μάζας είναι το τελευταίο στάδιο μιας ενόργανης χημικής ανάλυσης και αυτό γιατί είναι μέθοδος καταστρεπτική. Παρά αυτό το μειονέκτημα της, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στα έργα τέχνης γιατί η πληροφορία που δίνει, και στον πτοιοτικό και στον ποσοτικό προσδιορισμό, είναι άκρως λεπτομερής. Γίνεται ταυτοποίηση σε μοριακό επίπεδο, δηλαδή ταυτοποιούνται χημικές ενώσεις. Επίσης, είναι μια διαχωριστική τεχνική με μεγάλη ικανότητα ανίχνευσης, δηλαδή ανιχνεύονται ενώσεις που βρίσκονται σε ένα δείγμα σε μικροποσότητες (ng, pg), που άλλες τεχνικές αδυνατούν να τις ανιχνεύσουν. Ως συνέπεια του παραπάνω η «καταστροφή» που επέρχεται στο υπό εξέταση έργο τέχνης, κατά το στάδιο της δειγματοληψίας, είναι σχεδόν αμελητέα, καθώς μικρότατα δείγματα είναι κατά κανόνα ικανοποιητικά.

1.10.2 Ταυτοποίηση Οργανικών Φυσικών Χρωστικών με HPLC

Τα τελευταία χρόνια για την ταυτοποίηση των οργανικών χρωστικών χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης.

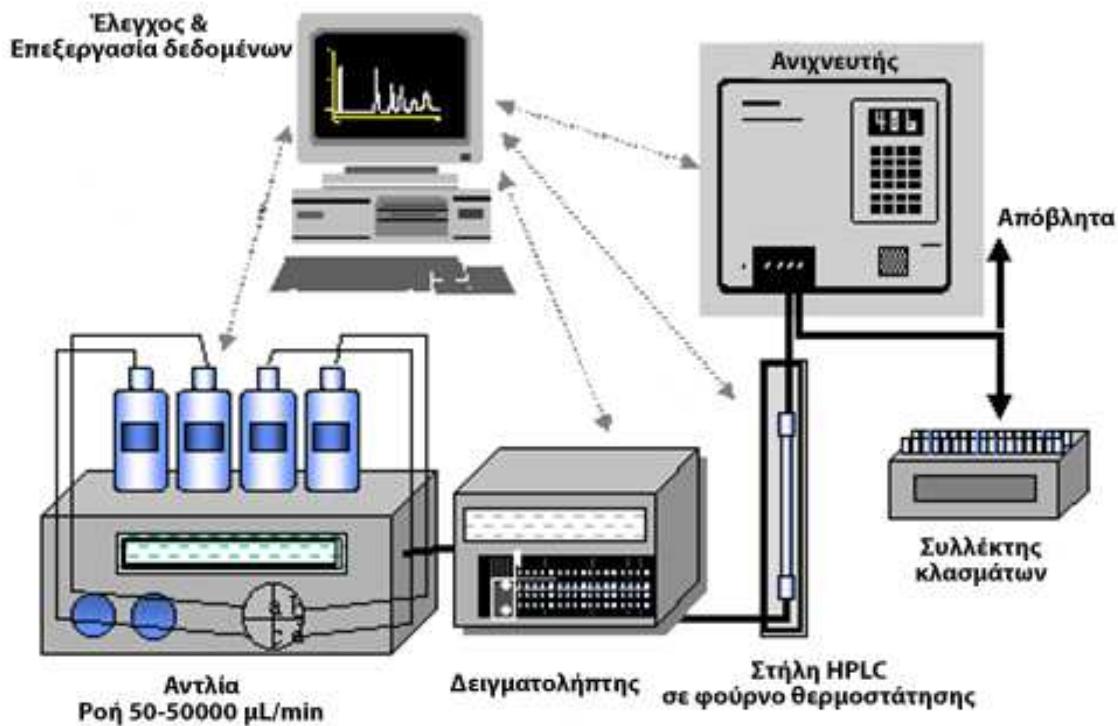
Αρχικά ο προσδιορισμός των φυσικών οργανικών χρωστικών σε έργα τέχνης και υφάσματα της πολιτιστικής κληρονομιάς μπορεί να είναι χρήσιμος στην ιστορική μελέτη του έργου ή του υφάσματος, δηλαδή τόσο στην χρονολόγησή τους όσο και στον προσδιορισμό της προέλευσής τους. Παραδείγματος χάριν, οι κόκκοι (*kermes vermillion*) άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως στην Αίγυπτο μόνο μετά από την αραβική εισβολή, δηλαδή το δεύτερο μισό του 7^{ου} αιώνα. Έτσι ο προσδιορισμός *kermes* σε έργο τέχνης ή ύφασμα θα σήμαινε ότι αυτό δεν κατασκευάστηκε πριν από τον 7^ο αιώνα. Η κογχινίλη και ο κόκκος είναι ζωικές χρωστικές που έχουν την ίδια ποιοτική σύσταση αλλά η ποσοτική αναλογία των συστατικών τους είναι διαφορετική. Ο προσδιορισμός κογχινίλης σε ένα έργο, το κατατάσσει στη μεταβυζαντινή περίοδο ενώ η ανίχνευση κόκκου το κατατάσσει στη βυζαντινή. Επίσης το ριζάρι ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή προέλευσής του (Αμερική, Ευρώπη, Ασία) έχει και την ανάλογη χημική σύσταση. Δηλαδή προσδιορίζοντας τα συστατικά του και την αναλογία αυτών στο δείγμα μπορούμε να προσδιορίσουμε και την προέλευσή του.

Με την ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών μπορούμε να αντλήσουμε σημαντικές πληροφορίες για την καλλιτεχνική μελέτη του έργου, δηλαδή για τη μελέτη της τεχνοτροπίας μιας συγκεκριμένης εποχής ή ενός συγκεκριμένου καλλιτέχνη.

Επίσης ο προσδιορισμός του είδους των χρωστικών παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία συντήρησης και αποκατάστασης του έργου. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων των φυσικών βαφών ενός υφαντού μπορεί να πραγματοποιηθεί αποκατάσταση αυτού με νήματα βαμμένα με τις ίδιες φυσικές χρωστικές. Έτσι η περαιτέρω γήρανση του υφαντού θα ήταν ομοιόμορφη και δεν θα υπήρχε καμία διαφορά μεταξύ των συμπληρωμάτων και του ιστορικού υλικού. Με την ταυτοποίηση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα μελετούνται και οι μεταβολές που έχουν υποστεί τα υλικά μέσα στο χρόνο, και συνεπώς να ληφθούν σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά αυτών κατά τη γήρανση.

Η ταυτοποίηση των χρωστικών έχει ιδιαιτέρως μεγάλη σημασία όταν πρόκειται για έργα τέχνης που πρόκειται να εκτεθούν σε μουσειακές εκθέσεις, καθώς πολλές από τις χρωστικές είναι ευαίσθητες στο φως.

1.10.3 Πειραματική Διάταξη Υγρού Χρωματογράφου



Αντλία (Pump)

Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται είναι σταθερής ροής και ο ρόλος τους είναι η άντληση της κινητής φάσης από το δοχείο της και διαβίβασή της κάτω από υψηλή πίεση στην στήλη. Οι αντλίες αυτές πρέπει να είναι σε θέση να λαμβάνουν ακριβή όγκο διαλύτη, χωρίς παλμούς και με επαναλήψιμα σταθερή ταχύτητα ροής και πίεσης. Ανάλογα με το αν εφαρμόζεται βαθμωτή ή ισοκρατική έκλουση, αν δηλαδή μεταβάλλεται ή όχι η σύσταση της κινητής φάσης με το χρόνο, οι αντλίες διακρίνονται σε αντλίες βαθμωτής και ισοκρατικής έκλουσης αντίστοιχα. Με την εφαρμογή βαθμωτής έκλουσης επιτυγχάνεται πιο γρήγορος διαχωρισμός των συστατικών.

Σύστημα Εισαγωγής Δείγματος (Auto sampler/injector)

Η εισαγωγή ενός δείγματος στο σύστημα της υγρής χρωματογραφίας γίνεται

- Με μικροσύριγγα
- Με ειδική βαλβίδα εισαγωγής δείγματος
- Με αυτόματο δειγματολήπτη

Χρωματογραφική Στήλη

Στη χρωματογραφική στήλη γίνεται ο διαχωρισμός του μίγματος στα επιμέρους συστατικά του. Βρίσκεται μέσα σε φούρνο για την απαραίτητη θερμοστάτηση της. Η διαχωριστική ικανότητα μιας στήλης εξαρτάται από το υλικό πλήρωσης, το σχήμα και τις διαστάσεις των κόκκων του υλικού πληρώσεως, την ενεργή επιφάνεια και το ποσοστό πλήρωσής. Το περισσότερο διαδεδομένο υλικό πλήρωσης είναι η πηκτή του διοξειδίου του πυριτίου (silica gel) και χρησιμοποιείται στης κανονικής αδέσμευτης φάσης HPLC. Για περισσότερο εκλεκτικούς διαχωρισμούς χρησιμοποιείται η δεσμευμένης φάσης HPLC στην οποία δεσμεύονται διάφορες ομάδες στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου. Οι ομάδες αυτές μπορεί να είναι μη πολικές π.χ. αλκύλια με 8 ή 18 άτομα άνθρακα, $C_8(-C_8H_7)$ ή $C_{18}(-C_{18}H_{17})$ αντίστοιχα, ή λιγότερο πολικές ομάδες από το αδέσμευτο διοξείδιο του πυριτίου π.χ. PH φαινύλια, καθώς επίσης και ομάδες που μπορούν να δράσουν ως ιονανταλάκτες.

Ανιχνευτής

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην HPLC είναι ανιχνευτές ορατούς, υπεριώδους, παράταξης φωτοδιόδων, αγωγιμομετρικοί, δείκτη διάθλασης, ηλεκτροχημικοί, φασματογράφοι μάζας, φθορισμομετρικοί κ.ά.

Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

Γίνεται μέσω ειδικού προγράμματος ο έλεγχος των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού αλλά και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

1.10.4 Αρχή Λειτουργίας της HPLC

Κατά τη μέθοδο αυτή οι χρωστικές ουσίες, αφού διαλυτοποιηθούν στον κατάλληλο διαλύτη, εισάγονται στη χρωματογραφική στήλη, το υλικό πλήρωσης της οποίας ορίζεται ως η στατική φάση, και εκλούονται με το διαλύτη ή το σύστημα διαλυτών (κινητή φάση) που διοχετεύεται (ή διοχετεύονται) υπό υψηλή πίεση στη στήλη. Οι διάφορες χρωστικές ουσίες παρουσιάζουν διαφορετική ταχύτητα έκλουσης, ανάλογα με τη συγγένεια που εμφανίζουν ως προς τη στατική και την κινητή φάση. Η ταυτοποίηση των χρωστικών γίνεται με βάση το χρόνο συγκράτησης τους στη στήλη. Με τους ανιχνευτές γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μίγματος των χρωστικών ουσιών.

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα όσον αφορά στους χρόνους συγκράτησης, μεγάλη διαχωριστική ικανότητα και χαμηλό όριο ανίχνευσης.[8,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51]

2

Πειραματικό

Μέρος

2.1 ΥΛΙΚΑ

- Εμπορικό πλεκτό βαμβακερό και εμπορικό υφαντό μάλλινο ύφασμα με διαστάσεις δειγμάτων 10x12cm και βάρος~2 gr.
- Υδατικά εκχυλίσματα των φυσικών χρωστικών του πίνακα 1. Οι φυσικές χρωστικές είναι της εταιρίας KREMER PIGMENTE GmbH&Co KG και τοποθετούνται βάσει της χροιάς τους (H) οι περισσότερες στην περιοχή 350°-110° (κόκκινο-κίτρινο) του χρωματικού κύκλου.

Χρωστική	Φυτά ή έντομα προέλευσης	Κύρια χρωμοφόρα συστατικά
Κογχινίλη (Cochineal) C.I. Natural Red 4	<i>Porphyrophora polonica</i> L. <i>Porphyrophora hameli</i> Brandt <i>Dactylopius coccus</i> Costa	Καρμινικό οξύ, $C_{22}H_{20}O_{13}$ Κερσεμικό οξύ, $C_{16}H_{10}O_8$ Φλαβοκερσεμικό οξύ, $C_{16}H_{10}O_7$ C.I. 75470
Πιζάρι (Madder) C.I. Natural Red 8	<i>Rubia tinctorum</i> L. <i>Rubia peregrine</i> L.	Αλιζαρίνη, $C_{14}H_8O_4$ Πουρπουρίνη, $C_{14}H_8O_5$ Ψευδοπουρπουρίνη, $C_{15}H_8O_7$ Ρουμπιανίνη, $C_{15}H_{10}O_4$ Μουντζιστίνη, $C_{15}H_8O_6$ Ξανθοπουρπουρίνη, $C_{14}H_8O_4$ C.I. 75330, 75410, 75420, 75350, 75370, 75340
Άγχουσα ή Αλκάνα (Alkanna) C.I. Natural Red 20	<i>Alkanna tinctoria</i> Tausch.	Αλκανίνη, $C_{16}H_{16}O_5$ C.I. 75530, 75520
Χένα (Henna) C.I. Natural Orange 6	<i>Lawsonia inermis</i> L.	2-υδροξυ-1,4-ναφθακινόνη, $C_{10}H_6O_3$ Λουτεολίνη, $C_{15}H_{10}O_6$ Απιγενίνη, $C_{15}H_{10}O_5$ Ελλαγικό οξύ, $C_{14}H_6O_8$ C.I. 75480
Βραζιλιανό Αιματόξυλο (Brazilwood) C.I. Natural Red 24	<i>Caesalpinia</i> trees	Βραζιλεΐνη, $C_{16}H_{15}O_5$ Βραζιλίνη, $C_{16}H_{14}O_5$ C.I. 75280
Σανταλόξυλο (Red Sandalwood) C.I. Natural Red 22	<i>Pterocarpus santalinus</i> L.	Σανταλίνη A, $C_{33}H_{26}O_{10}$ Σανταλίνη B, $C_{34}H_{28}O_{10}$ C.I. 75510, 75540, 75550, 75560
Κνήκος (Safflower) C.I. Natural Red 26	<i>Carthamus tinctorius</i> L.	Καρθαμίνη, $C_{43}H_{42}O_{22}$ C.I. 75140

Πίνακας 1 : Οι φυσικές οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν

3. Υδατικά διαλύματα των αλάτων του πίνακα 2 που χρησιμοποιήθηκαν ως προστύματα για τις βαφές.

Άλας	Συγκέντρωση (gr/lt)
Στυπτηρία $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	25
$SnCl_2 \cdot 2 H_2O$	15*
Στυπτηρία: $SnCl_2(4:1)$	25
$K_2Cr_2O_7$	25
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	25
$ZnCl_2$	25
$FeCl_3$	25
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	8

Πίνακας 2 : Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως προστύματα.

Πρέπει να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση των βαμβακερών δειγμάτων εφαρμόστηκε μια επιπλέον πρόστυψη που περιλάμβανε μια αρχική πρόστυψη με στυπτηρία και στη συνέχεια πρόστυψη με $K_2Cr_2O_7$.

*Το συγκεκριμένο διάλυμα του $SnCl_2$ στη συγκέντρωση των 25 gr/lt ήταν αρκετά πτυκνό (γαλακτώδες) και έτσι εφαρμόστηκε σε μικρότερη συγκέντρωση.

2.2 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

1. Συσκευή βαφής ανοιχτού τύπου

Zeltex VistaColor.

Στη συσκευή αυτή εκτός από τη βαφή πραγματοποιήθηκε η πρόστυψη των δειγμάτων, καθώς και οι δοκιμές για την αντοχή στο πλύσιμο.



2. Λάμπα τεχνητής γήρανσης

Q-SUN (Q-LAB)

Xenon Test Chamber

Model Xe-1-B.



3. Συσκευή μέτρησης αντοχής

στην ξηρή και υγρή τριβή

ASDL International Ltd

Shirley Developments Ltd.



4. Θάλαμος παρατήρησης

VeriVide D65,

Leslie Huble Ltd.



5. Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης

για τη μέτρηση του χρώματος

Macbeth CE 3000.



- 6.** Φασματοφωτόμετρο UV-Vis για τη μέτρηση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης των υδατικών εκχυλισμάτων των χρωστικών Shimadzu UV-2101.



- 7.** Φασματοφωτόμετρο UV-Vis για τη μέτρηση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης και της ανάκλασης των χρωστικών στα απευθείας βαμμένα στερεά δείγματα. Επίσης τιμές K/S.
Perkin Elmer
Lambda 35



- 8.** Φορητό φασματοφωτόμετρο ανάκλασης για τη μέτρηση του χρώματος στα απευθείας βαμμένα δείγματα μέσω των φασμάτων ανάκλασης.
MiniScan XE Plus
Hunter Lab
(Μέσω προγράμματος του φασματοφωτομέτρου UV-Vis
Perkin Elmer-Lambda 35)



9. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)
Ultimate 3000, DIONEX
και λογισμικό πρόγραμμα ελέγχου
και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων
Chromeleon (Chromatography
Information Management System)



10. Φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Spectrum GX II εξοπλισμένο με μικροσκόπιο AutoIMAGE και με ανιχνευτή MCT



11. Οπτικό Στερεοσκόπιο
LEICA MZ 125 συνδεδεμένο με πηγή φωτεινότητας
LEICA CLS 100



2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ

2.3.1 Εκχύλιση χρωστικών

Η εκχύλιση των χρωστικών έγινε με εμβάππιση της απαιτούμενης ποσότητας του φυτικού ή ζωικού υλικού μέσα σε νερό. Το υλικό παραμένει στο νερό για ορισμένο χρονικό διάστημα (ανάλογα με τη χρωστική) και ακολουθεί θέρμανση στην κατάλληλη θερμοκρασία (ανάλογα με τη χρωστική) υπό ανάδευση.

Παρακάτω αναγράφεται ο τρόπος εκχύλισης ζεχωριστά για κάθε χρωστική:

Ριζάρι

15 gr ριζαρίου παραμένουν για 12 ώρες σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 70-80°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 10 min. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

Κογχινίλη

7,5 gr κογχινίλης παραμένουν για ένα εικοσιτετράωρο σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 90°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 15 min. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

Αιματόξυλο

30 gr βραζιλιανού ξύλου παραμένουν για μια εβδομάδα σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 90°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 1 h. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

Σανταλόξυλο

30 gr σανταλόξυλου παραμένουν για τρία εικοσιτετράωρα σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 90°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 2 h. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

Αλκάνα

30 gr αλκάνας παραμένουν για ένα εικοσιτετράωρο σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 90°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 1 h. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

Χένα

30 gr χένας παραμένουν για ένα εικοσιτετράωρο σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 80°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 1 h. Το εκχύλισμα αφήνεται επί τρία εικοσιτετράωρα. Ακολουθεί η βαφή.

Κνήκος

30 gr κνήκου παραμένουν για τρία εικοσιτετράωρα σε 1000 mL απεσταγμένου ύδατος και στην συνέχεια η θερμοκρασία ανέρχεται αργά στους 70-80°C με ανάδευση. Ακολουθεί έντονος βρασμός για 45 min. Το εκχύλισμα αφήνεται επί ένα εικοσιτετράωρο. Ακολουθεί η βαφή.

2.3.2 Πρόστυψη

Η κατεργασία των υφασμάτων με τα προστύμματα έγινε σε εργαστηριακή συσκευή βαφής ανοιχτού τύπου στους 30°C για 45min. Η ποσότητα του προστύμματος που χρησιμοποιείται είναι 120 mL (σχέση μπάνιου 1/60). Πριν ξεκινήσει η κατεργασία τα δείγματα εμβαπτίζονται σε νερό και στραγγίζονται. Μετά το τέλος της πρόστυψης τα δείγματα αφήνονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και σε σκοτεινό χώρο να στεγνώσουν. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της πρόστυψης αντιστρέφουμε τη φορά του δείγματος μέσα στο λουτρό του προστύμματος για να έχουμε όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή του άλατος πάνω στο δείγμα.

2.3.3 Βαφή

Η βαφή γίνεται στους 100°C για 1h. Η συσκευή βαφής που χρησιμοποιείται είναι ανοιχτού τύπου. Η ποσότητα του εκχυλίσματος που χρησιμοποιείται για τη βαφή είναι 80 mL και 40 mL νερό (120 mL το συνολικό λουτρό βαφής και σχέση μπάνιου 1/60) τα οποία τοποθετούνται σε ειδικές φύσιγγες κατάλληλες για τη συσκευή. Τα υφάσματα καρφιτσώνονται σε ειδικά στελέχη και τοποθετούνται στη συσκευή. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της βαφής αντιστρέφουμε τη φορά του δείγματος μέσα στο λουτρό βαφής για να έχουμε όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη βαφή του δείγματος. Μετά το τέλος της βαφής τα δείγματα ξεπλένονται με μικρή ποσότητα νερού και αφήνονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε σκοτεινό χώρο.[5,11,12]

2.3.4 Αντοχή στο Πλύσιμο

Η αντοχή στο πλύσιμο (wash fastness) έγινε στους 50°C για 45 min (BS 1006:1990 CO2) στη συσκευή βαφής ανοιχτού τύπου. Χρησιμοποιήθηκε σαπωνοδιάλυμα συγκέντρωσης 5gr/lt με ποσότητα λουτρού 120 ml για κάθε δείγμα. Το κάθε δείγμα βαμμένου υφάσματος (4x10cm) συρράβεται με ιδίων διαστάσεων ειδικού (πολύινου) υφάσματος κατά μήκος της στενής πλευράς, το οποίο αποτελείται από ίνες μαλλιού(w), νάιλον(n), βαμβακιού(c), οξικής κυτταρίνης(d) και ακρυλικού πολυεστέρα (a). Μετά το τέλος της κατεργασίας τα δείγματα ξεπλένονται και αφήνονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και σε σκοτεινό χώρο να στεγνώσουν, χωρίς να βρίσκονται σε επαφή τα δύο τεμάχια παρά μόνο κατά τη μικρή πλευρά της συρραφής.

Μεταβολή της βαφής κατά τη δοκιμή μπορεί να προκύψει από ελάττωση του τόνου (ξεβαφή), μεταβολή της χροιάς, λαμπρότητας, ή οποιουδήποτε συνδυασμού αυτών. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τις κλίμακες των γκρι στο θάλαμο παρατήρησης Verivide, Leslie Huble Ltd, με φωτισμό D65 και η αποτίμηση της μεταβολής βασίζεται στο μέγεθος της ορατής διαφοράς μεταξύ της βαμμένης επιφάνειας του πλυμένου δείγματος και του αντίστοιχου αρχικού βαμμένου δείγματος (δείγμα αναφοράς). Αυτή η διαφορά συγκρίνεται υποκειμενικά οπτικώς με τη χρήση της πρότυπης κλίμακας «γκρι» (ISO AO2 ή BS 1006 AO2:1978). Η κλίμακα «γκρι», φέρει 5 ζεύγη ταινιών με διαφορετική κατά σειρά διαφορά τόνου μεταξύ των ταινιών του ζεύγους, με βαθμολόγησή τους από 1 (μεγάλη αντίθεση-διαφορά των 2 γκρι ταινιών, μικρή σταθερότητα στο πλύσιμο) έως 5 (καμία διαφορά, απόλυτη σταθερότητα). Για δείγμα αποτιμώμενο μεταξύ δύο βαθμιδών της κλίμακας η σταθερότητά του αναφέρεται ως ενδιάμεση αυτών.

Η αποτίμηση της σταθερότητας του χρώματος για λέκιασμα (staining) γίνεται όπως παραπάνω από το βαθμό λεκιάσματος των συραμμένων λευκών δειγμάτων με διαφορετική κλίμακα «γκρι» (ISO 105 AO3 ή BS 1006 AO3:1978) ανάλογης χρήσεως και βαθμολογίας από 1 (μικρή σταθερότητα) έως 5 (απόλυτη σταθερότητα).

Η αντοχή στο πλύσιμο εξετάζεται επίσης και με βάση την ολική χρωματική διαφορά **De'** μεταξύ του βαμμένου δείγματος και του βαμμένου και πλυμένου δείγματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή **De'** τόσο μικρότερη είναι η αντοχή του δείγματος στο πλύσιμο.

2.3.5 Αντοχή στην Τριβή

Η αντοχή στην ξηρή και υγρή τριβή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το BS 1006:1990 X12 και με τη συσκευή ASDL International Ltd ,Shirley Developments Ltd.

Δείγμα βαμμένου υφάσματος τρίβεται με ένα ξηρό και ένα υγρό πανί τριβής. Βαθμολογείται το λέκιασμα του τριβόμενου πανιού με τη βοήθεια της γκρι κλίμακας στο θάλαμο παρατήρησης.

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η αντίσταση του χρώματος όλων των τύπων κλωστοϋφαντουργικών στην ξηρή και υγρή τριβή.

2.3.6 Αντοχή στην Ακτινοβολία

Η αντοχή στην ακτινοβολία (light fastness) γίνεται σύμφωνα με το BS 1006:1990 BO2 σε συσκευή τεχνητής γήρανσης με λάμπα Xenon και σε θερμοκρασία 50°C.

Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται με βάση τα blue standards στο θάλαμο παρατήρησης. Τα δείγματα τοποθετούνται σταθερά πάνω σε ειδική πλάκα μαζί με ίδιων διαστάσεων υφάσματα των blue standards στη συσκευή και βρίσκονται συνεχώς εκτεθειμένα σε ακτινοβολία με μήκος κύματος 340 nm. Τα blue standards που χρησιμοποιούνται είναι από No1 έως No8 (το No1 έχει πολύ μικρή αντοχή στην ακτινοβολία ενώ το No8 έχει μεγάλη αντοχή στην ακτινοβολία).

2.3.7 Μέτρηση του Χρώματος

Η απευθείας μέτρηση του χρώματος γίνεται σε φασματοφωτόμετρο ανάκλασης Macbeth CE 3000. Οι τιμές K/S των δειγμάτων στο μέγιστο μήκος κύματος κάθε χρωστικής, είναι ανάλογες της συγκέντρωσης της χρωστικής που προσροφήθηκε με βάση την εξίσωση Kubelka-Munk η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$K/S = A \times C = (1-R)^2 / 2R = f(R)$$

όπου **R** είναι η ανάκλαση ,**K** είναι ο συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από την ποσότητα του χρώματος, **S** είναι ο συντελεστής σκέδασης που εξαρτάται μόνο από το υπόστρωμα ,**A** η σταθερά που εξαρτάται από το χρώμα ,το μήκος κύματος και το υπόστρωμα και **C** είναι η συγκέντρωση της χρωστικής πάνω στο δείγμα.

Η ολική χρωματική διαφορά, **D_e** (μεταξύ μάρτυρα και βαμμένων δειγμάτων) και **D_{e'}** (μεταξύ βαμμένου και βαμμένου και πλυμένου δείγματος), αποτιμήθηκε στο σύστημα CIELAB 1976 και το τροποποιημένο CIELCH ($D_{65}/10^\circ$).

Όπου :

$H = 70^\circ - 110^\circ$ κίτρινο

$H = 130^\circ - 200^\circ$ πράσινο

$H = 210^\circ - 290^\circ$ μπλε

$H = 320^\circ - 40^\circ$ κόκκινο

και όπου:

$dL > 0$:δείγμα ανοιχτότερο του προτύπου

$dL < 0$:δείγμα σκουρότερο του προτύπου

$dC > 0$:δείγμα φωτεινότερο του προτύπου

$dC < 0$:δείγμα μουντότερο του προτύπου

2.3.8 Μέτρηση του λημαχ Απορρόφησης

Η μέτρηση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης γίνεται στα κατάλληλα αραιωμένα εκχυλίσματα των χρωστικών με το Φασματοφωτόμετρο UV-Vis τύπου Shimadzu UV-2101 (Παράρτημα Δ). Επίσης γίνεται και μέτρηση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης στα απευθείας βαμμένα δείγματα με το Φασματοφωτόμετρο UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35, μέσω των φασμάτων διαπερατότητας T% συναρτήσει του μήκους κύματος λ (Παράρτημα Α).

2.3.9 Φάσματα Ανάκλασης και τιμές K/S(K-M Units)

Τα φάσματα ανάκλασης (R%) και οι τιμές K/S, που προκύπτουν από τα φάσματα ανάκλασης, των απευθείας βαμμένων στερεών δειγμάτων λαμβάνονται με το Φασματοφωτόμετρο UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 (Παράρτημα Β) και με το φορητό φασματοφωτόμετρο ανάκλασης MiniScan XE Plus, Hunter Lab (Παράρτημα Γ) αντίστοιχα.

2.3.10 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Οι χρωστικές ουσίες βρίσκονται στα υφάσματα υπό τη μορφή λακών, δηλαδή υπό τη μορφή συμπλόκων με μέταλλα. Πριν την εισαγωγή του δείγματος στη χρωματογραφική στήλη απαιτείται απομάκρυνση του μετάλλου, διότι αυτό θα είχε καταστροφικές συνέπειες στη στήλη. Η απομάκρυνση γίνεται με HCl όπως φαίνεται στη συνέχεια.

Η διαδικασία προετοιμασίας και ανάλυσης του δείγματος περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια:

1. **Δειγματοληψία.** Απόσπαση δείγματος (5 mg) από το υπό ανάλυση ύφασμα.
2. **Κατεργασία με HCl.** Σκοπός είναι η απομάκρυνση του μετάλλου και η παραλαβή των οργανικών μορίων (απαλλαγμένα από το μέταλλο). Η κατεργασία με HCl περιλαμβάνει:
 - α) Στο προζυγισμένο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται διάλυμα $H_2O:MeOH:37\%HCl$ ($400\mu L$) σε αναλογία 1:1:2 και θερμαίνεται σε υδρόλουτρο στους $100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 15 λεπτά.
 - β) Κατόπιν πραγματοποιείται εξάτμιση η οποία υποβοηθείται από ροή αζώτου σε θερμοκρασία $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ και διαρκεί τόσο ώστε να πάψει να υπάρχει οσμή HCl. Με την εξάτμιση απομακρύνεται το HCl και οι υπόλοιποι διαλύτες, ενώ καθιζάνει η χρωστική.
 - γ) Ακολουθεί επαναδιάλυση του ιζήματος με διάλυμα $H_2O:MeOH$ ($500\mu L$ ή $1500\mu L$) σε αναλογία 2:1.
 - δ) Γίνεται φυγοκέντρηση του διαλύματος της χρωστικής, για 5 min με 5000 rpm , για την καθίζηση τυχόν αδιάλυτων συστατικών.
 - ε) Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση για την απομάκρυνση των αδιάλυτων συστατικών με φίλτρα PTFE πορώδους $0,45\text{ }\mu m$ (Gelman).
3. **HPLC ανάλυση.** Το δείγμα εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη όπου αναλύεται στα συστατικά του, τα οποία και ταυτοποιούνται από το σήμα του ανιχνευτή UV-Vis.

Για την προετοιμασία των πρότυπων διαλυμάτων και την ανάπτυξη της χρωματογραφικής μεθόδου χρησιμοποιείται Αλιζαρίνη (Sigma-Aldrich Co., USA, 122777) και Πουρπουρίνη (Fluka Chemie, Sigma-Aldrich Co, USA, 82631). Στην Υγρή Χρωματογραφία χρησιμοποιούνται επίσης HPLC Ακετονιτρίλιο (J. T. Baker), HPLC Μεθανόλη (J. T. Baker), Τριφθοροξικό οξύ (TFA) (Merck, Germany), καθαρό HCl 37% (Riedel de Haen, Germany) και HPLC νερό (Merck, Germany).

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το **σύστημα HPLC** Ultimate 3000 της DIONEX. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει την αντλία ISO-3100A, τη συσκευή απαέρωσης διαλυτών DG-1210, το φούρνο για τη θερμοστάτηση της στήλης TCC-3000, τη βαλβίδα εισαγωγής δείγματος με βρόγχο 20μl ASI-100 και τον ανιχνευτή UV-Vis VWD-3400. Η επεξεργασία και ο έλεγχος των αποτελεσμάτων γίνεται με το Chromeleon Data System 6,8 Build 2212.

Για τον διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε η **χρωματογραφική στήλη ALPHABOND C18 125A 10U** (Alltech), 300mm(μήκος) x 3,9mm(διάμετρος). Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού η στήλη θερμοστατείται στους 25°C. Έχουμε ισοκρατική έκλουση με το μίγμα ACN:H₂O(0,1%TFA) με αναλογία 55:45 για 10 ή 15 λεπτά και με ταχύτητα ροής 1,5ml/min. [8]

2.3.11 Φάσματα Υπερύθρου

Τα φάσματα υπερύθρου λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Spectrum GX II εξοπλισμένο με μικροσκόπιο AutoIMAGE και με ανιχνευτή MCT, που ψύχεται με υγρό άζωτο. Το μικροσκόπιο περιλαμβάνει κάμερα και οπτικό σύστημα, το οποίο μεγεθύνει τη φωτισμένη με ορατό φως εικόνα του δείγματος, ώστε να είναι δυνατή η επιλογή και απομόνωση του σημείου που ενδιαφέρει. Η εικόνα του δείγματος επιδεικνύεται στην οθόνη του υπολογιστή. Επίσης, το μικροσκόπιο συνοδεύεται από λογισμικό για τον έλεγχο της λειτουργίας του και για τη μετακίνηση της πλατφόρμας, όπου τοποθετείται το δείγμα.

Η λήψη των φασμάτων γίνεται κατευθείαν από την επιφάνεια των χρωματικών επιφανειών, με τη μέθοδο της ανάκλασης στη φασματική περιοχή 4000-700 cm⁻¹. Ως ανακλαστική επιφάνεια χρησιμοποιείται καθρέπτης χρυσού. Η φασματική διακριτική ικανότητα είναι 4 cm⁻¹ και το χρησιμοποιούμενο διάφραγμα 100x100 μm. Τρία φάσματα λαμβάνονται από κάθε δείγμα, υπολογίζεται ο μέσος όρος και μετατρέπεται σε μονάδες Kubelka-Munk.[3]

Αποτελέσθητη συνέντευξη

3

3.1 ΡΙΖΑΡΙ ή ΕΡΥΘΡΟΔΑΝΟ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση



Το ριζάρι ή ερυθρόδανο (*Rubia tinctorum* L., *Rubia peregrina* L.) είναι ιθαγενές φυτό της Περσίας και της Ανατολικής Μεσογείου, έχει όμως από αιώνων εγκλιματισθεί στην εύκρατο δυτική Ευρώπη. Οι ρίζες του περιέχουν σειρά ανθρακινονικών χρωστικών με παραπλήσιες αποχρώσεις. Οι ανθρακινονικές χρωστικές της πολύτιμης ρίζας υπερβαίνουν τις τριάντα έξι. Κυριότερες είναι η **αλιζαρίνη** και η **πουρπουρίνη**, ενώ σε μικρότερες ποσότητες εντοπίζονται οι **ξανθοπουρπουρίνη**, **ρουμπιαντίνη**, **μουντζιστίνη**, και **ψευδοπουρπουρίνη**.

Επί χιλιετίες άκρως εξεζητημένες συνταγές τελειοποιούν ένα ζωηρό και πολύ ανθεκτικό άλικο, που συναγωνίζεται τις άριστες αποχρώσεις των κόκκων. Το χρώμα γίνεται βαθύτερο – σχεδόν πορφυρό – παρουσία μεταλλικών αλάτων ή ψυχρό ιώδες κατά την προσθήκη θειικού σιδήρου. Περίπλοκες διεργασίες οδηγούν σε απαλά ρόδινα – τα περιζήτητα **ροδοβαφή** των Μέσων Χρόνων – ή θερμά καστανά.

Από τις αρχές του 18ου αιώνα η βαφή των νημάτων υπήρξε η κύρια ασχολία των κατοίκων στα Αμπελάκια, ένα χωριό χτισμένο στις δυτικές παρειές του Κίσαβου. Λέγεται πως διδάχθηκαν την τέχνη αυτή στα βαφεία της Λάρισας, του Τίρναβου και της Ραψάνης, σημαντικά εμπορικά κέντρα της εποχής Το 1797, τα βαμμένα -από τη χρωστική ουσία του φυτού ριζάρι ή ερυθρόδανο ή σχοινοβαφή - νήματα των Αμπελακιωτών βρίσκονται ήδη στην αγορά της Βιέννης. Η επαφή τους με το αναδύομενο πνεύμα της ύστερης ευρωπαϊκής αναγέννησης συμβάλλει στην εισροή πολιτιστικών στοιχείων, που φαίνονται σήμερα στα διακοσμητικά στοιχεία των αρχοντικών, στο κτίσμα της Μανιαρείου σχολής, στο «Ελληνομουσείο» και φυσικά στα γραπτά των μεγάλων δασκάλων που θήτευσαν εκεί, όπως ήταν ο Ευγένιος Βούλγαρης, ο Γρηγόριος Κωνσταντάς και ο Κωνσταντίνος Κούμας.

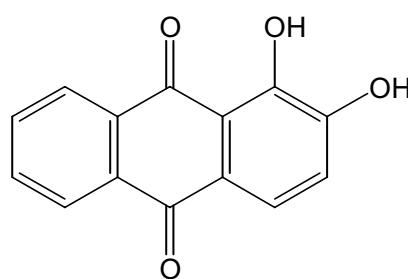
Το ριζάρι καλλιεργούνταν από τον 18ο αιώνα στη Μικρά Ασία και η Σμύρνη αποτελούσε το σπουδαιότερο εξαγωγικό λιμάνι. Από εκεί το αγόραζαν οι Αμπελακιώτες έως ότου ξεκίνησε η καλλιέργειά του τοπικά από σύνδεσμο συντοπιτών τους, οι οποίοι το διέθεταν κατόπιν στους βιοτέχνες. Αυτοί το κονιοποιούσαν σε αλογοκίνητους μύλους και μετά το χρησιμοποιούσαν. Αναφέρεται δε από Ευρωπαίους ότι το ελληνικό ριζάρι ήταν πολύ ανώτερο από το ευρωπαϊκό. Άλλα και οι Έλληνες την εποχή εκείνη ήταν φημισμένοι ως επιδέξιοι βαφείς.



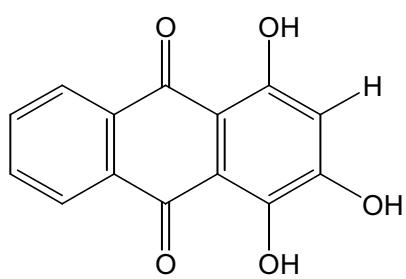
Γάλλοι συγγραφείς της εποχής αναγνώριζαν ότι ή Γαλλία δανείσθηκε από την Ελλάδα την τέχνη της κοκκινοβαφής του βαμβακιού. Πραγματικά, οι Έλληνες βαφείς εγκαταστάθηκαν στα μέσα του 18ου αιώνα στο Μονπελιέ κι εργάζονταν με τη μέθοδο του τόπου τους, την οποία αντέγραψαν οι Γάλλοι και τη διέδωσαν στα δικά τους εργαστήρια.

Από τη Θεσσαλία και τη Μακεδονία, ακόμα και από τη Μικρά Ασία σε καιρό μεγάλης ζήτησης, έφτανε το βαμβάκι στα Αμπελάκια. Εκεί οι κάτοικοι, άντρες και γυναίκες, οργανωμένοι σε μικρές ανεξάρτητες συντροφιές, δούλευαν νύχτα-μέρα. Πρώτα γινόταν η επεξεργασία στα νήματα και μετά άρχιζε η προετοιμασία της βαφής. Ξέραιναν το ριζάρι στον ήλιο και αφού το έτριβαν σε λεπτή σκόνη, το διέλυαν σε μικρή ποσότητα νερού, όπου είχαν προσθέσει λίγο αίμα προβάτου ή βοδιού. Το αποτέλεσμα ήταν ένα βαθύ κόκκινο χρώμα.

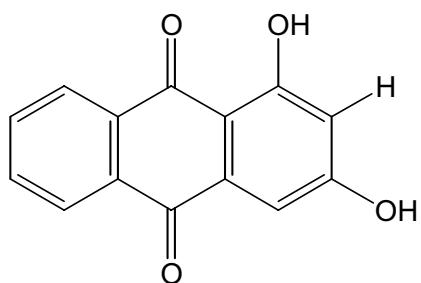
Παρακάτω δίνονται οι συντακτικοί τύποι των κύριων χρωμοφόρων συστατικών που απαντούν στο ριζάρι:



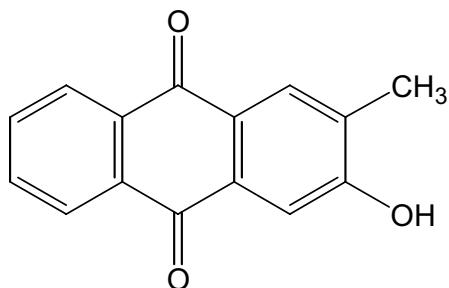
Αλιζαρίνη



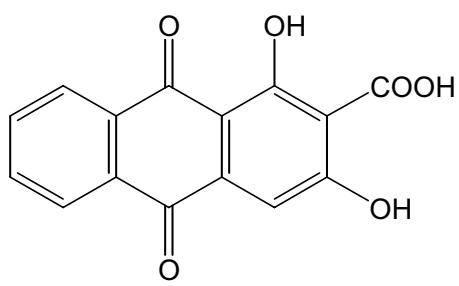
Πουρπουρίνη



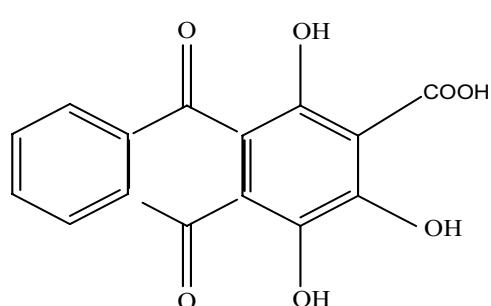
Ξανθοερπουρίνη



Ρουμπιαντίνη



Μουντζιστίνη



Ψευδοερπουρίνη

Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με ριζάρι, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 1 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι



Εικόνα 2 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι

ΜΑΛΛΙ-ΡΙΖΑΡΙ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	11,2	37,4	25,4	20,9	32,9	39,5	-	-
Στυπτηρία	12,4	1,1	7,2	3,7	7,9	1,6	8,2	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	12,1 420nm 12,2	5,9	12,4	13,8	18,4	2,2	19,5	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	11,4 480nm 11,9	6,3	12,3	13,3	18,0	2,0	19,2	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	14,4	-5,9	-8,8	-8,8	-12,4	1,5	13,8	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	9,0	3,6	-10,9	-1,7	-8,8	6,6	11,6	Ανοιχτότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	12,0 500nm 12,8	-4,2	3,9	-4,9	0,5	6,2	7,6	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	15,8	-9,3	-14,7	-9,7	-17,4	2,7	19,9	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	14,4	-11,0	-14,5	-14,1	-20,1	2,6	23,0	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 3: Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
				w:3/4 n:3/4 c:4	4/5	4/5
Μάρτυρας	3	4/5	5,0	w:3/4 n:3/4 c:4	4/5	4/5
Στυπτηρία	3/4	5	3,6	w:4/5 n:4/5 c:4/5	3/4	3/4
SnCl ₂	4/5	4/5 darker	6,5	n:4/5	3	3/4
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	4	4/5 darker	4,9	n:4/5	3/4	3/4
K ₂ Cr ₂ O ₇	4/5	4/5	1,2	5 all	4	4/5
CuSO ₄	4/5	5	4,0	c:4/5	2/3	2/3
ZnCl ₂	3/4	5	3,5	w:4 n:4 c:4/5	3/4	4
FeCl ₃	4/5	4/5 darker	4,2	n:4/5	4	4
FeSO ₄	4/5	4/5 darker	4,0	5 all	4/5	4/5

Πίνακας 4: Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΡΙΖΑΡΙ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	1,4	64,0	16,0	14,2	21,4	41,6	-	-
Στυπτηρία	2,8	-13,7	10,5	-1,1	8,2	6,7	17,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	3,4 480nm 3,7	-8,7	10,4	12,4	16,1	1,8	18,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2,5 500nm 3,2	-10,6	12,4	2,2	11,4	5,4	16,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	2,7	-12,2	-0,2	-5,5	-3,3	4,4	13,4	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	2,2	-10,8	-6,4	-5,5	-8,4	0,2	13,7	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	3,3 500nm 4,2	-18,4	6,8	-5,4	3,1	8,1	20,3	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	8,8	-25,6	-9,3	-2,3	-7,8	5,6	27,4	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	4,9	-24,6	-9,9	-9,8	-13,9	1,4	28,2	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	3,4 500nm 3,6	-16,5	5,2	-4,5	1,9	6,6	17,9	Σκουρότερο Φωτεινότερο

Πίνακας 5: Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΡΙΖΑΡΙ-ΑΝΤΟΧΕΣ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	2/3	4/5	6,0	w:4/5 n:4/5 c:4/5	4/5	4
Στυπτηρία	3	4/5	9,5	w:3/4 n:4 c:4	3/4	3
SnCl ₂	2	4	7,6	w:3/4 n:4 c:4	3	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2/3	4/5	10,3	w:3/4 n:4 c:4	3	3
K ₂ Cr ₂ O ₇	3/4	5	4,8	5 all	4	4
CuSO ₄	5	3	8,9	n:4/5 c:4/5	3/4	2/3
ZnCl ₂	4	3	22,0	w:4 n:4 c:4	2/3	3
FeCl ₃	4/5	4	9,6	w:4 n:4/5 c:4/5	3	3
FeSO ₄	4	5	8,0	w:4/5 c:4/5	4	3/4
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	3/4	5	3,8	5 all	4	3/4

Πίνακας 6: : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΡΙΖΑΡΙ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ ZnCl ₂ Στυπτηρία CuSO ₄ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄	CuSO ₄ FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ SnCl ₂	FeSO ₄	FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇
ΡΙΖΑΡΙ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇	CuSO ₄ FeCl ₃ FeSO ₄ ZnCl ₂	—	K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 7: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με ριζάρι

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το ριζάρι ως χρωστική είναι αρκετά σταθερό στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο πλύσιμο. Οι αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων που υπέστησαν κατεργασία με SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂ (4:1), FeCl₃ και FeSO₄ έγιναν πιο βαθιές μετά από την κατεργασία του πλυσίματος. Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν έχει ενιαία επίδραση στην αντοχή στο πλύσιμο. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα βαμβακερά δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το ριζάρι ως χρωστική είναι αρκετά σταθερό στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων βελτιώνει την αντοχή στο φως.

Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε βελτιώνει, άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή. Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή. Ελάχιστα καλύτερη αντοχή παρουσιάζουν τα μάλλινα δείγματα έναντι των βαμβακερών, τόσο στην ξηρή όσο και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Τόσο στα μάλλινα όσο και βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελεί το μάλλινο δείγμα που υπέστη κατεργασία με CuSO₄, όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν μεταξύ 39 και 42, οι χαμηλές τιμές του dH που παρουσιάζονται στους πίνακες 3 και 5, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά σχεδόν όλων των δειγμάτων είναι **πορτοκαλο-κόκκινη**.

Συμπεράσματα-Ριζάρι

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **ριζάρι**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα κόκκινα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (για τα βαμβακερά δείγματα).
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και SnCl_2 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeSO_4 , FeCl_3 , και SnCl_2 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με ZnCl_2 και FeCl_3 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, SnCl_2 και CuSO_4 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και FeCl_3 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **ριζάρι** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** .
- Το μίγμα προστυμμάτων **Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο φως και δημιουργεί μικρότερη κηλίδωση από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του μαλλιού.

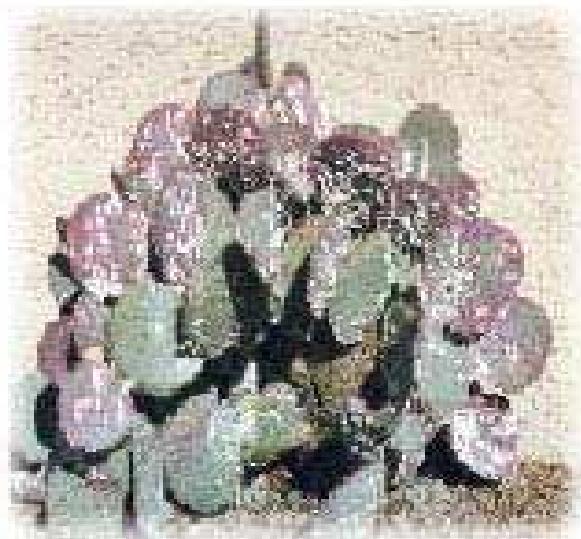
3.2 ΑΜΕΡΙΚΑΝΗ ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση



Η κογχινίλη, είναι ένα έντομο της οικογένειας των κοκκοειδών που τρέφεται από τον κάκτο οπουντία. Στην αμερικανική κογχινίλη (*Dactylopiidae: Dactylopius coccus O.Costa*), καλλιεργημένη (*grana fina*) ή άγρια (*grana silvestre*), οφείλεται η ευρεία χρήση των ζωικών χρωστικών. Γηγενής στο Μεξικό και την κεντρική Αμερική ως παράσιτο των κάκτων *Opuntia* sp., η κογχινίλη εισάγεται στην Ευρώπη περί το 1520, περιέχει δε τουλάχιστον 10% καρμινικού οξέος, γεγονός που δικαιολογεί την χαμηλή της τιμή και καθιστά μάταιο το ενετικό εγχείρημα προστασίας των κλασικών κόκκων.

Από τις ημέρες των αρχαίων Μιστέκων ακόμη, οι οποίοι ζούσαν στη σημερινή πολιτεία Οαχάκα του Μεξικού, η κογχινίλη, ουσία την οποία παράγουν οι κογχινίλες, χρησιμοποιείται ως χρωστική πρώτη ύλη. Οι Ισπανοί κατακτητές ενθουσιάστηκαν με το βαθυκόκκινο χρώμα της, και σύντομα πολλοί Ευρωπαίοι χρησιμοποιούσαν αυτή τη φυσική βαφή. Η Βρετανία χρησιμοποιούσε κογχινίλη για το παραδοσιακό κατακόκκινο χρώμα των στρατιωτικών στολών. Από το 1650 περίπου ως το 1860 η κογχινίλη αποτελούσε πολύτιμο εξαγώγιμο προϊόν του Μεξικού. Το Περού παράγει σήμερα το 85 % του παγκόσμιου αποθέματος κογχινίλης. Επίσης τα Κανάρια Νησιά είναι γνωστά για την κογχινίλη που παράγουν και το ίδιο ισχύει και για την νότια Ισπανία, την Αλγερία και τις χώρες της Κεντρικής και Νότιας Αμερικής.

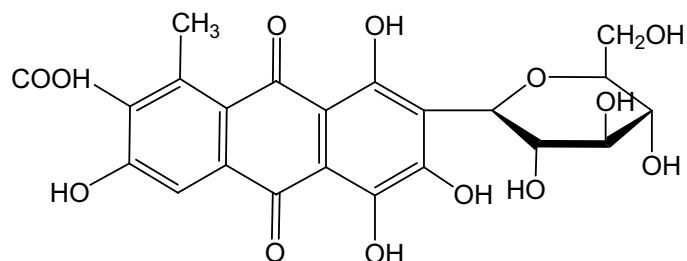


Η κογχινίλη παραμένει σε όλη τη διάρκεια της ζωής της στους σαρκώδεις βλαστούς της οπουντίας. Μόνο οι θηλυκές κογχινίλες περιέχουν την κόκκινη χρωστική ύλη, το καρμινικό οξύ. Μάλιστα οι έγκυες περιέχουν τη μέγιστη ποσότητα.

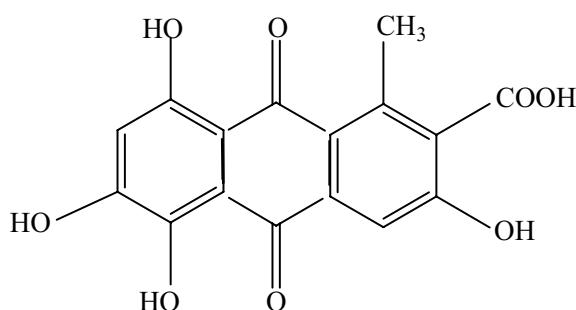
Η βασική έγχρωμη ουσία που περιέχεται στην κογχινίλη είναι το **καρμινικό οξύ** (**C₂₂H₂₀O₁₃**). Η χημική τού του δομή αποτελείται από ένα ανθρακινονικό πυρήνα συνδεδεμένο με μόριο γλυκόζης μέσω δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Το καρμινικό οξύ δίνει σκούρο κόκκινο διάλυμα σε νερό και αλκοόλη και ιώδες σε υδροξείδιο του νατρίου.

Το καρμίνιο είναι αργιλούχο και ασβεστούχο άλας του καρμινικού οξέος και η λάκα καρμινίου είναι η αργιλική ή αργιλοκασσιτερική λάκα του. Στη λάκα το άτομο του Al συνδέει δύο μόρια βαφής μέσω του ατόμου οξυγόνου του 5-OH και του γειτονικού καρβονυλικού οξυγόνου, σχηματίζοντας έτσι έναν εξαμελή χηλικό δακτύλιο.

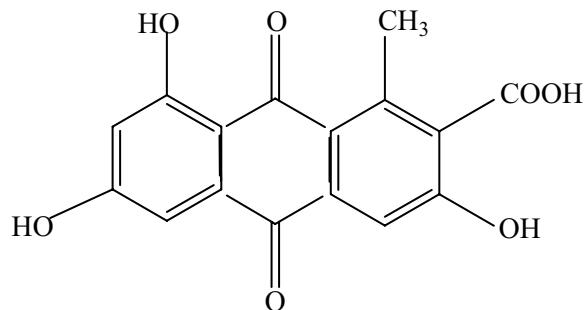
Τα κύρια χρωμοφόρα συστατικά της κογχινίλης είναι το **καρμινικό οξύ**, το **κερμεσικό οξύ** και το **φλαβοκερμεσικό οξύ**:



Καρμινικό οξύ



Κερμεσικό οξύ



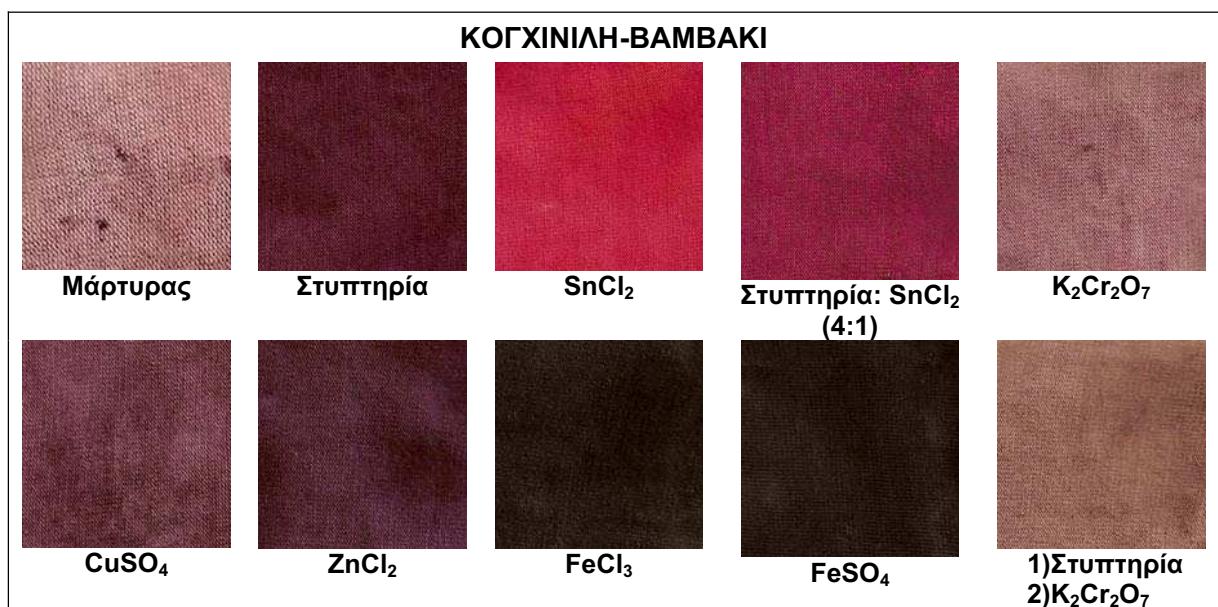
Φλαβοκερμεσικό οξύ

Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με κογχινίλη, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 3: Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη



Εικόνα 4 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη

ΜΑΛΛΙ-ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₅₂₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	24,4	19,3	16,1	2,3	16,3	8,1	-	-
Στυπτηρία	21,9	4,0	9,2	0,2	9,2	0,9	10,1	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	17,5	11,2	22,4	8,9	23,8	3,6	26,5	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	24,8	4,4	15,0	4,2	15,5	1,4	16,1	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	2,5 400nm 7,7	26,1	-13,6	8,5	-5,2	15,2	30,6	Ανοιχτότερο Μουντότερο
CuSO ₄	23,7 540nm 24,1	-1,4	-4,8	-3,7	-4,9	3,6	6,2	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	27,7 540nm 28,0	-2,8	-3,1	-3,3	-3,3	3,1	5,3	Σκουρότερο Μουντότερο
FeCl ₃	22,9 500nm 23,0	-2,2	-12,7	-2,3	-12,9	1,1	13,1	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	26,0 540nm 26,2	-4,3	-14,1	-5,3	-12,7	8,2	15,7	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 8 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη με και χωρίς πρόστυψη

ΜΑΛΛΙ-ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ-ΑΝΤΟΧΕΣ						
ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	3/4	3/4	9,3	5 all	4/5	4/5
Στυπτηρία	4/5	4	4,6	5 all	1/2	1/2
SnCl ₂	4/5	3/4 brighter	8,5	5 all	2	2/3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	5/6	4 brighter	14,7	5 all	1/2	2
K ₂ Cr ₂ O ₇	5	5	3,8	5 all	4	4
CuSO ₄	>7	5	2,3	c:4/5	3/4	2
ZnCl ₂	>7	4/5	1,7	5 all	3/4	2/3
FeCl ₃	6	3/4 black	4,6	5 all	4	4/5
FeSO ₄	>7	4/5 blue-black	2,3	5 all	4	4

Πίνακας 9 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₅₄₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	0,8	65,5	11,8	-2,0	11,9	350,3	-	-
Στυπτηρία	20,5	-43,9	6,7	-6,1	8,2	3,8	44,8	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	9,2 520nm 10,9	-25,2	30,9	13,5	32,3	9,8	42,1	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	13,1	-35,4	18,6	-3,3	18,9	0,1	40,1	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	1,7 400nm 2,5	-12,6	-5,9	3,8	-5,8	3,9	14,4	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	7,1	-32,5	-0,7	-4,0	0,6	4,0	32,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	15,5	-42,2	0,7	-7,0	3,5	6,2	42,8	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	14,4 400nm 16,1	-44,2	-10,4	2,3	-10,5	1,5	45,4	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	19,1 400nm 19,1	-47,3	-10,1	0,9	-10,0	2,0	48,3	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2,3 400nm 4,1	-17,5	-6,1	6,9	-4,5	8,1	19,8	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 10: Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ		
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	3	1	16,2	5 all	4/5	4/5
Στυπτηρία	4	3	34,6	c:4/5	2	2
SnCl ₂	2	3	11,0	c:4/5	3	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2/3	4	18,7	c:4/5	1/2	3
K ₂ Cr ₂ O ₇	3	5	2,2	5 all	4/5	4/5
CuSO ₄	4/5	2	30,6	c:4/5	3/4	1/2
ZnCl ₂	5/6	2	47,7	w:4/5 c:4/5	2/3	2/3
FeCl ₃	5/6	4	4,8	5 all	2/3	3
FeSO ₄	5/6	4	7,4	5 all	3	3
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	3	5	7,9	5 all	4	4/5

Πίνακας 11 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΚΟΓΧΙΝΙΑΛΗ ΜΑΛΛΙ	ZnCl ₂ CuSO ₄ FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ Στυπτηρίδα	Όλα εκτός CuSO ₄	CuSO ₄ ZnCl ₂ FeSO ₄ FeCl ₃ Στυπτηρίδα:SnCl ₂	—	FeCl ₃
ΚΟΓΧΙΝΙΑΛΗ ΒΑΜΒΑΚΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	FeSO ₄ FeCl ₃ ZnCl ₂ CuSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 12: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κογχινίλη

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η κογχινίλη ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο πλύσιμο. Οι αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων που υπέστησαν κατεργασία με SnCl₂ και Στυπτηρίδα:SnCl₂ (4:1) έγιναν πιο φωτεινές. Στο μάλλινο δείγμα που υπέστη κατεργασία με FeCl₃ έχουμε μεταβολή στην απόχρωση προς το μαύρο, ενώ σε αυτό που υπέστη κατεργασία με FeSO₄ έχουμε μεταβολή προς μαύρο-μπλε. Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων βελτιώνει την αντοχή στο πλύσιμο και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις εντυπωσιακά. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα βαμβακερά δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η κογχινίλη ως χρωστική είναι εξαιρετικά σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων βελτιώνει την αντοχή στο φως.

Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν έχει ενιαία επίδραση στην αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην ξηρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Τόσο στα **μάλλινα** όσο και στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Στα **μάλλινα** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε κυρίως μείωση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

Στα **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι οι τιμές K/S στα δείγματα που έχουν υποστεί πρόστυψη, αυξάνονται εντυπωσιακά σε σχέση με το μάρτυρα.

Η (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές Η για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν 8,1 και 350,3 αντίστοιχα, οι χαμηλές τιμές του dH που παρουσιάζονται στους πίνακες 8 και 10, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά σχεδόν όλων των μάλλινων δειγμάτων είναι **βαθύ κόκκινο** ενώ των βαμβακερών δειγμάτων είναι **κόκκινο-μπλε (ιώδες)**.

Συμπεράσματα-Κογχινίλη

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **κογχινίλη**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα κόκκινα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1).
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με ZnCl_2 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με CuSO_4 , SnCl_2 και ZnCl_2 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1), ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1) και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1) και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και FeCl_3 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με CuSO_4 και ZnCl_2 .
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **κογχινίλη** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1)**.
- Το μίγμα προστυμμάτων **Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1)** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο φως και στην υγρή τριβή από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του μαλλιού. Στην περίπτωση του βαμβακιού προσδίδει επίσης μεγαλύτερη αντοχή στην τριβή αλλά και στο πλύσιμο.

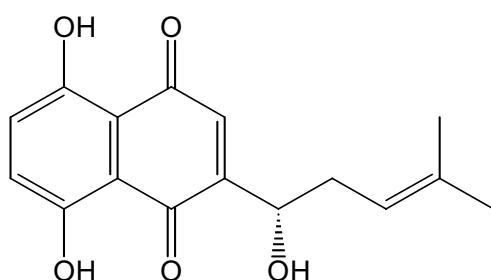
3.3 ΑΛΚΑΝΑ ἡ ΑΓΧΟΥΣΑ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση



Γνωστή ανέκαθεν στον ελληνορωμαϊκό κόσμο, η **αλκάνα** ή **άγχουσα** (*Alkanna tinctoria Tausch.*) συναντάται σε όλες τις αμμώδεις ή ασβεστώδεις ηλιόλουστες περιοχές της Μεσογείου. Η αλκάνα είναι μια αρχαία χρωστική ουσία που είναι γνωστή σε όλη την Ευρώπη. Η ρίζα του φυτού περιέχει την ναφθοκινόνη αλκανίνη και ελάσσονα παράγωγά της, σε μάλλον υψηλά ποσοστά. Στην ρίζα του φυτού, η αλκαννίνη συνοδεύεται από τον 3-μεθυλο-2-ακετοξυ-βουτανοϊκό της εστέρα και ίχνη περαιτέρω παραγώγων.

Η **αλκανίνη** ($C_{16}H_{16}O_5$) είναι η κύρια έγχρωμη ένωση που περιέχεται στην αλκάνα ή αγχουσα *,Alkanna tinctoria Tausch.* :



Αλκανίνη

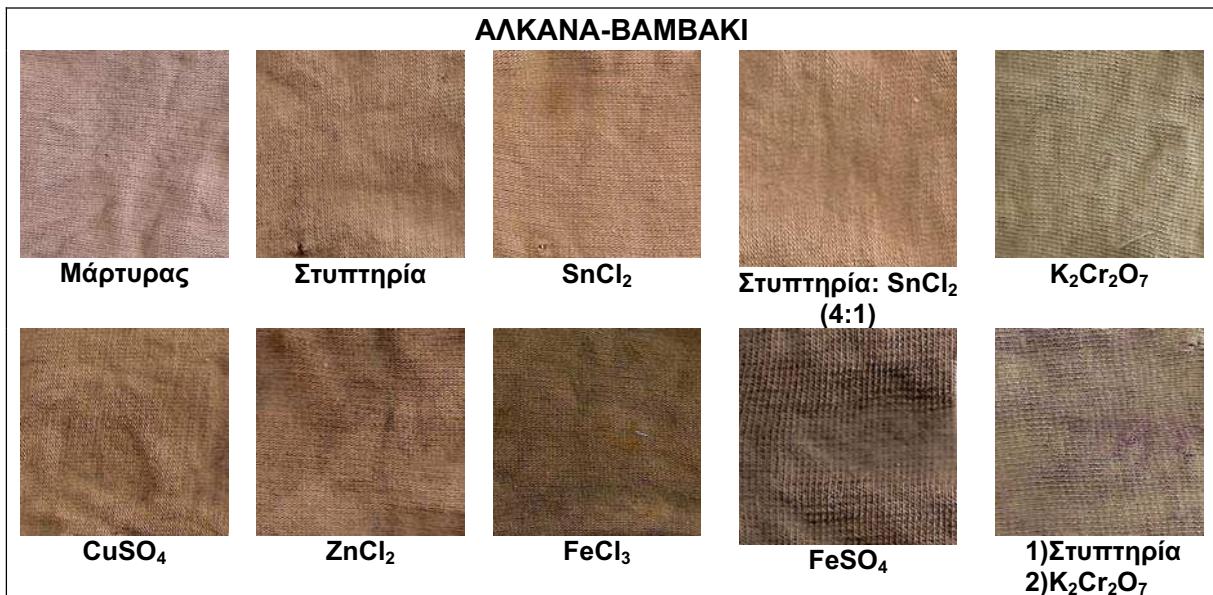


Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με αλκάνα, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 5 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα



Εικόνα 6 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα

ΜΑΛΛΙ-ΑΛΚΑΝΑ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	7,0	38,7	6,2	6,0	8,7	44,1	-	-
Στυπτηρία	7,5	4,5	0,6	5,8	5,0	3,0	7,4	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	16,0	2,3	0,3	12,8	11,3	6,1	13,0	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	9,7	6,5	-0,5	9,3	7,7	5,2	11,3	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	6,5	5,7	-9,2	2,7	0,5	9,6	11,1	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
CuSO ₄	10,9	1,1	-2,0	8,8	6,8	6,0	9,1	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	7,8	2,0	-0,8	3,6	2,4	2,8	4,19	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	12,6	-7,4	-1,4	1,6	0,4	2,0	7,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeSO ₄	9,2	-5,1	-3,5	-1,7	-3,5	1,7	6,4	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 13 :Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα με και χωρίς πρόστυψη

ΜΑΛΛΙ-ΑΛΚΑΝΑ-ΑΝΤΟΧΕΣ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	3/4	4/5 green	4,0	n:4/5	4/5	4/5
Στυπτηρία	3/4	4 green	5,0	5 all	4	4
SnCl ₂	4	5	3,6	n:4/5	3	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	3/4	4/5-5	3,6	5 all	3	3
K ₂ Cr ₂ O ₇	4/5	5	1,0	5 all	4/5	4/5
CuSO ₄	4/5	5	2,0	5 all	4	3/4
ZnCl ₂	3/4	4	4,2	n:4	3	3/4
FeCl ₃	4	5	4,0	n:4/5	3/4	3
FeSO ₄	3/4	5	2,0	n:4/5	4	4

Πίνακας 14 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΑΛΚΑΝΑ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	1,5	57,4	0,6	1,6	1,7	111,1	-	-
Στυπτηρία	5,2	-8,7	1,1	9,2	9,1	1,8	12,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	4,7	-2,2	3,2	12,1	12,2	2,7	12,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	4,4	-1,7	2,4	12,0	12,0	2,4	12,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	2,5	-3,3	-2,5	4,7	5,3	0,3	6,2	Σκουρότερο Φωτεινότερο
CuSO ₄	5,1	-9,5	4,6	11,8	12,2	3,2	15,8	Σκουρότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	5,1	-10,0	2,1	8,4	8,4	2,2	13,3	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	12,5	-20,7	2,5	10,7	10,7	2,4	23,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeSO ₄	7,3	-19,4	1,3	4,1	4,0	1,5	19,9	Σκουρότερο Φωτεινότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2,8	-4,5	-2,6	3,6	4,4	0,6	6,3	Σκουρότερο Φωτεινότερο

Πίνακας 15 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΑΛΚΑΝΑ-ΑΝΤΟΧΕΣ						
ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ		
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	2	4/5	5,0	n:3	5	5
Στυπτηρία	2/3	4	18,5	n:3	3/4	3/4
SnCl ₂	2	4/5	4,0	n:3	4	4
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2	4/5	6,5	n:4	4	3/4
K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	5,4	n:4/5-5	4	4/5
CuSO ₄	4	4/5	12,2	n:4/5	4	3/4
ZnCl ₂	3/4	4	17,8	n:3	3	4
FeCl ₃	4	4/5	5,8	n:3/4	3	3/4
FeSO ₄	3/4	4/5	7,3	n:4	3/4	3/4
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	2,8	n:4/5	3/4	4/5

Πίνακας 16 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΑΛΚΑΝΑ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ CuSO ₄ SnCl ₂ Στυπτηρία:SnCl ₂ FeCl ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ CuSO ₄ Στυπτηρία:SnCl ₂ Στυπτηρία	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ SnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΑΛΚΑΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ SnCl ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇	CuSO ₄ FeCl ₃ ZnCl ₂ FeSO ₄	—	—

Πίνακας 17: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αλκάνα

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η αλκάνα ως χρωστική είναι πολύ σταθερή στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν έχει ενιαία επίδραση στην αντοχή στο πλύσιμο. Οι αποχρώσεις του μάλλινου δείγματος που υπέστη κατεργασία με στυπτηρία καθώς και του μάλλινου μάρτυρα, μεταβλήθηκαν προς το πράσινο. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα βαμβακερά δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η αλκάνα ως χρωστική δεν είναι σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Τόσο στα **μάλλινα** όσο και στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Τόσο στα **μάλλινα** όσο και **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελεί το μάλλινο δείγμα που υπέστη κατεργασία με $K_2Cr_2O_7$, όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν 44,1 και 111,1 αντίστοιχα, οι χαμηλές τιμές του dH που παρουσιάζονται στους πίνακες 13 και 15, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά σχεδόν όλων των μάλλινων δειγμάτων είναι **καφε-κόκκινη** ενώ των βαμβακερών δειγμάτων είναι **κιτρινο-κόκκινη**.

Συμπεράσματα-Αλκάνα

- Η **οπτική παραπήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **αλκάνα**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα κόκκινα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 , CuSO_4 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$.
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , CuSO_4 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και CuSO_4 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και CuSO_4 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **αλκάνα** είναι : **Στυπτηρία, CuSO₄, ZnCl₂ και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** .
- Το μίγμα προστυμμάτων **Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο και επίσης έχει μεγαλύτερη τιμή K/S από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του μαλλιού. Στην περίπτωση του βαμβακιού προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στην ξηρή τριβή και στο πλύσιμο και επίσης δημιουργεί μικρότερη κηλίδωση.
- Η πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ τόσο στο μάλλινο όσο και στο βαμβακερό δείγμα οδηγεί σε μια **πράσινη απόχρωση**. Το ίδιο συμβαίνει και στο χρώμα του βαμβακερού δείγματος με τη διπλή πρόστυψη με 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3.4 ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση

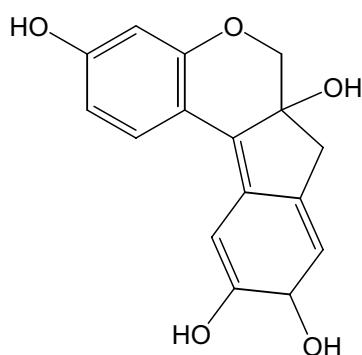


Γνωστό στην νοτιοανατολική Ασία από αρχαιοτάτων χρόνων, το ξύλο σάππαν (*Caesalpinia sappan L.*) θα εισαχθεί στην μεσαιωνική Ευρώπη ως *brazil* ή *verzino*, προτείνοντας ένα βαθύ άλικο κατάλληλο για κάθε χρήση. Μάλλον ασταθές, το προϊόν θεωρείται κατώτερο των κλασικών ερυθρών βαφών, κινεί ωστόσο το ενδιαφέρον του πολυπράγμονος Μάρκο Πόλο. Ήταν γνωστή και αποκαλούνταν «*brazili*» ή *braxillium* πολλούς αιώνες προτού ανακαλυφθεί η χώρα της Βραζιλίας.

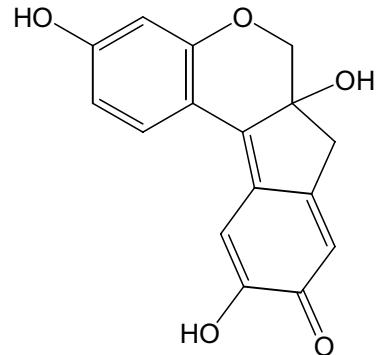
Το εσωτερικό του ζωντανού ξύλου είναι ανοιχτό κίτρινο αλλά γίνεται γρήγορα κόκκινο με την έκθεση του στον αέρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της μετατροπής της λευκοένωσης που περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό, **βραζιλίνης** ($C_{16}H_{14}O_5$), σε **βραζιλεΐνη** ($C_{16}H_{12}O_5$), της οποίας το χρώμα είναι βαθύ κόκκινο έως καφέ. Οι δύο αυτές ενώσεις είναι τετρακυκλικές με δύο αρωματικούς, ένα πενταμελή και ένα πυρονικό δακτύλιο.

Οι λάκες του αιματόξυλου, που παρασκευάζονται με διάφορα στερεωτικά, ποικίλλουν ως προς την κόκκινη απόχρωση και πωλούνται στο εμπόριο με διαφορετικά ονόματα. Με την επίδραση οξέων αποσυντίθενται δίνοντας κιτρινωπό έως πορτοκαλέρυθρο διάλυμα. Η βαφή του αιματόξυλου χρησιμοποιήθηκε ευρέως την εποχή του Μεσαίωνα στη βαφική, τη ζωγραφική και τα μελάνια, ίσως περισσότερο και από το ριζάρι, αλλά αργότερα αντικαταστάθηκε από άλλα λαμπρότερα χρώματα.

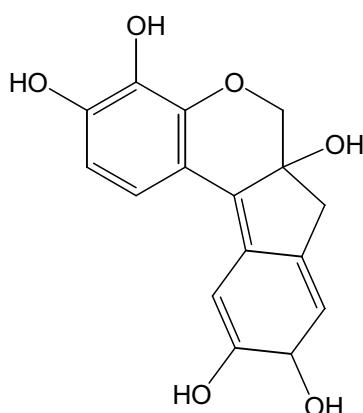
Στις αρχές του 16^{ου} αιώνος οι αγορές θα κατακλυσθούν με συναφείς φλοιούς του Νέου Κόσμου, σχεδόν ανεξάντλητους σε ποσότητα. Ανάμεσά τους κυριαρχούν το *βραζιλιανό* (*Caesalpina echinata Lam.*) και το *καμπεχιανό αιματόξυλο* (*Haematoxylon campechianum L.*). Συγγενείς κατά την δομή οι αντίστοιχες ανθοκυάνες **βραζιλίνη**, που συναντάται και στο ξύλο σάππαν, και **αιματοξυλίνη** υφίστανται ζύμωση μερικών ημερών, ώστε να οξειδωθούν προς τους κυρίως χρωστικούς παράγοντες **βραζιλεΐνη** και **αιματεΐνη** :



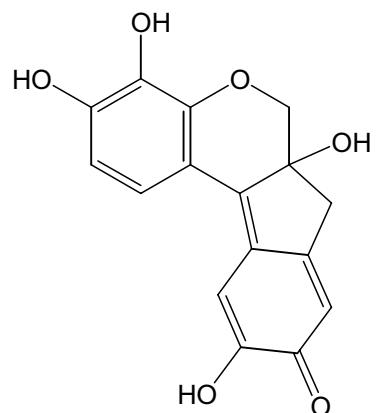
Βραζιλίνη



Βραζιλεΐνη



Αιματοξυλίνη



Αιματεΐνη

Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με αιματόξυλο, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 7 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο



Εικόνα 8 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο

ΜΑΛΛΙ-ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₅₂₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	7,7 460nm 11,9	41,9	22,2	29,7	37,0	53,2	-	-
Στυπτηρία	16,3 500nm 16,6	-10,6	12,8	-13,5	1,5	18,5	21,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	11,9	-4,6	17,0	-17,6	4,0	24,1	24,9	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	15,0	-7,4	17,7	-20,9	3,8	27,1	28,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	13,7 400nm 15,0	-18,0	-12,7	-26,8	-27,1	11,9	34,7	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	22,3	-21,1	-5,0	-22,9	-18,6	14,3	31,5	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	9,7 460nm 14,2	-8,4	-0,3	-10,2	-7,8	6,7	13,3	Σκουρότερο Μουντότερο
FeCl ₃	6,8 460nm 16,6	-3,1	-6,0	1,3	-2,1	5,8	6,8	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	20,0 540nm 20,1	-23,8	-18,3	-29,8	-33,1	11,2	42,3	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 18 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	3/4	2/3 red	18,0	w:3/4 n:3/4 c:3 dia:4/5	4	4
Στυπτηρία	3/4	3 darker red	19,7	w:3/4 n:3/4 c:4 dia:4/5	2	3
SnCl ₂	4 darker	3/4	5,3	n:3/4 c:4/5 dia:4/5	2	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	4 darker	3	8,6	w:4/5 n:3/4 c:4/5 dia:4/5	2	2/3
K ₂ Cr ₂ O ₇	4	5	3,3	5 all	2	2/3
CuSO ₄	3/4	3 darker	13,3	w:3/4 n:3/4 c:2 dia:4/5	3	3/4
ZnCl ₂	3/4	2/3 red	18,0	w:3 n:3/4 c:3 dia:4/5	3/4	4
FeCl ₃	3/4	2 darker red	28,2	w:3/4 n:3 c:3 dia:4/5	3	3/4
FeSO ₄	4	3 blue	6,0	w:3 n:3/4 c:3 dia:4/5	2/3	4

Πίνακας 19 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₅₂₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	2,2 460nm 3,7	53,8	16,5	22,0	27,5	53,2	-	-
Στυπτηρία	10,6	-18,6	15,2	-13,3	5,4	19,5	27,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	20,8	-24,3	21,8	-12,6	12,0	22,2	35,0	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	18,3	-22,5	22,7	-12,2	13,0	22,3	34,2	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	9,5 560nm 11,0	-23,9	2,4	-24,2	-8,5	22,8	34,1	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	11,9	-26,1	0,2	-21,5	-10,8	18,6	33,8	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	6,1 500nm 6,5	-14,4	5,5	-11,3	-3,1	12,2	19,2	Σκουρότερο Μουντότερο
FeCl ₃	14,2	-31,2	-10,7	-23,9	-21,4	15,2	40,8	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	15,5	-31,9	-9,6	-22,8	-20,5	13,9	40,3	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	12,4 540nm 13,1	-26,7	2,8	-24,4	-8,0	23,3	36,3	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 20 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	2	3	20,1	w:4/5 c:4/5	4/5	3
Στυπτηρία	2	3	23,9	w:3/4 c:4/5	3	2/3
SnCl ₂	2	4/5	12,6	w:4/5 c:3	2	2
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2	4	15,9	w:4/5 c:3	2	2
K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	7,0	5 all	3/4	3/4
CuSO ₄	3	4	11,9	w:4/5 c:1/2	3	2
ZnCl ₂	2	3	17,9	w:4/5 c:4/5	4	2/3
FeCl ₃	3/4	4/5	10,8	w:4/5 c:4/5	3	2
FeSO ₄	3/4	4/5	10,1	w:4/5 c:4/5	3	2
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	3,2	5 all	3	2/3

Πίνακας 21 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ SnCl ₂ FeSO ₄ Στυπτηρία: SnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ SnCl ₂ Στυπτηρία: SnCl ₂	—	ZnCl ₂ FeSO ₄
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	1) Στυπ2) K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ FeCl ₃	1) Στυπ2) K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇	FeSO ₄ FeCl ₃ CuSO ₄	—	K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 22: Προστύματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με αιματόξυλο

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το αιματόξυλο ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, σχεδόν συμπίπτουν με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμάτων ή βελτιώνει ή δεν επηρεάζει την αντοχή στο πλύσιμο. Οι αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων που υπέστησαν κατεργασία με στυπτηρία, ZnCl₂, FeCl₃ καθώς και του μάρτυρα, μεταβλήθηκαν προς το κόκκινο. Η απόχρωση του μάλλινου δείγματος που υπέστη κατεργασία με FeSO₄ μεταβλήθηκε προς το μπλε, ενώ το χρώμα του μάλλινου δείγματος στο οποίο εφαρμόστηκε CuSO₄, έγινε πιο σκούρο. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα βαμβακερά δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το αιματόξυλο ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Τόσο στα **μάλλινα** όσο και στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως. Οι αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων που υπέστησαν κατεργασία με SnCl_2 και Συτπηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ έγιναν πιο βαθιές. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα βαμβακερά δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Τόσο στα **μάλλινα** όσο και στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε χειροτερεύει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η επίδραση των προστυμμάτων δεν είναι ενιαία στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, συμπεριφέρονται στην ξηρή τριβή παρόμοια με την υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα περισσότερα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα που έχουν υποστεί κατεργασία με SnCl_2 , Συτπηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και FeCl_3 , των οποίων οι τιμές K/S είναι μεγαλύτερες στο βαμβάκι από ότι στο μαλλί.

Και στα **μάλλινα** άλλα και στα **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελεί το μάλλινο δείγμα που υπέστη κατεργασία με FeCl_3 , όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν περίπου 53, οι χαμηλές τιμές του **dH** που παρουσιάζονται στους πίνακες 18 και 20, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά σχεδόν όλων των δειγμάτων είναι **πορτοκαλο-κόκκινη**.

Συμπεράσματα-Αιματόξυλο

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **αιματόξυλο**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα κόκκινα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (για τα βαμβακερά δείγματα).
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$.
- Οι μεγαλύτερες τιμές **De** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **Dh** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και SnCl_2 .
- Οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, SnCl_2 και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 και FeCl_3 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **αιματόξυλο** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** .
- Το μίγμα προστυμάτων **Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο φως, στο πλύσιμο και στην υγρή τριβή από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του μαλλιού. Στο βαμβάκι προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο, δημιουργεί μικρότερη κηλίδωση στη μάλλινη ίνα και έχει μεγαλύτερη τιμή K/S από τη Στυπτηρία.
- Η πρόστυψη των μάλλινων δειγμάτων με Στυπτηρία, SnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ οδηγεί σε αρκετά μεγάλες τιμές Dh και τα χρώματα αυτών των δειγμάτων πλησιάζουν στο **κίτρινο** περισσότερο από τα υπόλοιπα δείγματα. Το ίδιο συμβαίνει και στα βαμβακερά δείγματα που έχουν υποστεί πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 και 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3.5 ΚΝΗΚΟΣ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση

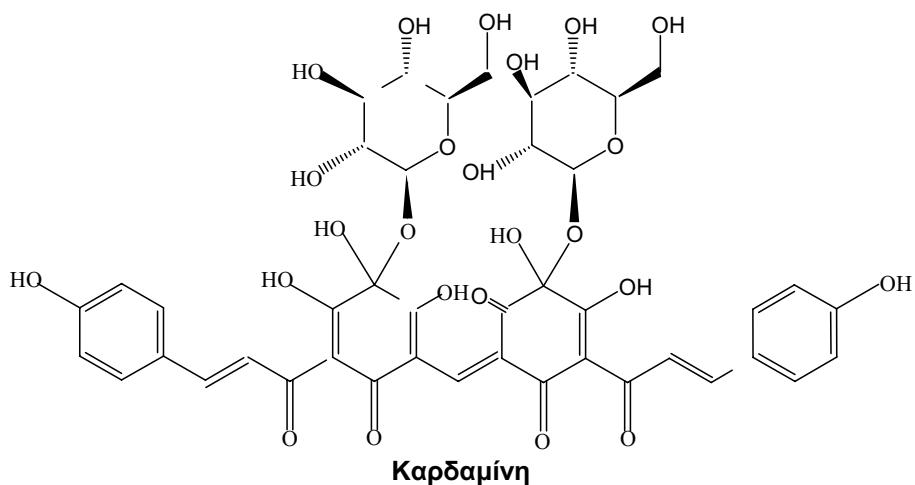


Φυτό ιθαγενές των βορείων Ινδιών, ο **κνήκος** (*Carthamus tinctorius L.*) συναντάται στην λεκάνη της Μεσογείου αποκλειστικά υπό καλλιεργημένη μορφή, οι δε απαρχές της παρουσίας του ανάγονται στη φαραωνική Αίγυπτο των πρώτων δυναστειών.

Πανέμορφα και εκλεπτυσμένα, τα σκούρα άλικα του κνήκου παραπέμπουν στο ερυθρό του θείου αλλά και στο χρώμα ωρίμων κερασιών. Η αστάθεια, ωστόσο, στο φως, αλλά και οι μικρές αποδόσεις δεν επέτρεψαν την γενικευμένη χρήση τους σε καθαρή μορφή.

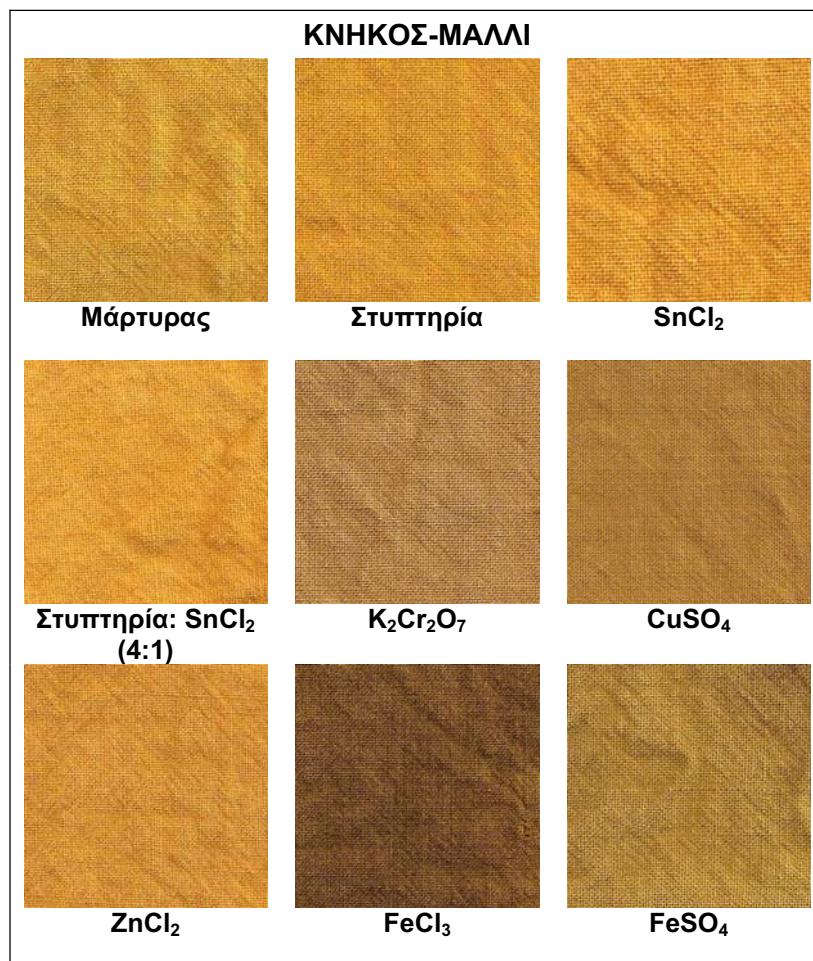
Η **καρδαμίνη** ($C_{43}H_{42}O_{22}$) βρίσκεται στα λουλούδια του *tinctoria Carthamus L.*. Παράγει ένα πιγμέντο, το οποίο έχει κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα. Με πιο προσεκτική εξέταση αποδεικνύεται ότι περιέχει δύο χρωστικές ουσίες, μια κίτρινη και μια κόκκινη. Κνήκος βρέχθηκε στον τάφο του Tutankhamun.

Τα λουλούδια δίνουν μια κίτρινη χρωστική ουσία, και οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν ένα αλκαλικό διάλυμα για να παραγάγουν τα ανοιχτά κόκκινα και μωβ για τα μετάξια τους. Ορισμένα ελαιοχρώματα είναι βασισμένα στην καρδαμίνη.

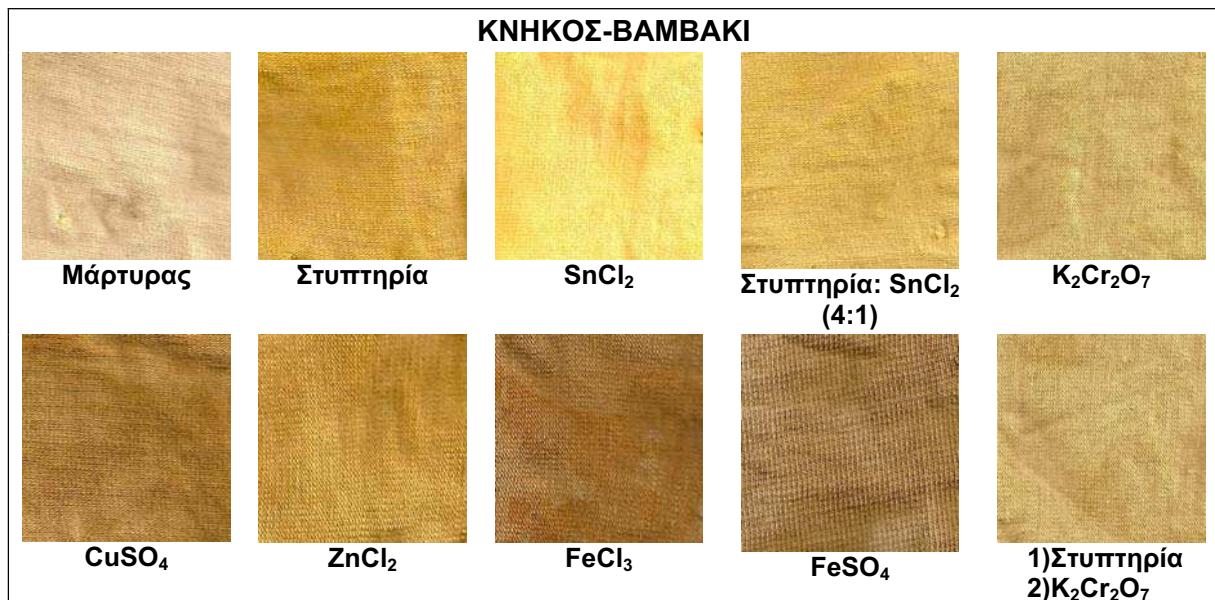


Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με κνήκο, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 9 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κνήκο



Εικόνα 10 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κνήκο

ΜΑΛΛΙ-ΚΝΗΚΟΣ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	17,3	58,4	8,9	48,6	49,4	79,7	-	-
Στυπτηρία	20,1	-0,7	4,4	3,4	4,2	3,6	5,6	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	16,0	1,0	5,1	3,0	4,1	4,3	6,0	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	17,4	2,5	4,9	5,0	6,0	3,7	7,4	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	8,5	-4,5	-7,0	-21,1	-21,8	4,2	22,7	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	19,6	-9,5	-1,7	-11,4	-11,5	0,5	14,9	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	20,1	-0,8	2,9	-1,0	-0,4	3,0	3,2	Σκουρότερο Μουντότερο
FeCl ₃	26,4	-24,8	-3,6	-23,1	-23,3	0,9	34,1	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	18,3	-8,7	-4,7	-11,2	-11,8	3,0	14,9	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 23 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κνήκο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ				ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ		
		ΥΤ					
Μάρτυρας	3/4	5	3,1	5 all	4/5	4	
Στυπτηρία	3/4	5	1,5	5 all	4	3/4	
SnCl ₂	3/4	5	0,8	5 all	3	3/4	
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	3/4	5	3,6	5 all	3	3/4	
K ₂ Cr ₂ O ₇	4/5	5	5,1	5 all	4/5	4/5	
CuSO ₄	5	5	5,6	5 all	4	4	
ZnCl ₂	3	5	4,7	5 all	4/5	3/4	
FeCl ₃	4/5	5	1,2	5 all	3/4	3/4	
FeSO ₄	4	5	6,8	5 all	4/5	4	

Πίνακας 24 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με κνήκο με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΚΝΗΚΟΣ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	1,9	73,8	0,7	24,0	24,0	88,3	-	-
Στυπτηρία	11,8	-11,1	4,9	20,0	20,3	3,2	23,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	6,7	-5,2	3,6	18,5	18,7	2,3	19,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	7,4	-4,6	3,6	20,8	21,0	2,2	21,6	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,3	-8,3	-2,2	9,7	9,8	2,1	13,0	Σκουρότερο Φωτεινότερο
CuSO ₄	9,7	-21,3	4,5	5,3	5,8	3,9	22,3	Σκουρότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	10,2	-13,9	3,8	12,4	12,7	2,8	19,0	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	10,6	-25,4	6,0	2,6	3,4	5,6	26,2	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeSO ₄	7,9	-23,7	2,1	-1,7	-1,5	2,3	23,8	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	4,8	-9,8	-3,1	6,0	6,1	2,9	11,9	Σκουρότερο Φωτεινότερο

Πίνακας 25 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κνήκο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ		
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
		3	7,6	5 all	4/5	4/5
Μάρτυρας	2	3	7,6	5 all	4/5	4/5
Στυπτηρία	2/3	1/2	24,6	5 all	3	3/4
SnCl ₂	2	4	10,0	5 all	3/4	4
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2	4	12,8	5 all	4	4
K ₂ Cr ₂ O ₇	3	5	2,5	5 all	4/5	4/5
CuSO ₄	3	2	18,9	5 all	3	3
ZnCl ₂	2/3	1/2	23,9	5 all	3	3/4
FeCl ₃	3	5	5,1	5 all	3	3
FeSO ₄	3	5	9,4	5 all	4	4
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	1,8	5 all	4	4

Πίνακας 26 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κνήκο με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΚΝΗΚΟΣ ΜΑΛΛΙ	SnCl ₂ FeCl ₃ Στυπτηρία	'Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ ZnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΚΝΗΚΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃	'Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 27: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με κνήκο

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: ο κνήκος ως χρωστική είναι εξαιρετικά σταθερή στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, σχεδόν συμφωνούν με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν επηρεάζει την άριστη αντοχή στο πλύσιμο. Στα βαμβακερά υφάσματα η επίδραση των προστυμμάτων δεν είναι ενιαία στην αντοχή στο πλύσιμο. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: ο κνήκος ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν ασκεί ενιαία επίδραση στην αντοχή στο φως.

Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε βελτιώνει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Τόσο στα **μάλλινα** όσο και **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων δεν έχει ενιαία επίδραση στην αντοχή στην υγρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων ή χειροτερεύει ή δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Και στα **μάλλινα** και στα **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελούν τα μάλλινα δείγματα που έχουν υποστεί κατεργασία με $K_2Cr_2O_7$ και $SnCl_2$, όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν μεταξύ 79 και 89, οι χαμηλές τιμές του **dH** που παρουσιάζονται στους πίνακες 23 και 25, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά όλων των μάλλινων δειγμάτων είναι **μουντό κίτρινο** ενώ των βαμβακερών είναι **φωτεινό κίτρινο**.

Συμπεράσματα-Κνήκος

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **κνήκο**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1).
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , ZnCl_2 , Στυπτηρία και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία.
- Οι μεγαλύτερες θετικές τιμές **dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1) και SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες αρνητικές τιμές **dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες θετικές τιμές **Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1), Στυπτηρία και SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες αρνητικές τιμές **Dc** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες θετικές τιμές **da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες αρνητικές τιμές **da** μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες θετικές τιμές **db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1), Στυπτηρία και SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες αρνητικές τιμές **db** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και CuSO_4 .
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **κνήκο** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1)**.
- Το μίγμα προστυμμάτων **Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1)** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο φως, στο πλύσιμο και στην τριβή(ξηρή και υγρή) από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του βαμβακιού.
- Τα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 και FeSO_4 παρουσιάζουν ελαφρώς **πράσινο χρώμα**. Το ίδιο συμβαίνει και στο βαμβακερό δείγμα που εφαρμόστηκε η διπλή πρόστυψη με 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Με κανένα από τα προστύμματα που χρησιμοποιήθηκαν δεν επιτεύχθηκε η λήψη κόκκινων αποχρώσεων.

3.6 ΧΕΝΑ

Χαρακτηριστικά- Σύσταση



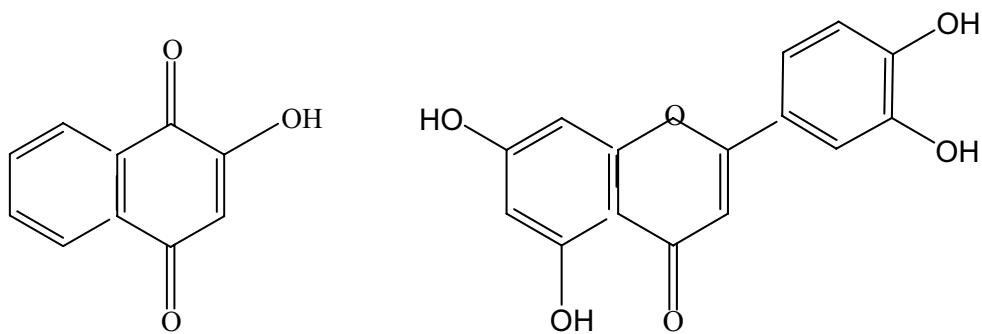
Μια χρωστική που χρησιμοποιείται συχνά στη βαφή των μαλλιών είναι από **χένα** (*Lawsonia inermis* L.) και βρίσκεται στα φύλλα του φυτού. Το κόκκινο χρώμα οφείλεται στη χημική ένωση **λαουσόνη**, **2-υδροξυ-1,4-ναφθακινόνη** ($C_{10}H_6O_3$), η οποία βρίσκεται επίσης στη *Βασιλική Καρυά* ή το ξύλο καρυδιάς. Αυτό το χρώμα χρησιμοποιείται για σχεδόν πέντε χιλιάδες έτη και χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους Αιγυπτίους για το βάψιμο των μαλλιών και των νυχιών τους. Η χένα δεν χρησιμοποιήθηκε μόνο για να βάψουν τα μαλλιά τους οι βασίλισσες της Αιγύπτου αλλά χρησιμοποιήθηκε επίσης και για να διακοσμήσει το δέρμα τους. Λέγεται ότι ο Μοχάμεντ είχε βάψει τη γενειάδα του με χένα.

Αναφέρεται ότι το "*Lawsonia alba*" είναι ένας θάμνος που φορτώνεται τόσο πολύ με βαριά άσπρα και κίτρινα λουλούδια που το άρωμά του μπορεί να το μυρίσει κανείς από πολύ μακριά. Κάθε μέρος του δέντρου χρησιμοποιείται από τις γυναίκες της Ανατολής για να αυξήσει ή να αποκαταστήσει την ομορφιά τους. Τα κονιοποιημένα φύλλα δίνουν την καλύτερη χρωστική ουσία τρίχας που είναι γνωστή και δίνουν το αξιοθαύμαστο πυρόξανθο χρώμα. Οι γυναίκες από το Σουδάν κάνουν μια πάστα με τη χένα, καλύπτουν τα κεφάλια τους με αυτή και την αφήνουν ολονυκτίς". Το φυτό έχει στυπτικές και καταπραϋντικές ιδιότητες.

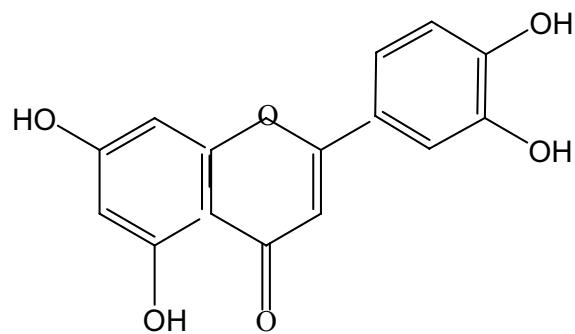
Η χένα έχει ιδιότητες αυτο-μαυρίσματος (self-tanning) και αυτό είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της λαουσόνης και του δέρματος. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως φάρμακο για την πιτυρίδα και τις επιφανειακές πληγές, και έχει χρησιμοποιηθεί για να θεραπεύσει τις μολύνσεις δέρματος αφού είναι γνωστή για την αντιβακτηριακή της δράση.

Έχει αναφερθεί ότι η χένα χρησιμοποιείται επίσης και ως λαμπτρυντικό της τρίχας για να επιτευχθούν ορισμένες χρωματικές σκιές της τρίχας (ιδιαίτερα σε εκείνες τις περιπτώσεις στις οποίες επιδιώκουμε ένα καστανό ή μια πυρόξανθη απόχρωση). Η χένα είναι αρκετά αβλαβής και πολύ λίγες περιπτώσεις αλλεργίας έχουν αναφερθεί κατά τη χρήση της. Σε κάθε χρήση ο κίνδυνος από καθαρή ανόθευτη χένα είναι ανύπαρκτος.

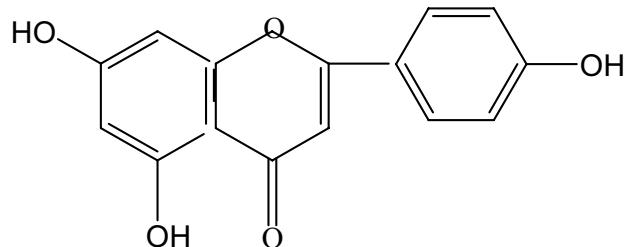
Τα κύρια χρωμοφόρα συστατικά της χένας είναι η **λαουσόνη** (2-υδροξυ-1,4-ναφθακινόνη), η **λουτεολίνη**, η **απαγενίνη** και το **ελλαγικό οξύ**:



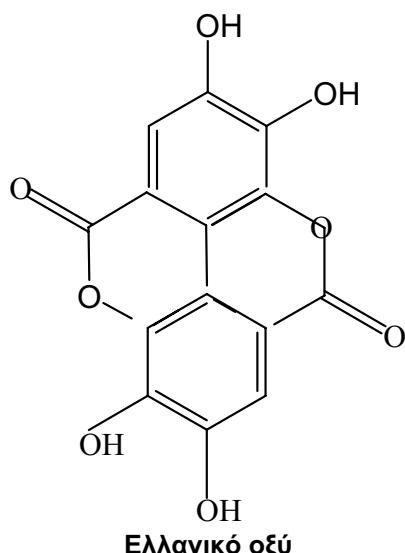
Λασοσόνη



Λουτεολίνη



Απαγενίνη



Ελλαγικό οξύ

Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με χένα, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 11 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με χένα



Εικόνα 12 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με χένα

ΜΑΛΛΙ-ΧΕΝΑ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	16,1	37,2	14,8	24,3	28,4	58,6	-	-
Στυπτηρία	19,5	-2,1	-0,6	0,2	-0,1	0,7	2,2	Σκουρότερο Μουντότερο
SnCl ₂	17,6	0,6	2,1	3,0	3,7	0,3	3,7	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	17,4	1,6	1,0	3,1	3,2	0,7	3,7	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	12,6	3,0	-3,8	-0,2	-2,0	3,3	4,8	Ανοιχτότερο Μουντότερο
CuSO ₄	20,5	-8,1	-3,1	-6,5	-7,1	0,8	10,8	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	18,3	-4,1	-0,4	-2,0	-1,9	0,8	4,6	Σκουρότερο Μουντότερο
FeCl ₃	22,4	-12,9	-7,5	-12,3	-14,4	0,03	19,4	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	20,5	-10,5	-7,5	-11,2	-13,4	0,8	17,1	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 28 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με χένα με και χωρίς πρόστυψη

ΜΑΛΛΙ-ΧΕΝΑ-ΑΝΤΟΧΕΣ						
ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	3/4	5	1,8	c:4/5	4/5	5
Στυπτηρία	3/4	5	1,9	5 all	4/5	4/5
SnCl ₂	3/4	5	2,2	5 all	4	4
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	3/4	5	1,3	5 all	4	4
K ₂ Cr ₂ O ₇	4	5	1,5	5 all	4/5	4/5
CuSO ₄	4/5	5	2,6	c:4	5	4/5
ZnCl ₂	3/4	5	1,5	5 all	5	4/5
FeCl ₃	4	5	2,0	5 all	5	4/5
FeSO ₄	4	5	2,6	5 all	5	4/5

Πίνακας 29 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με χένα με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΧΕΝΑ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	2,1	61,4	4,8	13,4	14,3	70,2	-	-
Στυπτηρία	4,8	-7,3	1,1	5,9	6,0	0,9	9,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	5,5	-4,6	1,3	9,6	9,5	1,6	10,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	6,2	-5,8	1,0	9,0	8,9	1,7	10,8	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	3,6	-2,4	-0,3	10,2	9,8	2,9	10,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
CuSO ₄	6,6	-17,6	0,02	1,8	1,7	0,6	17,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	5,4	-13,9	1,9	1,7	2,4	1,2	14,1	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	9,7	-28,1	-3,1	-6,5	-7,2	0,9	29,0	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	6,2	-22,0	-2,8	-6,3	-6,8	0,6	23,0	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	4,5	-5,2	0,1	10,7	10,3	2,7	11,9	Σκουρότερο Φωτεινότερο

Πίνακας 30 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με χένα με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΧΕΝΑ-ΑΝΤΟΧΕΣ						
ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ		
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	2	4	4,4	5	4	4/5
Στυπτηρία	2	2/3	11,5	5	4	4/5
SnCl ₂	2	3	7,7	5	4	3/4
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2	3/4	7,7	5	3/4	3/4
K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	1,5	5	4/5	4
CuSO ₄	3	2/3 green	10,1	c:3/4	3/4	3/4
ZnCl ₂	2/3	1/2	15,5	5	3/4	3/4
FeCl ₃	3	4/5	12,3	5	3/4	3/4
FeSO ₄	3	4/5	7,3	5	4/5	4
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	3,4	5	4	4

Πίνακας 31 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με χένα με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΧΕΝΑ ΜΑΛΛΙ	Στυπτηρία: SnCl_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ZnCl_2	Όλα εκτός CuSO_4	CuSO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ FeCl_3 FeSO_4	CuSO_4 ZnCl_2 FeSO_4 FeCl_3	—
ΧΕΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1) Στυπ2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Όλα εκτός CuSO_4	CuSO_4 FeCl_3 FeSO_4	FeSO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Στυπτηρία

Πίνακας 32: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με χένα

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η χένα ως χρωστική είναι αρκετά σταθερή στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, βρίσκονται σχεδόν σε συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμάτων δεν επηρεάζει την άριστη αντοχή στο πλύσιμο. Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμάτων άλλοτε βελτιώνει και άλλοτε χειροτερεύει την αντοχή στο πλύσιμο. Παρατηρήθηκε μεταβολή απόχρωσης στο βαμβακερό δείγμα που υπέστη κατεργασία με CuSO_4 .

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: η χένα ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Και στα **μάλλινα** και στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Και στα **μάλλινα** και **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε βελτιώνει, άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην υγρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Στα **μάλλινα** αλλά και στα **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελεί το μάλλινο δείγμα που υπέστη κατεργασία με $K_2Cr_2O_7$, όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν 58,6 και 70,2 αντίστοιχα, οι χαμηλές τιμές του dH που παρουσιάζονται στους πίνακες 28 και 30, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά όλων των μάλλινων δειγμάτων είναι **πορτοκαλο-κόκκινη** ενώ όλων των βαμβακερών είναι **κίτρινη**.

Συμπεράσματα-Χένα

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **χένα**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και $1)\Sigma\text{τυπτηρία}2)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (για τα βαμβακερά δείγματα).
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και SnCl_2 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **χένα** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** .
- Το μίγμα προστυμάτων **Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του μαλλιού. Στο βαμβάκι προσδίδει επίσης μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο και έχει μεγαλύτερη τιμή K/S από τη Στυπτηρία.

3.7 ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ

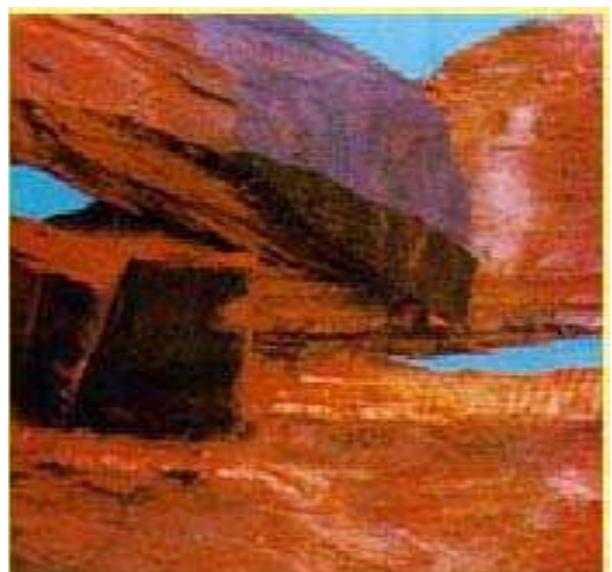
Χαρακτηριστικά- Σύσταση



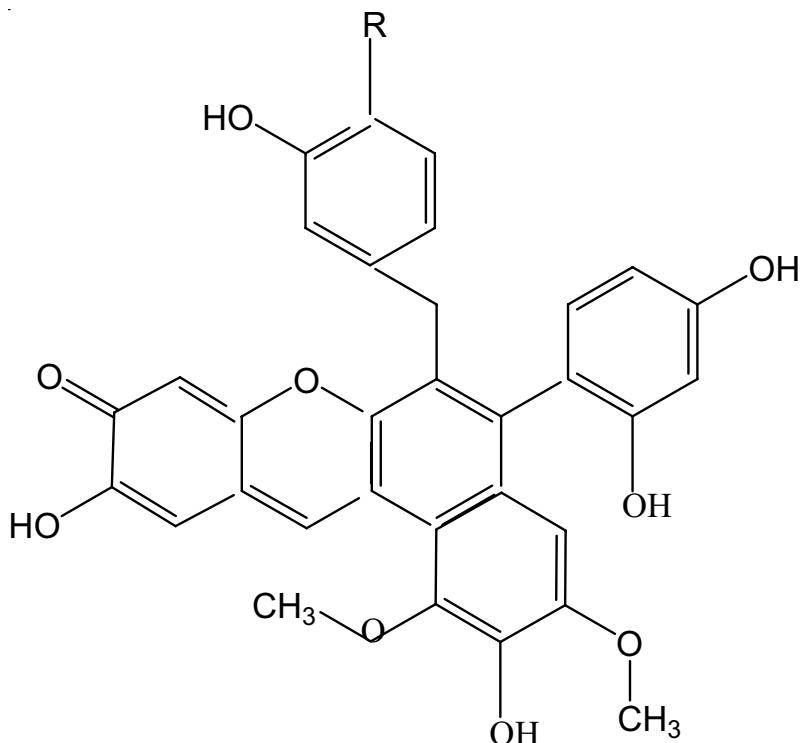
Το **Σανταλόξυλο** (*Pterocarpus santalinus* L.) είναι γηγενές φυτό στη νότια Ινδία. Η χρωστική που λαμβάνεται από το *santalinum* *Pterocarpus* ή κόκκινο σανταλόξυλο είναι ένα σύνθετο μόριο γνωστό ως σανταλίνη. Υπάρχουν διάφορες μορφές αυτής της βασικής δομής και όλες δίνουν αρκετά έντονα κόκκινα χρώματα. Η σταθερότητα αυτού του κόκκινου είναι αρκετά καλή έναντι άλλων. Έχει χρησιμοποιηθεί παραδοσιακά για πολλούς αιώνες. Η σανταλίνη φέρεται ως σανταλίνη A και B.

Οι κόκκινες χρωστικές ουσίες καλούνται **σανταλίνη A, 9,10,12-τριμεθυλοσανταλίνη** ($C_{33}H_{26}O_{10}$) και **σανταλίνη B, 9,10,12,4'-τετραμεθυλοσανταλίνη** ($C_{34}H_{28}O_{10}$). Οι ενώσεις αυτές είναι διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες και τα αλκάλια αλλά όχι στο νερό. Θεωρείται ότι διαθέτουν στυππικές ιδιότητες, δροσίζουν και τονώνουν, με πιθανά οφέλη ως αντιφλεγμονώδη, αντι-αλλεργικά, και στις ασθένειες δερμάτων (παραδοσιακή χρήση).

Το σανταλόξυλο συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες χρωστικές ουσίες για να δώσει τα σκούρα κόκκινα και καφετιά χρώματα.



Το κύρια χρωμοφόρα συστατικά του σανταλόξυλου είναι η **σανταλίνη A** και η **σανταλίνη B**:



R=OH, Santalin A
R=OCH₃, Santalin B

Αποτελέσματα-Αποχρώσεις-Συμπεράσματα

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι αποχρώσεις που ελήφθησαν από τη βαφή μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με σανταλόξυλο, ενώ στους πίνακες δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις του χρώματος και των αντοχών στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή:



Εικόνα 13 : Αποχρώσεις των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο



Εικόνα 14 : Αποχρώσεις των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο

ΜΑΛΛΙ-ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	5,5	52,7	19,2	25,3	31,8	52,8		-
Στυπτηρία	3,9	8,5	-1,9	2,4	0,9	2,9	9,1	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	6,7	9,0	-1,5	9,0	6,8	6,0	12,7	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	4,0	14,2	-5,7	7,0	3,2	8,4	16,8	Ανοιχτότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	12,7	-9,6	-14,2	-6,3	-12,1	9,7	18,2	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	10,1	-10,2	-8,9	-5,9	-9,8	4,2	14,8	Σκουρότερο Μουντότερο
ZnCl ₂	5,7 500nm 7,3	-7,5	8,2	-3,0	3,6	8,0	11,5	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	9,1 500nm 11,5	-23,2	-1,5	-19,2	-13,0	14,2	30,2	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	7,2 500nm 9,3	-20,9	-1,3	-20,9	-13,3	16,1	29,6	Σκουρότερο Μουντότερο

Πίνακας 33 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δείγματος-βαμμένου δείγματος μετά από πλύσιμο) των μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ
		YT			
Μάρτυρας	3	5	6,4	5 all	4/5
Στυπτηρία	3	5	3,0	5 all	4
SnCl ₂	3	5	5,0	5 all	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	3	5	3,4	5 all	3/4
K ₂ Cr ₂ O ₇	4	5	1,6	5 all	4
CuSO ₄	4/5	5	3,3	5 all	4
ZnCl ₂	3	5	6,1	5 all	3
FeCl ₃	3/4	5	2,4	5 all	1/2
FeSO ₄	3/4	5	5,9	5 all	2
					2/3

Πίνακας 34 : Ιδιότητες αντοχών μάλλινων δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΒΑΜΒΑΚΙ-ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ-ΧΡΩΜΑ

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	K/S ₄₀₀	dL	da	db	Dc	Dh	De	Οπτική Περιγραφή Χρώματος
Μάρτυρας	1,1 500nm 1,2	62,2	14,7	6,4	16,0	23,5	-	-
Στυπτηρία	2,3	-3,4	3,0	12,9	10,2	8,5	13,7	Σκουρότερο Φωτεινότερο
SnCl ₂	3,2	-1,1	4,2	16,7	13,8	10,3	17,3	Σκουρότερο Φωτεινότερο
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2,6	-1,4	4,7	14,6	12,6	8,8	15,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο
K ₂ Cr ₂ O ₇	2,1	-2,5	-5,2	6,1	-0,3	8,1	8,4	Σκουρότερο Μουντότερο
CuSO ₄	4,0	-13,7	-2,6	7,0	2,0	7,2	15,6	Σκουρότερο Φωτεινότερο
ZnCl ₂	3,9	-13,5	0,1	8,9	5,2	7,2	16,2	Σκουρότερο Φωτεινότερο
FeCl ₃	7,9	-20,3	-8,1	6,5	-1,6	10,2	22,8	Σκουρότερο Μουντότερο
FeSO ₄	3,8	-14,2	-10,2	2,1	-6,4	8,3	17,6	Σκουρότερο Μουντότερο
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	3,0	-5,4	-6,6	9,0	1,4	11,1	12,4	Σκουρότερο Φωτεινότερο

Πίνακας 35 : Χρωματομετρικά αποτελέσματα K/S, CIELAB, CIELCH και ολική χρωματική διαφορά De (προτύπου-βαμμένων δειγμάτων μετά από πρόστυψη) και De' (βαμμένου δειγματος-βαμμένου δειγματος μετά από πλύσιμο) των βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΠΡΟΣΤΥΜΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ			ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
		CC	De'	CS	ΞΤ	ΥΤ
Μάρτυρας	1/2	5	2,9	5 all	4/5	4/5
Στυπτηρία	2	4	13,9	5 all	3/4	3/4
SnCl ₂	2	4	15,2	5 all	2/3	3
Στυπτηρία:SnCl ₂ (4:1)	2	4/5	11,1	5 all	3	3/4
K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	2,6	5 all	4/5	4/5
CuSO ₄	3/4	4/5	10,6	5 all	3/4	3/4
ZnCl ₂	2/3	4	16,8	n:4/5 c:4/5	3/4	3
FeCl ₃	4	5	6,0	5 all	2/3	3/4
FeSO ₄	3/4	4/5	7,0	5 all	4	3/4
1)Στυπτηρία 2)K ₂ Cr ₂ O ₇	2/3	5	3,0	5 all	4/5	4/5

Πίνακας 36 : Ιδιότητες αντοχών βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο με και χωρίς πρόστυψη

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ Κλίμακα Γκρι	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ Κλίμακα Γκρι	
	CC Κλίμακα Γκρι &De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ Στυπτηρία CuSO ₄	'Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	'Όλα εκτός ZnCl ₂	FeCl ₃ FeSO ₄ CuSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 37: Προστύμματα με την καλύτερη συμπεριφορά στις ιδιότητες αντοχών των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων βαμμένων με σανταλόξυλο

Αντοχή στο Πλύσιμο

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το σανταλόξυλο ως χρωστική είναι αρκετά σταθερό στο πλύσιμο, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, σχεδόν συμπίπτουν με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'.

Κλίμακα Γκρι: Στα μάλλινα υφάσματα η παρουσία των προστυμάτων δεν επηρεάζει την άριστη αντοχή στο πλύσιμο. Στα βαμβακερά υφάσματα η παρουσία των προστυμάτων άλλοτε δεν επηρεάζει και άλλοτε ελαττώνει την αντοχή στο πλύσιμο. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης σε κανένα από τα δείγματα.

De' (χρωματική διαφορά): Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Αντοχή στο Φως

Τόσο για τα μάλλινα όσο και για τα βαμβακερά υφάσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: το σανταλόξυλο ως χρωστική δεν είναι αρκετά σταθερή στην ακτινοβολία ορατού φωτός, επιδεικνύει δε σαφώς μεγαλύτερη αντοχή στα μάλλινα υφάσματα.

Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων είτε βελτιώνει είτε δεν επηρεάζει την αντοχή στο φως.

Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων βελτιώνει την αντοχή στο φως.

Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή απόχρωσης, πέρα από το ξεθώριασμα, σε κανένα από τα δείγματα.

Αντοχή στην Τριβή

Ξηρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην ξηρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην ξηρή τριβή.

Υγρή τριβή : Στα **μάλλινα** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων χειροτερεύει την αντοχή στην υγρή τριβή. Στα **βαμβακερά** υφάσματα η παρουσία των προστυμμάτων άλλοτε χειροτερεύει και άλλοτε δεν επηρεάζει την αντοχή στην υγρή τριβή.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα, μάλλινα και βαμβακερά, όπως συμπεριφέρονται στην ξηρή παρόμοια συμπεριφέρονται και στην υγρή τριβή.

Μέτρηση του Χρώματος

K/S: Παρατηρούμε ότι το K/S του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το K/S του βαμβακερού μάρτυρα. Το ίδιο συμβαίνει και για τα μάλλινα δείγματα που βάφτηκαν ύστερα από πρόστυψη σε σχέση με τα βαμβακερά.

Στα **μάλλινα** άλλα και στα **βαμβακερά** δείγματα παρατηρούμε ότι με την πρόστυψη έχουμε αύξηση των τιμών K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελούν τα μάλλινα δείγματα που έχουν υποστεί κατεργασία με Στυπτηρία και Στυπτηρία:SnCl₂(4:1), όπου παρατηρούμε ελάττωση της τιμής K/S σε σύγκριση με το μάρτυρα.

H (χροιά): Βασιζόμενοι στην οπτική παρατήρηση και δεεδομένου ότι οι τιμές H για τα δείγματα μάρτυρες μαλλιού και βαμβακιού ήταν 52,8 και 23,5 αντίστοιχα, οι χαμηλές τιμές του **dH** που παρουσιάζονται στους πίνακες 33 και 35, για μαλλί και βαμβάκι αντίστοιχα, δείχνουν ότι η χροιά των μάλλινων δειγμάτων είναι **πορτοκαλο-κόκκινη** ενώ των βαμβακερών δειγμάτων είναι **κόκκινη**.

Συμπεράσματα-Σανταλόξυλο

- Η **οπτική παρατήρηση** των βαμμένων μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων με **σανταλόξυλο**, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα καλύτερα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , ZnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$.
- Οι μεγαλύτερες τιμές **K/S** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , CuSO_4 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_e** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και FeSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες τιμές **D_h** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με FeCl_3 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές dL** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, SnCl_2 και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές dL** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 και CuSO_4 .
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές Dc** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, SnCl_2 , ZnCl_2 και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές Dc** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 , FeCl_3 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές da** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, SnCl_2 , ZnCl_2 και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές da** μετά από πρόστυψη με FeCl_3 , FeSO_4 , CuSO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Οι μεγαλύτερες **θετικές τιμές db** προκύπτουν μετά από πρόστυψη με SnCl_2 , Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ και Στυπτηρία, ενώ οι μεγαλύτερες **αρνητικές τιμές db** μετά από πρόστυψη με FeSO_4 , FeCl_3 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Συνδυάζοντας την επιθυμία για όμορφα κόκκινα χρώματα με σχετικά μέτριες ως καλές αντοχές με την προσπάθεια για όσο το δυνατόν αβλαβή για την υγεία και το περιβάλλον προστύμματα, προκύπτει ότι τα προστύμματα που πρέπει να επιλεχθούν για τη βαφή του μαλλιού και του βαμβακιού με **σανταλόξυλο** είναι : **Στυπτηρία, ZnCl_2 και Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** .
- Το μίγμα προστυμμάτων **Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$** προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο και έχει μεγαλύτερη τιμή K/S από τη Στυπτηρία στην περίπτωση του βαμβακιού.
- Τα μάλλινα δείγματα που κατεργάστηκαν με τα προστύμματα Στυπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$, ZnCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 και FeSO_4 πλησιάζουν την **κίτρινη απόχρωση** όπως προκύπτει από τις τιμές D_h που παρουσιάζουν.
- Το μάλλινο δείγμα που κατεργάστηκε με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ παρουσιάζει σχεδόν **πράσινη απόχρωση**.

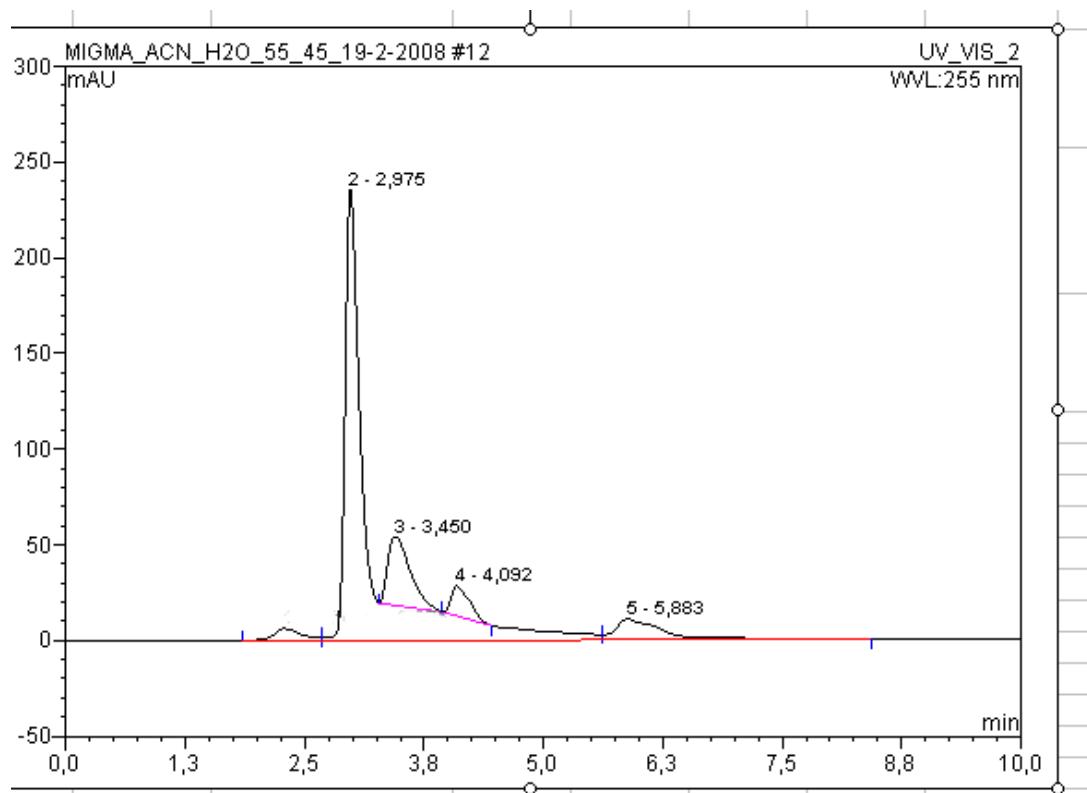
4

Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση Γνωστού και Αγνώστου Δείγματος με HPLC και micro-FTIR

4.1 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC)

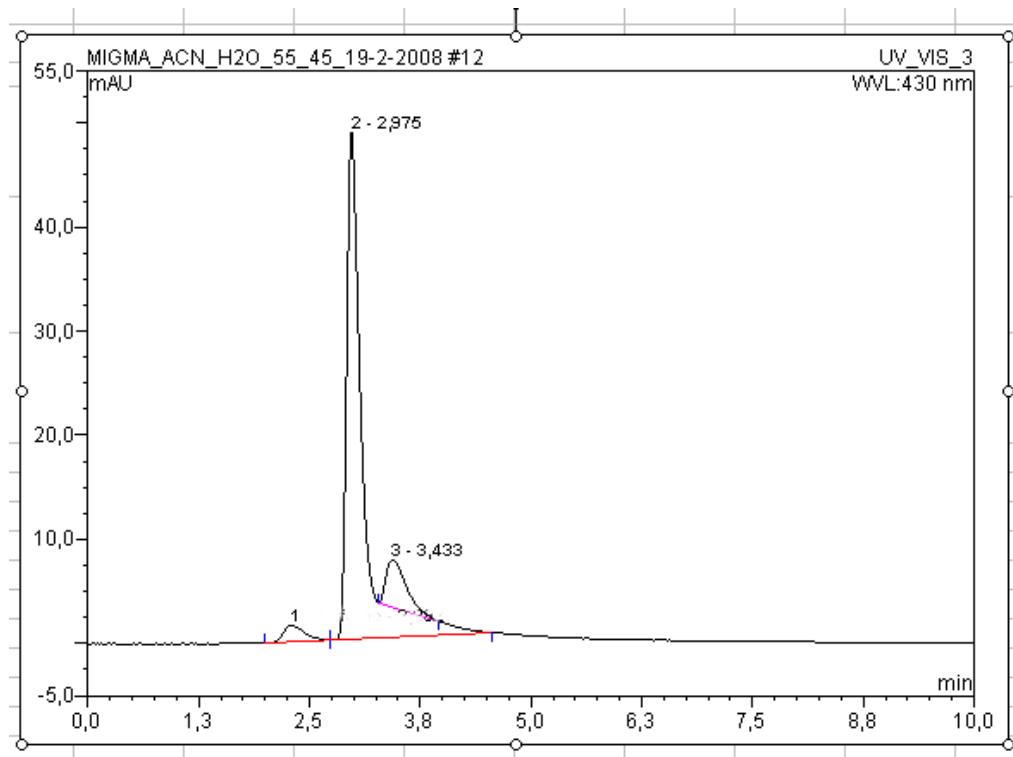
4.1.1 Βαθμονόμηση του Οργάνου

Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιείται με πρότυπα διαλύματα μιγμάτων αλιζαρίνης-πουρπουρίνης (1:1) συγκεντρώσεων 50 µg/ml, 25 µg/ml, 12,5 µg/ml, 6,25 µg/ml και 3,125 µg/ml. Από το χρωματογράφημα που λαμβάνεται για κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα καταγράφονται οι χρόνοι έκλουσης και τα εμβαδά που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή. Το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ανιχνευτή UV-Vis και τα χρωματογραφήματα λαμβάνονται στα 245 nm, 255 nm, 430 nm και 480 nm. Τα 255 nm θα χρησιμοποιηθούν για την βαθμονόμηση και την ταυτοποίηση. Παρακάτω δίνονται τα χρωματογραφήματα στα 255, 430 και 480 nm του πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 50 µg/ml.

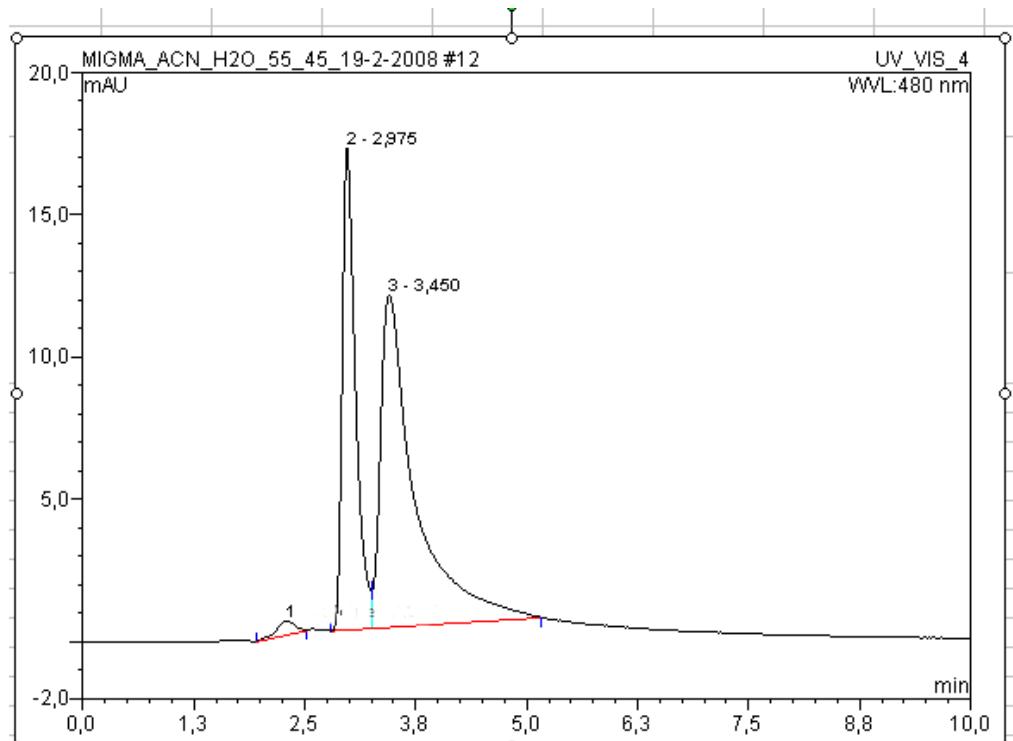


Εικόνα 15: Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 50 µg/ml από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm. Η κορυφή 3 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 4 στην πουρπουρίνη.

Τα χρωματογραφήματα στα 430 και 480nm λαμβάνονται για την επιβεβαίωση ότι στα 2,975 min αντιστοιχεί η αλιζαρίνη ενώ στα 3,450 min η πουρπουρίνη. Στα 430 nm απορροφά ισχυρά η αλιζαρίνη ενώ στα 480 nm η πουρπουρίνη.



Εικόνα 16: Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 50 μg/ml από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 430nm. Η κορυφή 2 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 3 στην πουρπουρίνη

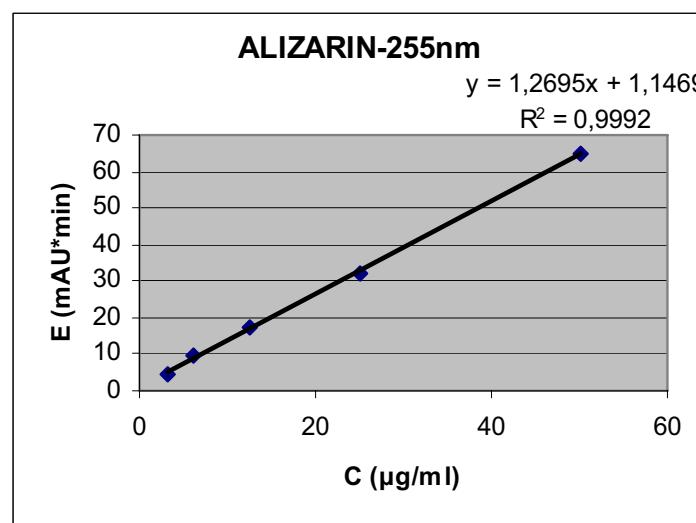


Εικόνα 17: Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 50 μg/ml από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 480nm. Η κορυφή 2 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 3 στην πουρπουρίνη

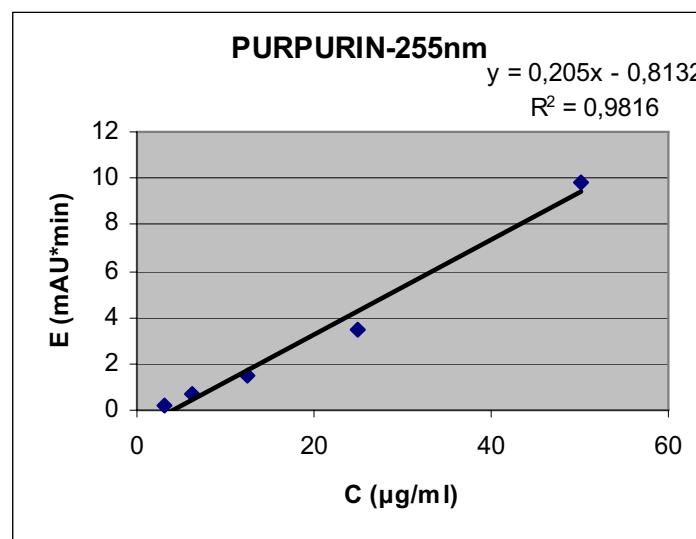
Από τα χρωματογραφήματα και των υπολοίπων συγκεντρώσεων προκύπτουν οι καμπύλες βαθμονόμησης για την αλιζαρίνη και την πουρπουρίνη στα 255nm

Συγκέντρωση C (μg/ml)	Εμβαδό mAU _{xmin}	
	Αλιζαρίνη	Πουρπουρίνη
3,125	4,6638	0,2346
6,25	9,7076	0,7087
12,5	17,5044	1,5141
25	31,9025	3,4793
50	64,9436	9,8556

Πίνακας 38: Πίνακας βαθμονόμησης στα 255nm.



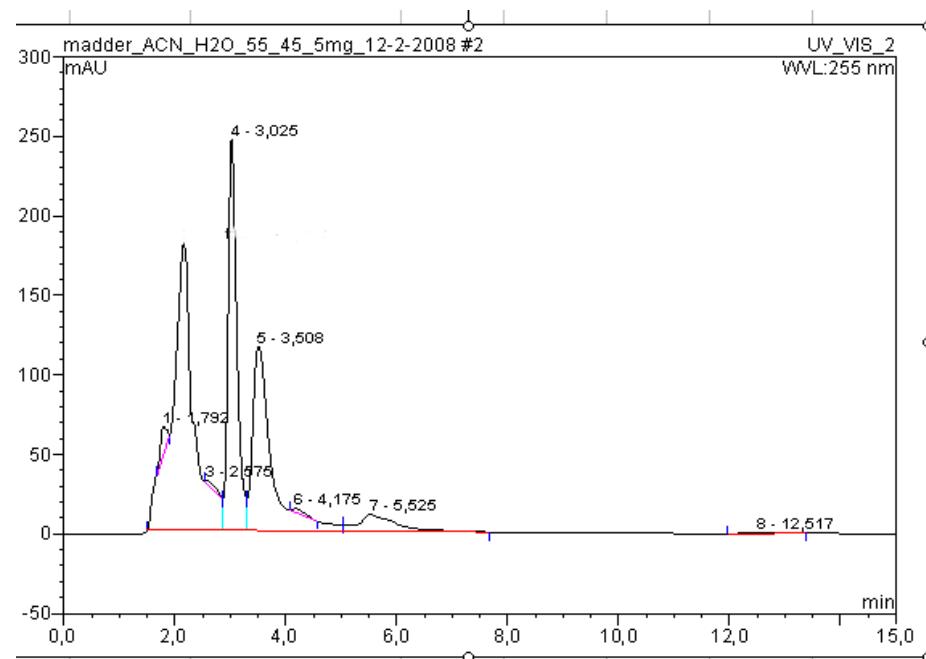
Εικόνα 18: Καμπύλη βαθμονόμησης αλιζαρίνης από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm.



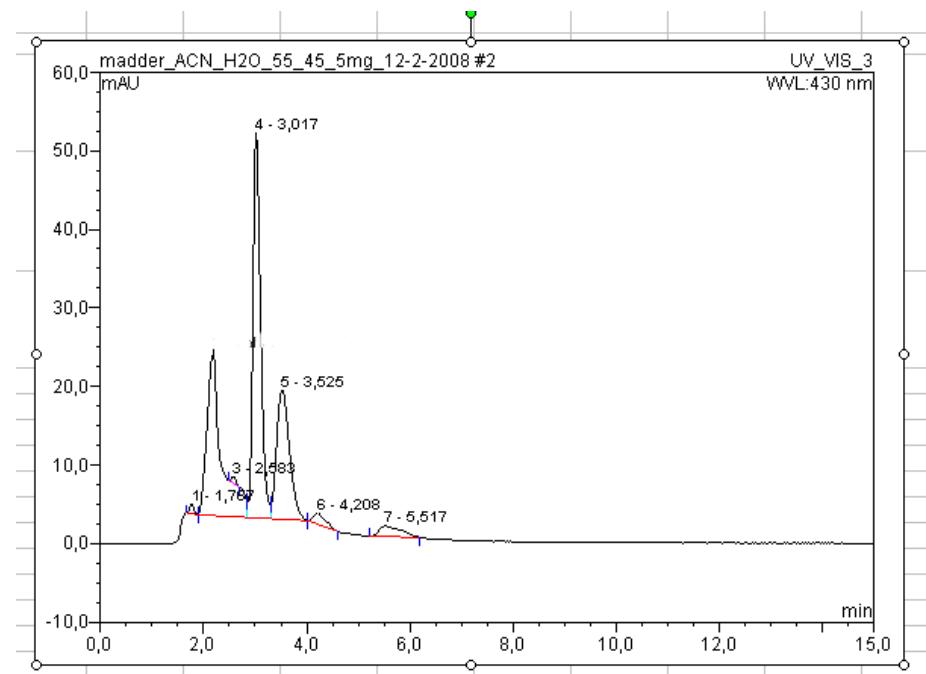
Εικόνα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης πουρπουρίνης από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm.

4.1.2 HPLC- Ριζάρι

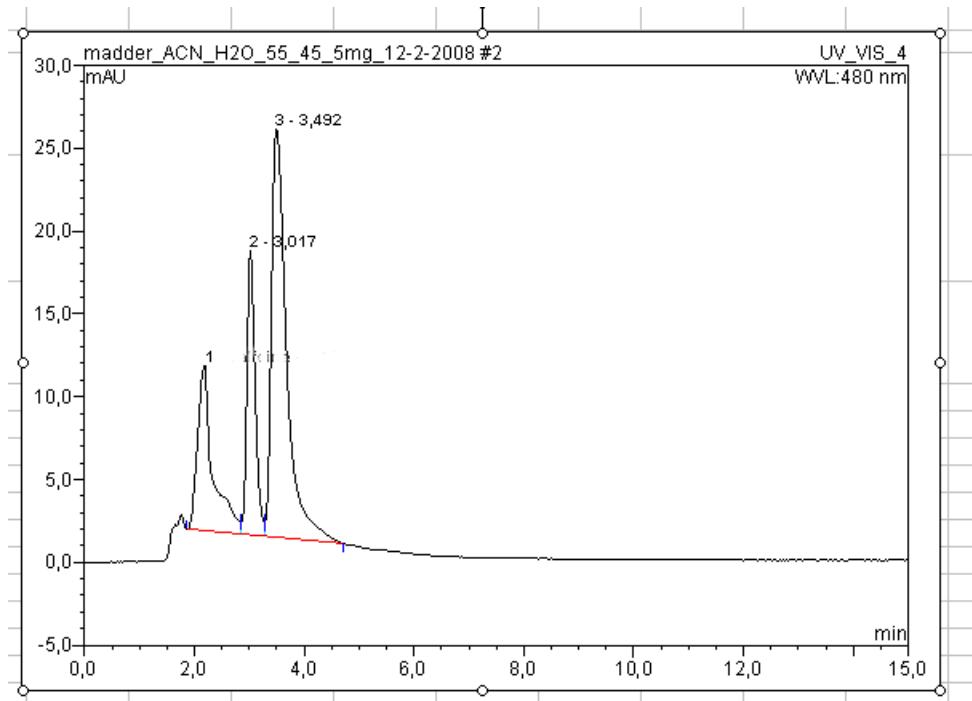
Λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα στα 255, 430 και 480 nm από το φυτικό υλικό το οποίο κατεργάζεται με τη διαδικασία που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος 2.3.10 (σελ.82). Τελική διαλυτοποίηση με MeOH:H₂O (2:1), 1500µL.



Εικόνα 20: Χρωματογράφημα φυτικού υλικού ριζαρίου από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm. Η κορυφή 4 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 5 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 21: Χρωματογράφημα φυτικού υλικού ριζαρίου από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 430nm. Η κορυφή 4 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 5 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 22: Χρωματογράφημα φυτικού υλικού ριζαρίου από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 480nm. Η κορυφή 2 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 3 στην πουρπουρίνη.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της **αλιζαρίνης** προκύπτει η εξίσωση της καμπύλης $y=1,2695x+1,1469$, όπου y είναι εμβαδόν και x η συγκέντρωση. Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 20 το εμβαδό της κορυφής της αλιζαρίνης είναι $y=45,578$. Λύνοντας ως προς x προκύπτει ότι η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο φυτικό υλικό ριζαρίου είναι $34,9989 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της **πουρπουρίνης** προκύπτει η εξίσωση της καμπύλης $y=0,205x-0,8132$, όπου y είναι εμβαδόν και x η συγκέντρωση. Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 20 το εμβαδό της κορυφής της πουρπουρίνης είναι $y=46,501$. Λύνοντας ως προς x προκύπτει ότι η συγκέντρωση της πουρπουρίνης στο φυτικό υλικό ριζαρίου είναι $230,8010 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

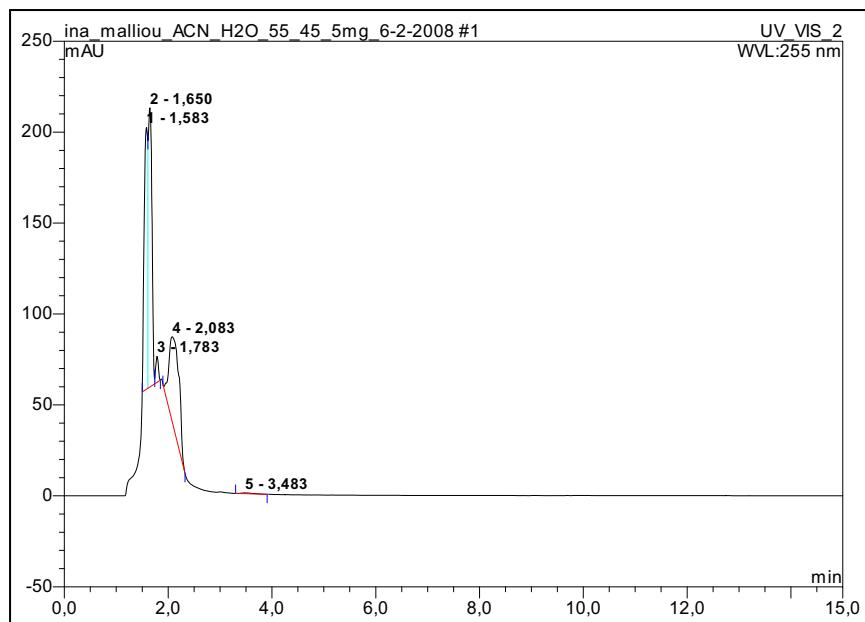
Η συγκέντρωση του φυτικού δείγματος είναι $3,333 \text{ mg/ml}$ ή $3,333 \cdot 10^3 \text{ ng/ml}$, δηλαδή σε 1 ml διαλύματος περιέχονται $3,333 \cdot 10^3 \text{ ng}$ δείγματος. Άρα στα 20 ml περιέχονται $66,66 \text{ } \mu\text{g}$ ή $0,06666 \text{ mg}$ δείγματος.

Η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο διάλυμα βρέθηκε $34,9989 \text{ } \mu\text{g/ml}$, άρα στα 20 ml ή $0,02 \text{ ml}$ ή στα $0,06666 \text{ mg}$ δείγματος περιέχονται $0,69998 \text{ } \mu\text{g}$ αλιζαρίνης. Συνεπώς **σε 1 mg δείγματος** περιέχονται $0,69998 / 0,06666 = 10,50075 \text{ } \mu\text{g}$ αλιζαρίνης.

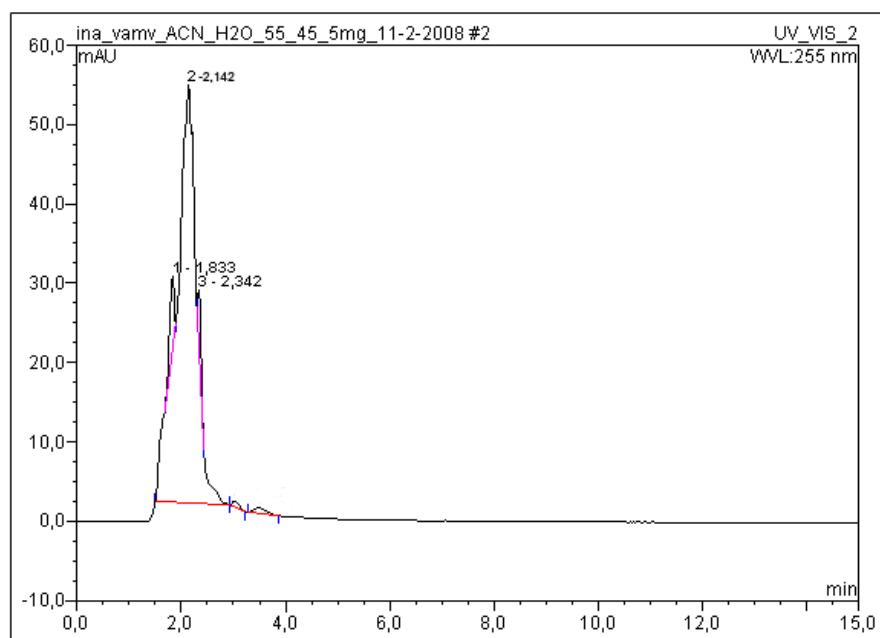
Με ανάλογους υπολογισμούς προκύπτει ότι σε 1 mg δείγματος περιέχονται $4,61602 / 0,06666 = 69,24722 \text{ } \mu\text{g}$ πουρπουρίνης.

4.1.3 HPLC- Βαμβακερό και Μάλλινο Ύφασμα Βαμμένο με Ριζάρι

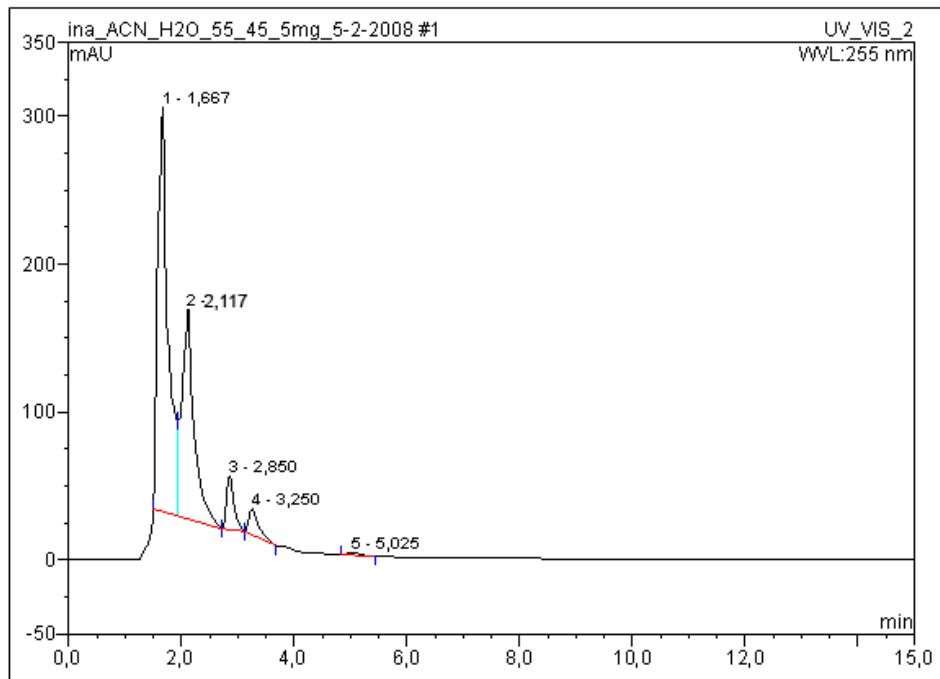
Λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα στα 255, 430 και 480 nm από τα απευθείας βαμμένα με ριζάρι βαμβακερά και μάλλινα υφάσματα αλλά και από αντίστοιχα που δεν βάφτηκαν, τα οποία κατεργάζονται με τη διαδικασία που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος 2.3.10 (σελ.82). Τελική διαλυτοποίηση με MeOH:H₂O (2:1), 500µL.



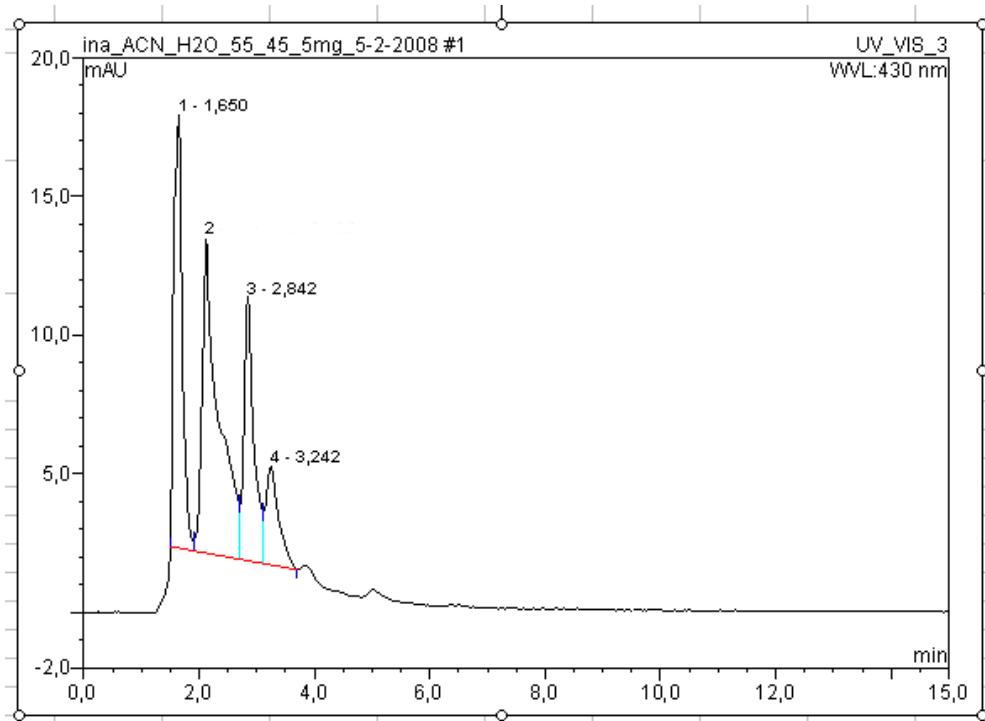
Εικόνα 23: Χρωματογράφημα áβαφου μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm.



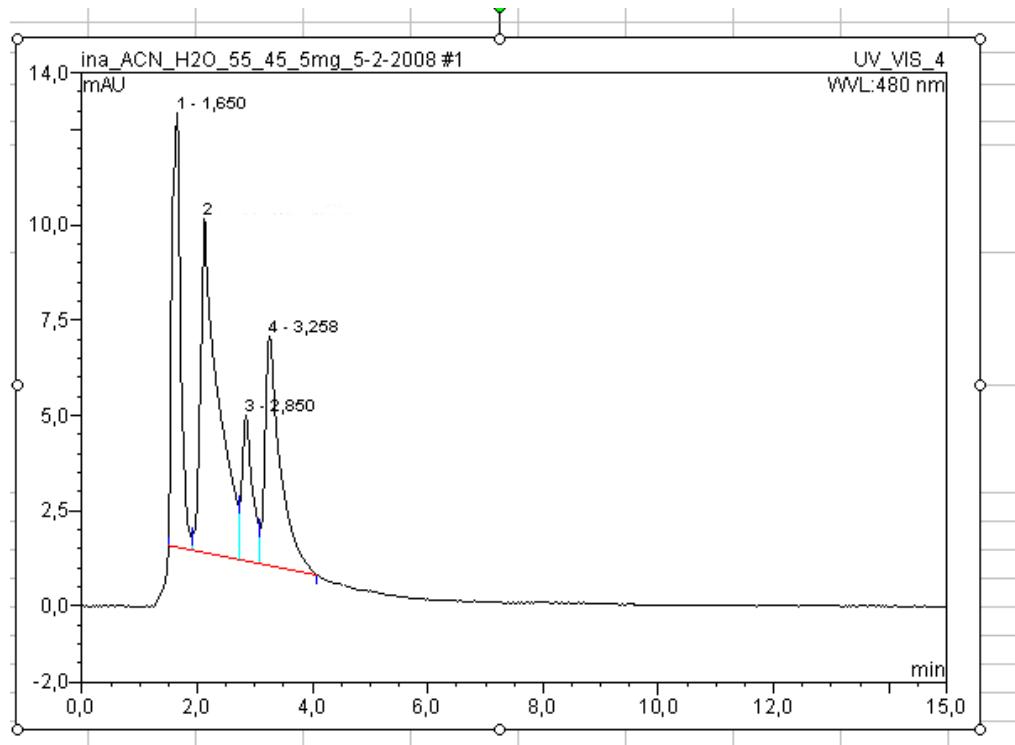
Εικόνα 24: Χρωματογράφημα áβαφου βαμβακερού υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm.



Εικόνα 25: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm. Η κορυφή 3 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 4 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 26: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 430nm. Η κορυφή 3 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 4 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 27: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 480nm. Η κορυφή 3 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 4 στην πουρπουρίνη.

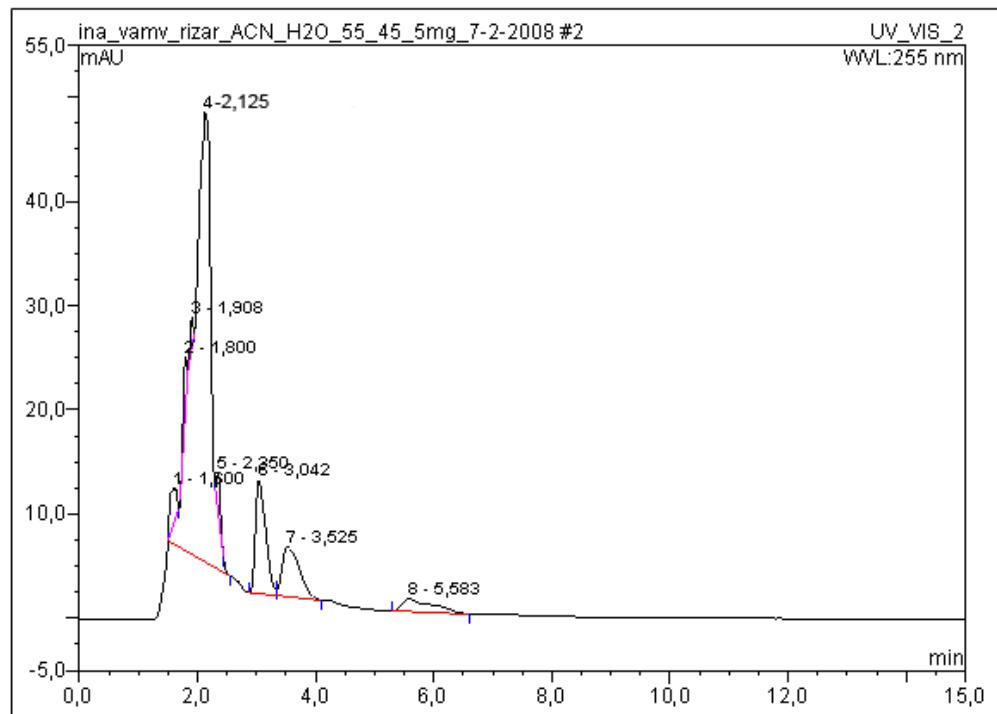
Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 25 το εμβαδό της κορυφής της αλιζαρίνης είναι $y=5,505$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=1,2695x+1,1469$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο μάλλινο βαμμένο με ριζάρι ύφασμα είναι 3,43293 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 25 το εμβαδό της κορυφής της πουρπουρίνης είναι $y=3,543$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=0,205x-0,8132$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της πουρπουρίνης στο μάλλινο βαμμένο με ριζάρι ύφασμα είναι 21,24976 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

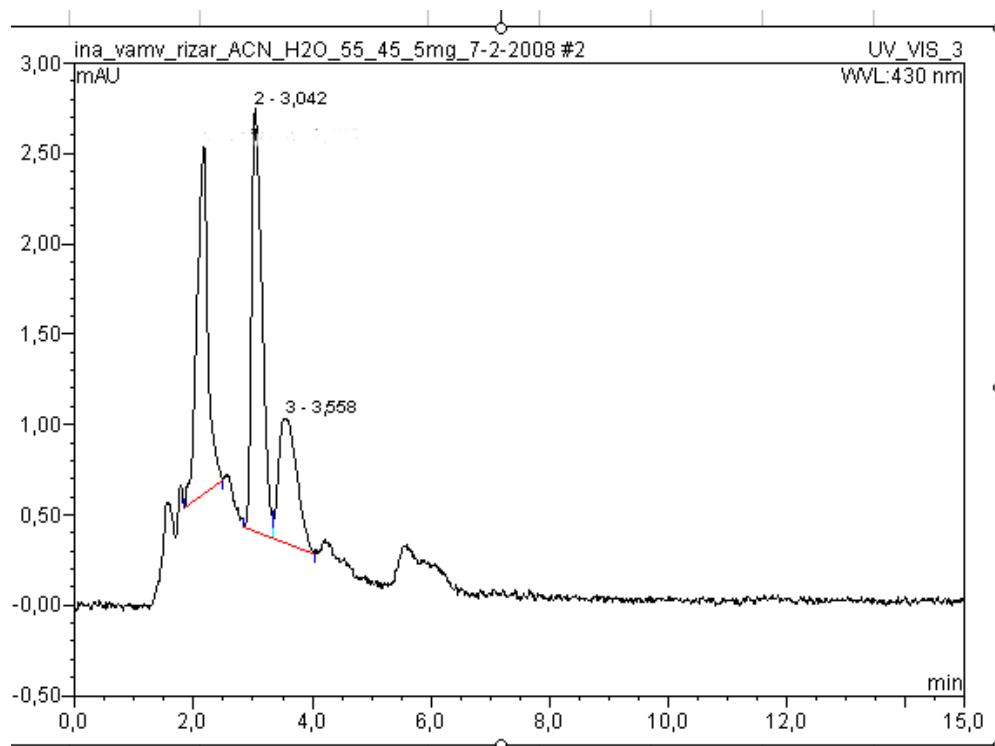
Η συγκέντρωση του μάλλινου δείγματος είναι 10 mg/ml ή $10^4 \text{ ng}/\text{ml}$, δηλαδή σε 1 μl διαλύματος περιέχονται 10^4 ng δείγματος. Άρα στα 20 μl περιέχονται 200 μg ή 0,2 mg δείγματος.

Η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο διάλυμα βρέθηκε 3,43293 $\mu\text{g}/\text{ml}$, άρα στα 20 μl ή 0,02 ml ή στα 0,2 mg δείγματος περιέχονται 0,06866 μg αλιζαρίνης. Συνεπώς **σε 1 mg δείγματος περιέχονται $0,06866/0,2=0,34329 \mu\text{g αλιζαρίνης}$** .

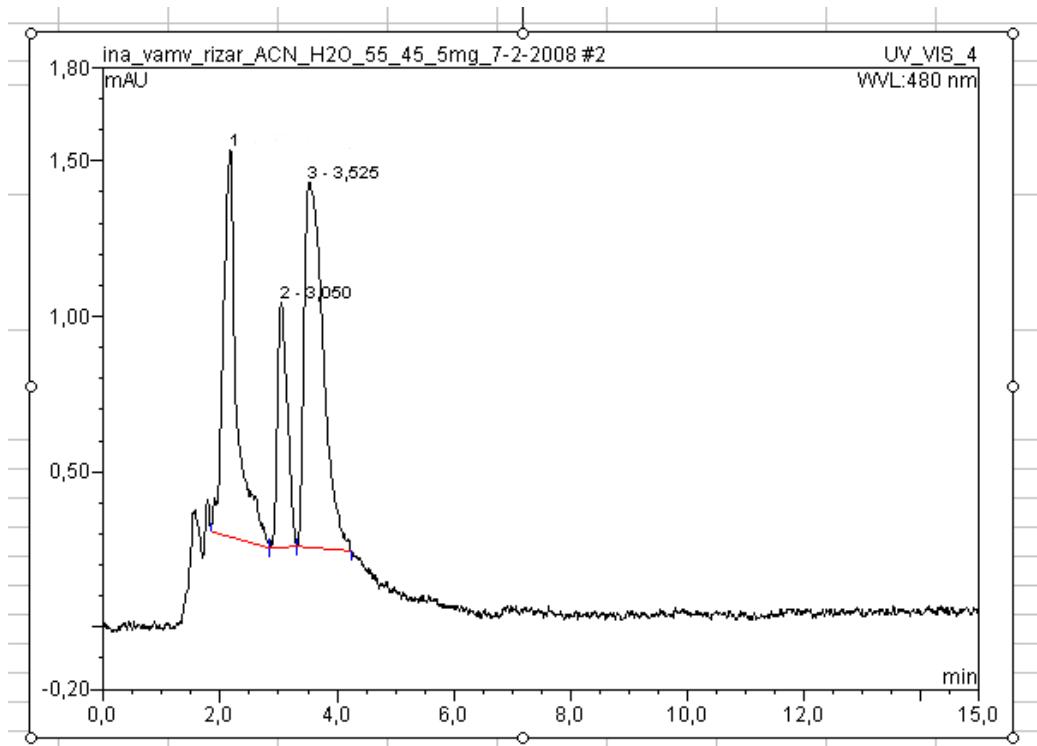
Με ανάλογους υπολογισμούς προκύπτει ότι σε 1 mg δείγματος περιέχονται 0,42499/0,2=2,12495 $\mu\text{g πουρπουρίνης}$.



Εικόνα 28: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι βαμβακερού υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm. Η κορυφή 6 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 7 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 29: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 430nm. Η κορυφή 2 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 3 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 30: Χρωματογράφημα βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 480nm. Η κορυφή 2 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 3 στην πουρπουρίνη.

Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 28 το εμβαδό της κορυφής της αλιζαρίνης είναι $y=2,179$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=1,2695x+1,1469$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο βαμβακερό βαμμένο με ριζάρι ύφασμα είναι $0,81300 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 28 το εμβαδό της κορυφής της πουρπουρίνης είναι $y=1,635$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=0,205x-0,8132$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της πουρπουρίνης στο βαμβακερό βαμμένο με ριζάρι ύφασμα είναι $11,94244 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

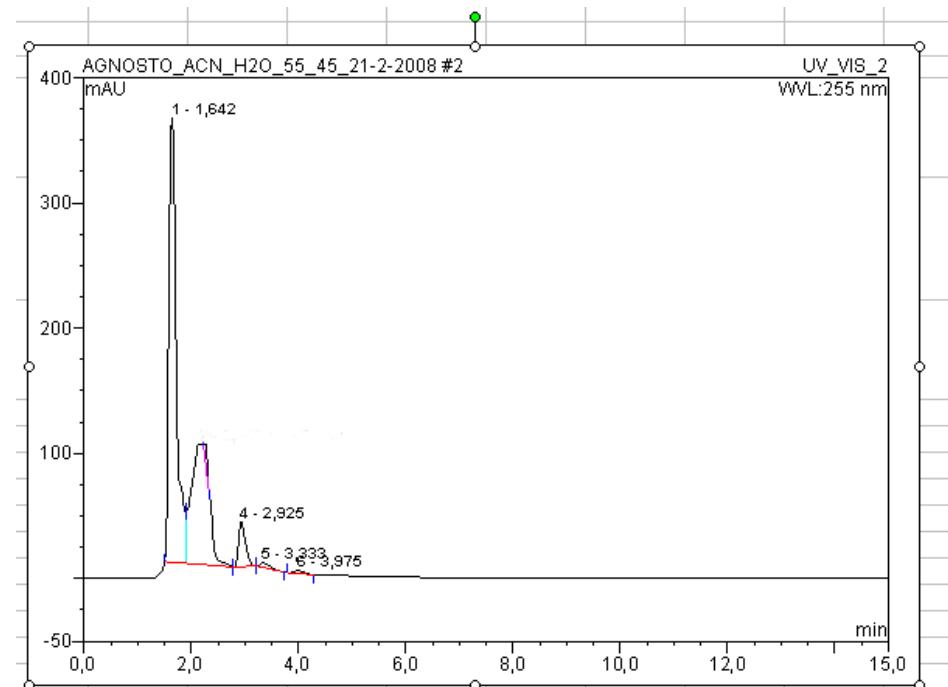
Η συγκέντρωση του βαμβακερού δείγματος είναι $10 \text{ mg/ml} \text{ ή } 10 \cdot 10^3 \text{ ng/ml}$, δηλαδή σε 1 ml διαλύματος περιέχονται $10 \cdot 10^3 \text{ ng}$ δείγματος. Άρα στα 20 ml περιέχονται $200 \text{ } \mu\text{g} \text{ ή } 0,2 \text{ mg}$ δείγματος.

Η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο διάλυμα βρέθηκε $0,81300 \text{ } \mu\text{g/ml}$, άρα στα 20 ml ή $0,02 \text{ ml}$ ή στα $0,2 \text{ mg}$ δείγματος περιέχονται $0,01626 \text{ } \mu\text{g}$ αλιζαρίνης. Συνεπώς **σε 1 mg δείγματος περιέχονται $0,01626/0,2=0,0813 \text{ } \mu\text{g αλιζαρίνης}$** .

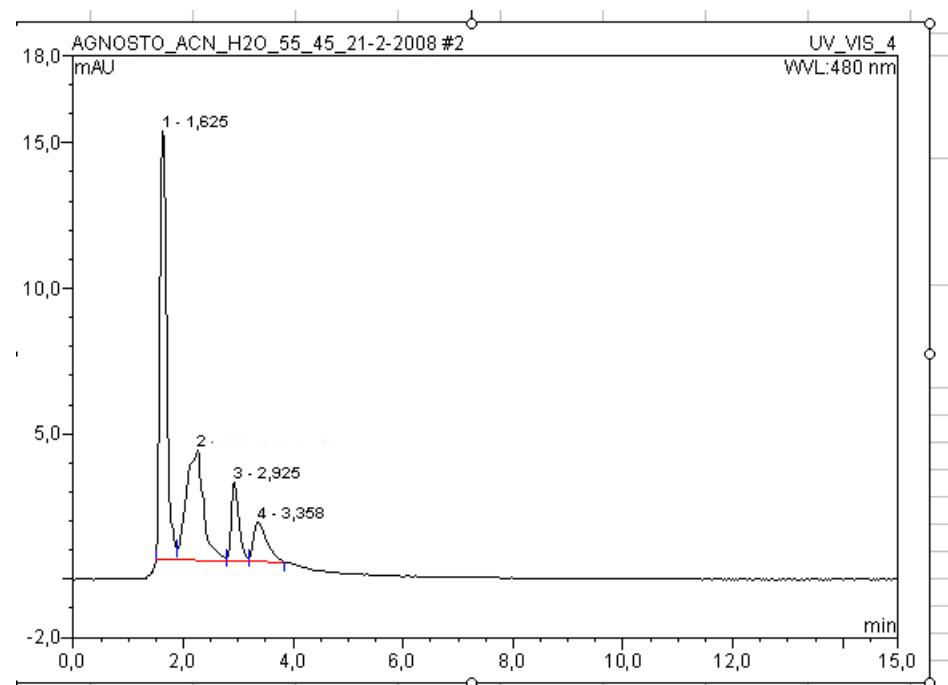
Με ανάλογους υπολογισμούς προκύπτει ότι σε 1 mg δείγματος περιέχονται $0,23885/0,2=1,19424 \text{ } \mu\text{g πουρπουρίνης}$.

4.1.4 HPLC- Αγνωστο Δείγμα

Λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα στα 255 και 480 nm από το άγνωστο δείγμα, το οποίο κατεργάζεται με τη διαδικασία που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος 2.3.10 (σελ.82). Τελική διαλυτοποίηση με MeOH:H₂O (2:1), 500μL.



Εικόνα 31: Χρωματογράφημα άγνωστου δείγματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 255nm. Η κορυφή 4 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 5 στην πουρπουρίνη.



Εικόνα 32: Χρωματογράφημα άγνωστου δείγματος από τον ανιχνευτή UV-Vis στα 480nm. Η κορυφή 3 αντιστοιχεί στην αλιζαρίνη και η 4 στην πουρπουρίνη.

Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 31 το εμβαδό της κορυφής της αλιζαρίνης είναι $y=5,363$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=1,2695x+1,1469$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο άγνωστο ύφασμα είναι $3,32107 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Στο χρωματογράφημα στην εικόνα 31 το εμβαδό της κορυφής της πουρπουρίνης είναι $y=0,792$. Λύνοντας ως προς x στην εξίσωση $y=0,205x-0,8132$ προκύπτει ότι η συγκέντρωση της πουρπουρίνης στο άγνωστο ύφασμα είναι $7,83024 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

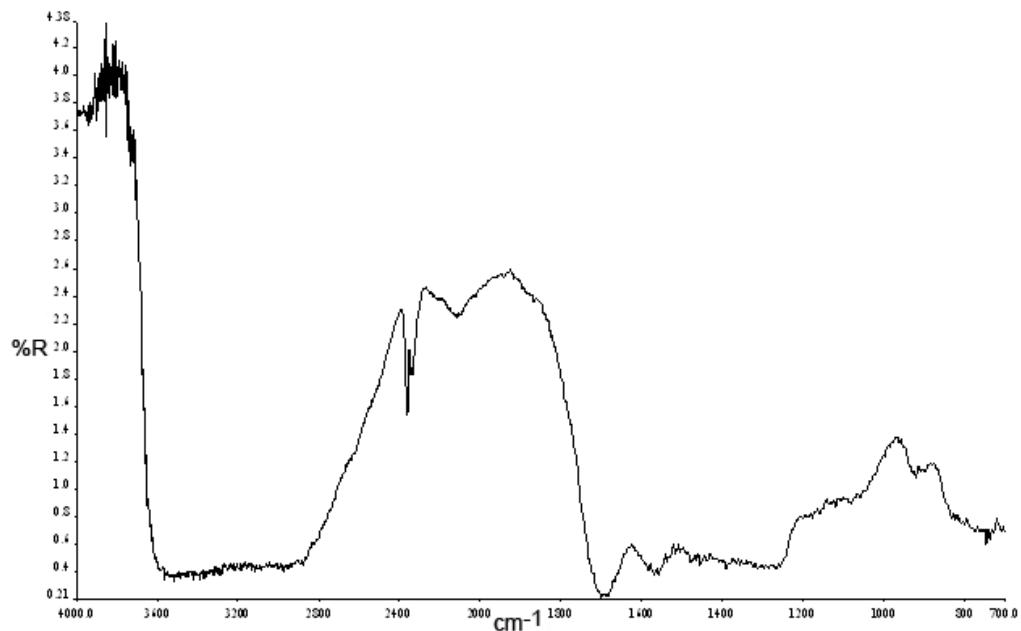
Η συγκέντρωση του άγνωστου δείγματος είναι 10 mg/ml ή $10 \cdot 10^3 \text{ ng/ml}$, δηλαδή σε 1 ml διαλύματος περιέχονται $10 \cdot 10^3 \text{ ng}$ δείγματος. Άρα στα 20 ml περιέχονται 200 mg ή $0,2 \text{ mg}$ δείγματος.

Η συγκέντρωση της αλιζαρίνης στο διάλυμα βρέθηκε $3,32107 \text{ } \mu\text{g/ml}$, άρα στα 20 ml ή $0,02 \text{ ml}$ ή στα $0,2 \text{ mg}$ δείγματος περιέχονται $0,06642 \text{ mg}$ αλιζαρίνης. Συνεπώς **σε 1 mg δείγματος περιέχονται $0,06642/0,2=0,33211 \text{ } \mu\text{g αλιζαρίνης}$** .

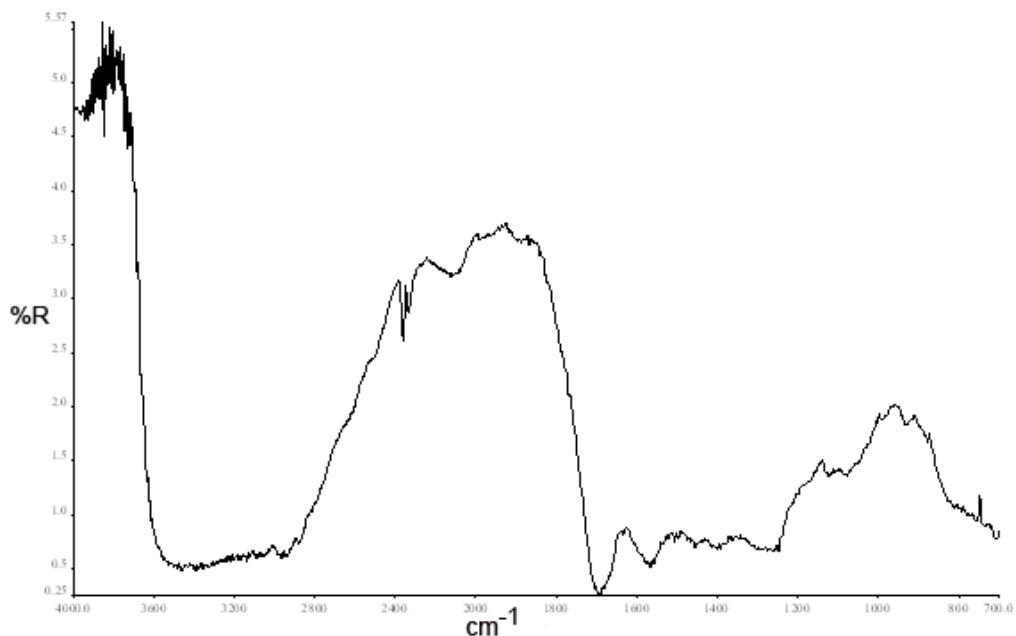
Με ανάλογους υπολογισμούς προκύπτει ότι σε 1 mg δείγματος περιέχονται $0,15660/0,2=0,78302 \text{ } \mu\text{g πουρπουρίνης}$.

4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ micro-FTIR

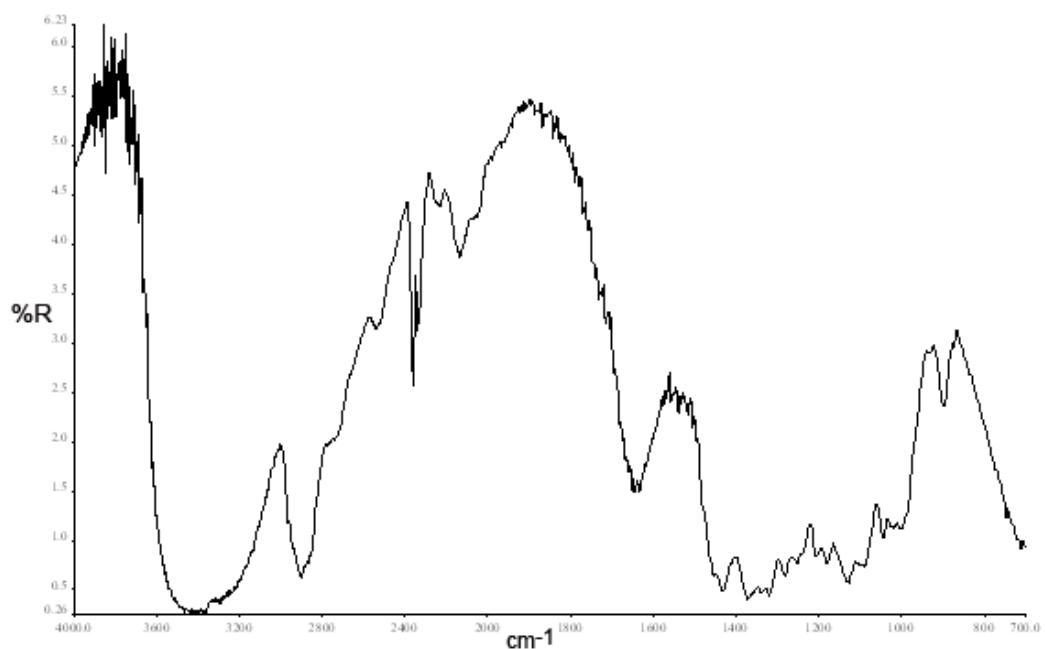
Ελήφθησαν τα φάσματα ανάκλασης του γνωστού βαμμένου με ριζάρι μάλλινου και βαμβακερού υφάσματος καθώς και του αγνώστου δείγματος σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος 2.3.11 (σελ. 83).



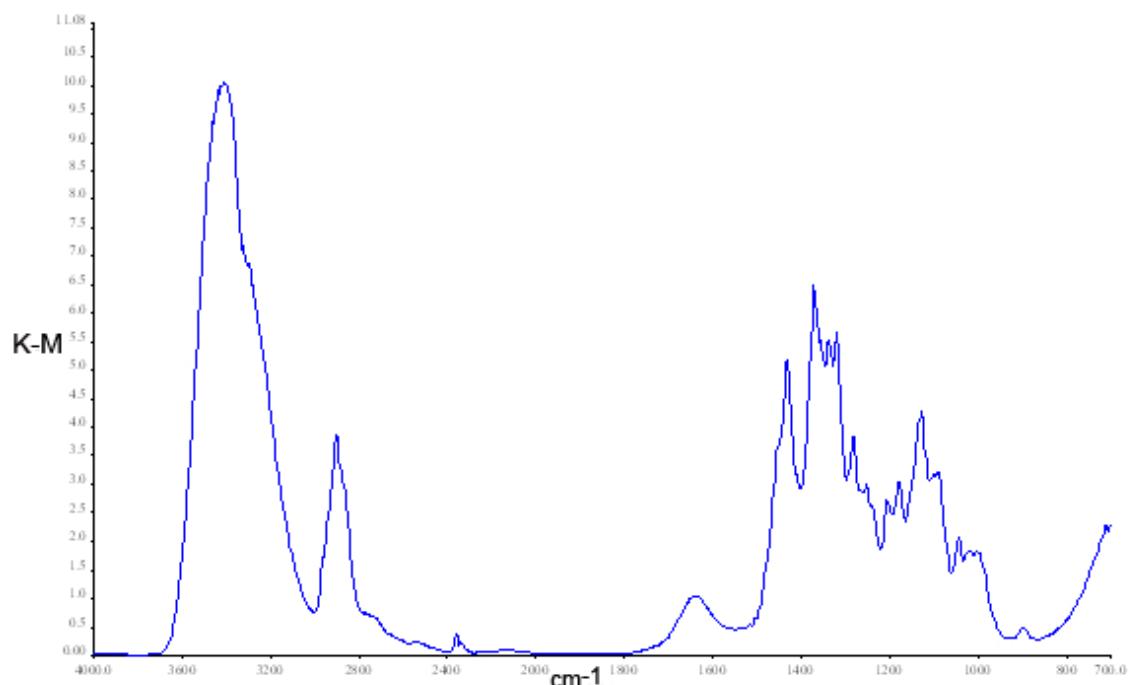
Εικόνα 33: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR του αγνώστου δείγματος



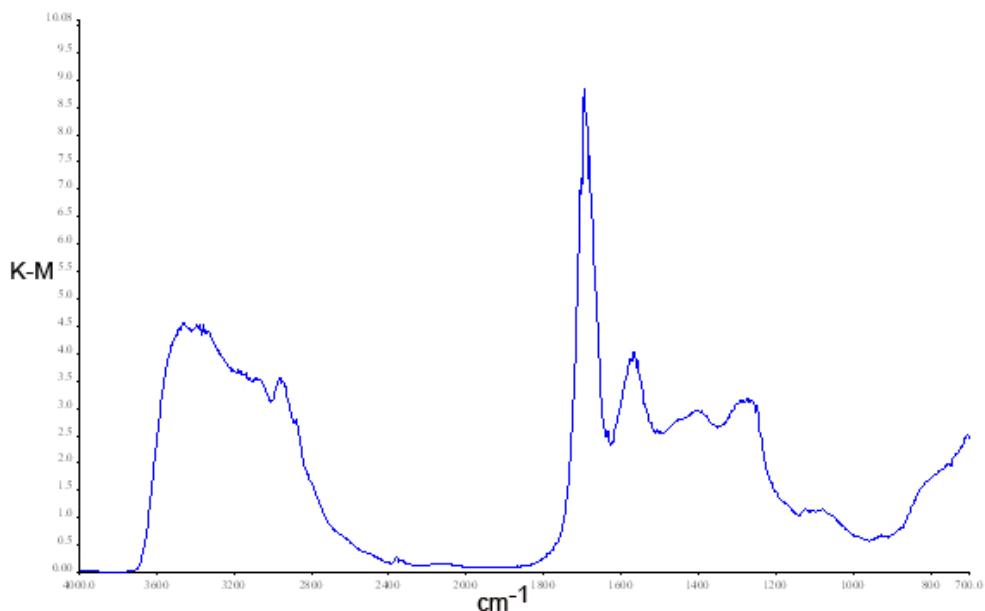
Εικόνα 34: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR του γνωστού βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος



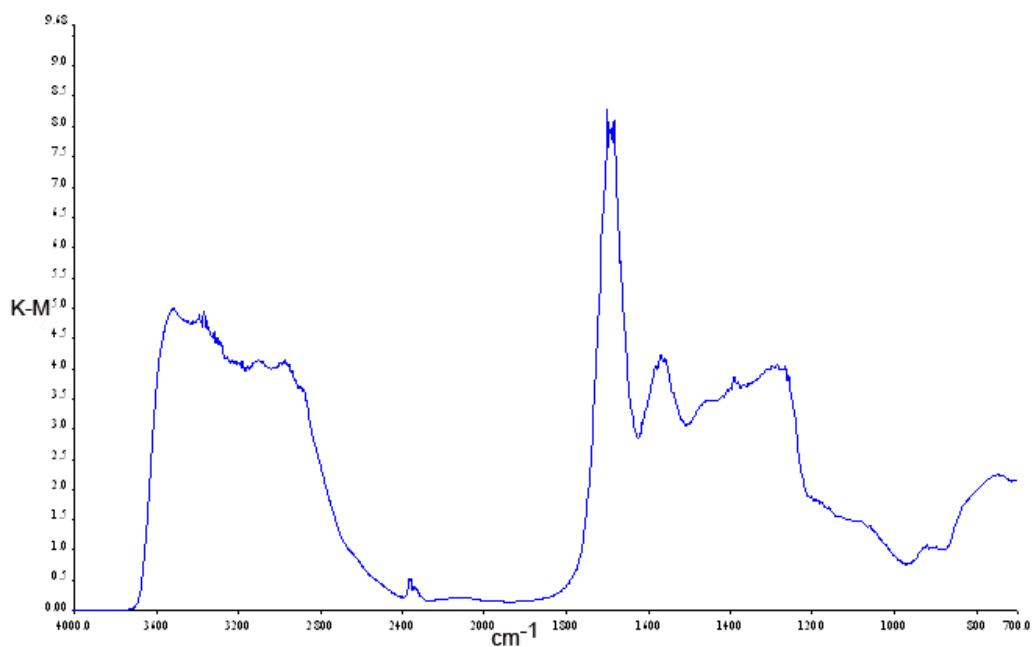
Εικόνα 35: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR του γνωστού βαμμένου με ριζάρι βαμβακερού υφάσματος



Εικόνα 36: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR σε μονάδες Kubelka-Munk του γνωστού βαμμένου με ριζάρι βαμβακερού υφάσματος



Εικόνα 37: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR σε μονάδες Kubelka-Munk του γνωστού βαμμένου με ριζάρι μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 38: Φάσμα ανάκλασης μ-FTIR σε μονάδες Kubelka-Munk του άγνωστου δείγματος

Από τα φάσματα ανάκλασης, τόσο των εικόνων 33 και 34 όσο και των εικόνων 37 και 38, είναι φανερή η ταύτιση του άγνωστου υφασμάτινου δείγματος με το γνωστό βαμμένο με ριζάρι μάλλινο ύφασμα.

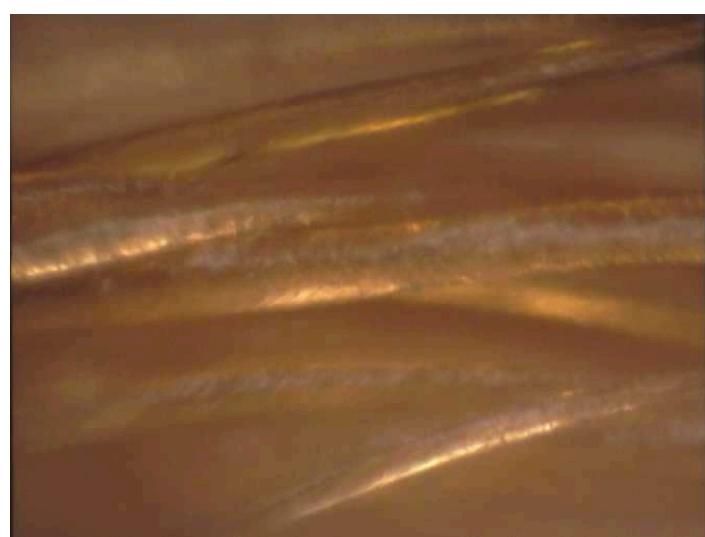
Ακολουθούν φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω του φασματοφωτομέτρου micro-FTIR. Οι φωτογραφίες αντιστοιχούν στις περιοχές στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι σαρώσεις για τη λήψη των φασμάτων.



Εικόνα 39: Μάλλινο και βαμμένο με ριζάρι μάλλινο γνωστό ύφασμα



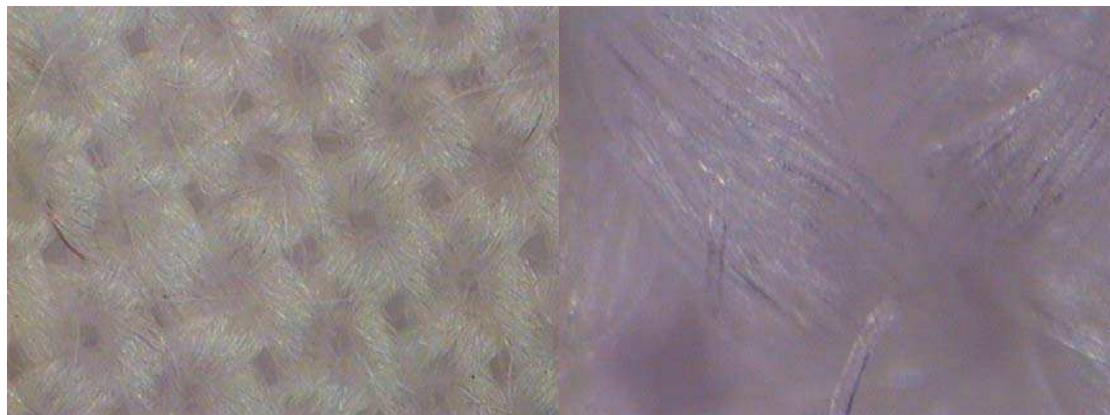
Εικόνα 39: Βαμβακερό και βαμμένο με ριζάρι βαμβακερό γνωστό ύφασμα



Εικόνα 40: Άγνωστο δείγμα

4.3 ΟΠΤΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ

Ακολουθούν φωτογραφίες που ελήφθησαν με το οπτικό στερεοσκόπιο LEICA MZ 125, το οποίο συνδέεται με τη φωτεινή πηγή LEICA CLS 100. Οι φωτογραφίες λήφθηκαν σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 41: Φωτογραφίες με οπτικό στερεοσκόπιο μάλλινου υφάσματος, x25 και x100



**Εικόνα 42: Φωτογραφίες με οπτικό στερεοσκόπιο μάλλινου βαμμένου με ριζάρι υφάσματος,
x 25 και x100**



Εικόνα 43: Φωτογραφίες με οπτικό στερεοσκόπιο βαμβακερού υφάσματος, x 25 και x100



Εικόνα 44: Φωτογραφίες με οπτικό στερεοσκόπιο βαμβακερού βαμμένου με ριζάρι υφάσματος, x 25 και x100



Εικόνα 45: Φωτογραφίες με οπτικό στερεοσκόπιο του άγνωστου δείγματος, x 25 και x100

4.4 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΑΓΝΩΣΤΟΥ ΥΦΑΣΜΑΤΙΝΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το άγνωστο δείγμα λήφθηκε από χειροποίητη υφαντή κουβέρτα, φτιαγμένη με παραδοσιακό αργαλειό στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και αποτελεί ευγενική προσφορά της οικογένειας Νικολάου Α. Ταρλατζή. Η οικογένεια κατοικεί μόνιμα στο χωριό Σπήλαιο το οποίο βρίσκεται στο νομό Γρεβενών στη Δυτική Μακεδονία.



Εικόνα 46: Υφαντή χειροποίητη κουβέρτα βαμμένη με ριζάρι στις αρχές του 20^{ου} αιώνα

Το χωριό Σπήλαιο βρίσκεται 25 περίπου χιλιόμετρα δυτικά των Γρεβενών, στις βουνοπλαγιές της Πίνδου και αποτελεί σήμερα δημοτικό διαμέρισμα του Δήμου Θεοδώρου Ζιάκα. Είναι κτισμένο σε απότομη βραχώδη έκταση, που αποτελεί φυσική οχύρωση με θαυμάσια θέα. Σήμερα κατοικείται από 300 περίπου μόνιμους γηγενείς Δυτικομακεδόνες, που ασχολούνται κυρίως με τη γεωργία, κτηνοτροφία, δασοκομία και την οικοδομή.

Για την ιστορία και παράδοση του Σπηλαίου έχουν γράψει προσωπικότητες των γραμμάτων και των τεχνών. Ο διαπρεπής Δυτικομακεδόνας Αρχαιολόγος, Ανδρέας Κ. Βαβρίτσας αναφέρει μεταξύ των άλλων: "Κτισμένο σε υψόμετρο 1.200 μ. το Σπήλαιο, περιβάλλεται από απότομους βραχώδεις κρημνούς, πάνω στο δέλτα των παραπόταμων Βελονιά και Βενέτικου του Αλιάκμονα, με τεράστιο τείχος μόνο από τη δυτική πλευρά, καθώς και την Ακρόπολη, στο πιο ψηλό σημείο (1.475 μ. υψόμ.). Έτσι αποτέλεσε, από τα προϊστορικά ακόμη χρόνια, ένα απόρθητο φυσικό φρούριο, αλλά και στην εποχή του σιδήρου, τη γεωμετρική, την αρχαϊκή, την Ελληνιστική, τους Ρωμαϊκούς χρόνους, αλλά και σε όλη τη χριστιανική περίοδο και ως τις μέρες μας, ένα απόρθητο φρούριο, όπου συγκεντρώνονταν οι κάτοικοι από τα γειτονικά χωριά, για να προφυλαχθούν από τις βαρβαρικές επιδρομές, επί τρεις χιλιάδες σχεδόν χρόνια".

Στο Σπήλαιο, αλλά και γενικότερα στην περιοχή των Γρεβενών, όπως και σε άλλες περιοχές της Ελλάδας, η κατασκευή των παραδοσιακών υφαντών απασχολούσε τις μανάδες αμέσως μετά τη γέννηση των παιδιών τους. Η διαδικασία αυτή, μάλιστα, εντασσόταν στα πλαίσια της ετοιμασίας των προικών των παιδιών τους. Κάθε γυναίκα από πολύ μικρή ηλικία έπρεπε να μάθει, εκτός των άλλων, και την κατεργασία του μαλλιού. Ήταν υποχρεωμένη, επίσης, να μάθει να γνέθει, να υφαίνει, να πλέκει, να ράβει, να κεντάει και, γενικά, να γνωρίζει να δουλεύει την ακατέργαστη πρώτη ύλη. Όλη η ευθύνη για την επεξεργασία και παραγωγή των απαραίτητων για την κατασκευή των υφαντών υλικών ήταν δική τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η οικοτεχνία να αναπτυχθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε, ειδικότερα στον τομέα της γυναικείας χειροτεχνίας και του κεντήματος, να δημιουργηθούν πραγματικά αριστουργήματα τέχνης.

Η διαδικασία αυτή ακολουθούσε πιστά μια σειρά από διεργασίες που έπρεπε να λάβουν χώρα, ώστε να υπάρξει το πιθητό αποτέλεσμα. Πρώτη από αυτές ήταν η συλλογή του μαλλιού με το κούρεμα των αιγοπροβάτων. Ακολουθούσε το πλύσιμο (ανάλογα με τις ανάγκες), το βάψιμο και στέγνωμα του μαλλιού, η διαλογή του, το “γριαίσιμο” και το λανάρισμα, το γνέσιμο στη ρόκα και τέλος το στρίψιμο σε νήμα, μαζεμένο σε κουβάρια, μεταφερόταν στην “ανέμη”, για να δημιουργηθούν τα δυασίδια, από τα οποία δημιουργούνταν το στημόνι και τα υφάδια. Το υφάδι το μάζευαν μασούρια στο τσικρίκι, και εν συνεχείᾳ το περνούσαν στη σαΐτα έτοιμο για ύφανση στον αργαλειό, που δεν έλειπε από κανένα σπίτι. Συνήθως για μεγαλύτερη ευκολία το μαλλί βαφόταν αφού είχε γίνει νήμα. Τα υφάσματα που ύφαιναν στον αργαλειό τα πήγαιναν στα μαντάνια για να μπάσουν (σφίξουν) και να μαλακώσουν.



Εικόνα 47: Παραδοσιακός αργαλειός

Οι βασικές διαδικασίες βαφής των μάλλινων νημάτων περιλάμβαναν α) την προετοιμασία τους, που γίνεται σε δύο στάδια : 1) Πλύσιμο με ζεστό όχι καυτό νερό, 2) Προ-υποστυφή, δηλαδή την προετοιμασία για την υποδοχή και σταθεροποίηση του χρώματος στα νήματα, β) την κυρίως βαφή, γ) το τελικό πλύσιμο και δ) το στέγνωμα. Το μάλλινο νήμα πρέπει να διατηρείται βρεγμένο μέχρι να μπεί στο σκεύος βαφής, που ήταν συνήθως ένα καζάνι. Οι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας από κρύο σε ζεστό πρέπει να αποφεύγονται. Η ανάδευση πρέπει να γίνεται με ήπιες κινήσεις, χρησιμοποιώντας ένα ξύλο και από κάτω προς τα επάνω για την ομοιόμορφη κατανομή του χρώματος και του καταλύτη. Δεν μπορούμε να πετύχουμε το ίδιο χρώμα, σε επαναλαμβανόμενη βαφή ακόμη και με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Οι φυτικές βαφές είναι αυθεντικές και ο παρασκευαστής τους ο δημιουργός των δικών του χρωμάτων.

Η βαφή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τα σκεύη, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του νερού, τη συγκέντρωση του χρώματος, τον αριθμό των τσιλέδων (τυλιγμένο μαλλί), το είδος και την συγκέντρωση των καταλυτών (προστυμμάτων).

Η αξία των καταλυτών(προστυμμάτων) δεν περιορίζεται μόνο στη στερέωση του χρώματος, αλλά και στην κατάληξη και τη φωτεινότητα του χρώματος. Ο άσβεστος ασβέστης, ο ένυδρος χλωριούχος κασσίτερος ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το κερμέζι, η στύψη, το κιτρικό οξύ, η σόδα, η στάχτη από καθαρό ξύλο κοσκινισμένη κλπ. είναι μερικοί από τους καταλύτες.

"Χρυσοχέρα" λέει ο λαός μας τη γυναίκα που έχει αξιοσύνη στα χέρια και μεράκι στην ψυχή της. Αυτός ο μεταφορικός χαρακτηρισμός μπορεί σήμερα να γίνει κυριολεξία όχι μόνο για το σπίτι μα και για την εθνική μας οικονομία.[10]

Г
е
в
и
к
а

с
у
н
т
е
р
а
б
и
а
т
а

5

5.1 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

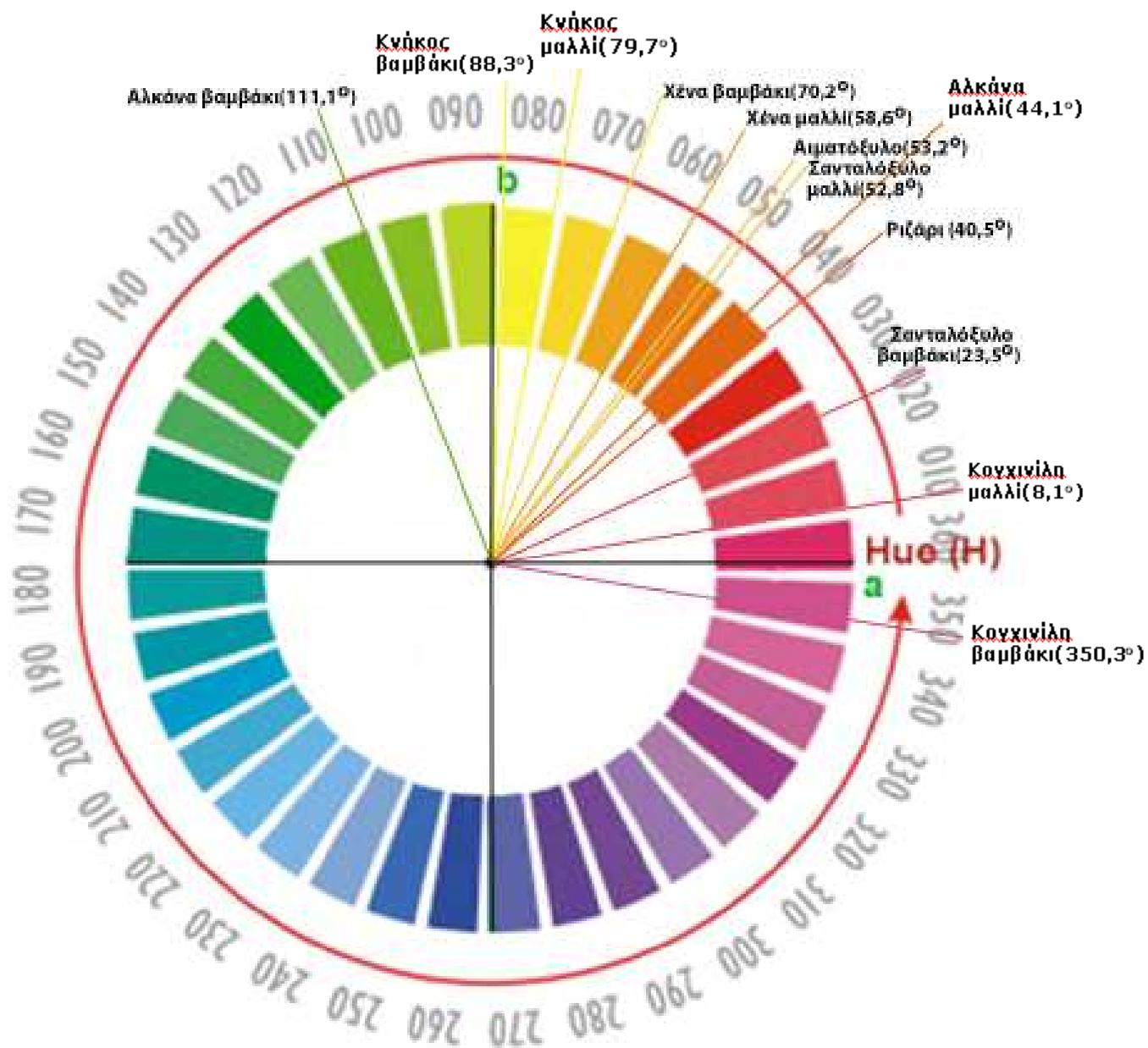
- ◆ Με βάση μόνο την **οπτική παρατήρηση** των μάλλινων και βαμβακερών δειγμάτων προκύπτει ότι τα καλύτερα κόκκινα χρώματα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 , Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1) και ZnCl_2 όταν σαν χρωστικές χρησιμοποιούνται το ριζάρι, η κογχινίλη, το αιματόξυλο και το σανταλόξυλο. Για το τελευταίο τα παραπάνω προστύμματα δίνουν κόκκινα μόνο στην περίπτωση του βαμβακιού. Για τα μάλλινα υφάσματα που βάφονται με σανταλόξυλο τα καλύτερα κόκκινα λαμβάνονται μετά από πρόστυψη με ZnCl_2 , FeCl_3 και FeSO_4 . Στην περίπτωση των βαμβακερών υφασμάτων που βάφονται με ριζάρι και αιματόξυλο, η διπλή πρόστυψη με 1)Στυπτηρία2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ δίνει επίσης κόκκινα χρώματα. Το ίδιο συμβαίνει και μετά από πρόστυψη με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στην περίπτωση των βαμβακερών υφασμάτων που βάφονται με αιματόξυλο.
- ◆ Παρακάτω, δίνονται οι τιμές K/S, H, C, L, a και b για τους μάλλινους και βαμβακερούς μάρτυρες που βάφτηκαν με ριζάρι, κογχινίλη, αλκάνα, αιματόξυλο, κνήκο, χένα και σανταλόξυλο (πίνακας 38) καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις τιμές αυτές.

	ΧΡΩΣΤΙΚΗ	K/S	H	C	L	a	b
ΜΑΛΛΙ	PIZAPI	11,2	39,5	32,9	37,4	25,4	20,9
	ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ	24,4	8,1	16,3	19,3	16,1	2,3
	ΑΛΚΑΝΑ	7,0	44,1	8,7	38,7	6,2	6,0
	ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ	7,7	53,2	37,0	41,9	22,2	29,7
	ΚΝΗΚΟΣ	17,3	79,7	49,4	58,4	8,9	48,6
	ΧΕΝΑ	16,1	58,6	28,4	37,2	14,8	24,3
	ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ	5,5	52,8	31,8	52,7	19,2	25,3
ΒΑΜΒΑΚΙ	PIZAPI	1,4	41,6	21,4	64,0	16,0	14,2
	ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ	0,8	350,3	11,9	65,5	11,8	-2,0
	ΑΛΚΑΝΑ	1,5	111,1	1,7	57,4	0,6	1,6
	ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ	2,2	53,2	27,5	53,8	16,5	22,0
	ΚΝΗΚΟΣ	1,9	88,3	24,0	73,8	0,7	24,0
	ΧΕΝΑ	2,1	70,2	14,3	61,4	4,8	13,4
	ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ	1,1	23,5	16,0	62,2	14,7	6,4

Πίνακας 38: Τιμές K/S, H, C, L, a και b για τους μάλλινους και βαμβακερούς μάρτυρες που βάφτηκαν με τις φυσικές χρωστικές

- Παρατηρούμε ότι για τις περισσότερες χρωστικές η τιμή **H** είναι μεγαλύτερη στο βαμβακερό μάρτυρα. Εξαίρεση αποτελεί το σανταλόξυλο του οποίου η τιμή **H** του μάλλινου μάρτυρα είναι μεγαλύτερη και το αιματόξυλο στο οποίο οι τιμές **H** είναι ίδιες και στον μάλλινο και στον βαμβακερό μάρτυρα.
- Οι τιμές **K/S** των βαμβακερών μαρτύρων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των μάλλινων για όλες τις φυσικές χρωστικές. Αυτό οφείλεται τόσο στα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων των χρωστικών όσο και στη διαφορετικότητα των υπόστρωμάτων. Σύμφωνα με το νόμο Kubelka-Munk $K/S = A \times C = (1-R)^2 / 2R$, όπου C =συγκέντρωση της χρωστικής, η τιμή **K/S** συνδέεται απευθείας με την ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται στις ίνες. Στην περίπτωση του βαμβακιού, η απορρόφηση οφείλεται στις ασθενείς δυνάμεις van der Waals και σε δεσμούς υδρογόνου, ενώ στο μαλλί οφείλεται σε ηλεκτροστατικές, μη-πολικές δυνάμεις, σε δεσμούς υδρογόνου, καθώς και σε υδρόφοβες δυνάμεις μεταξύ των πρωτεΐνικών (μάλλινων) ινών και των μορίων της χρωστικής, που παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία προσρόφησης της χρωστικής πάνω στην ίνα. Το μαλλί λόγω των πολικών ελεύθερων ομάδων έχει μεγαλύτερη συνάφεια με τις χρωστικές από ότι το βαμβάκι.
- Ο **κορεσμός C (Chroma,Saturation)** για τον μάρτυρα στην περίπτωση του μαλλιού είναι μεγαλύτερος από τον κορεσμό για το βαμβάκι. Αυτό οφείλεται κυρίως στο διαφορετικό υπόστρωμα. Στο μαλλί έχουμε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ της πρωτεΐνικής ίνας και του μορίου της χρωστικής. Αντίθετα στη περίπτωση των βαμβακερών ινών έχουμε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals και δεσμούς υδρογόνου.
- Οι τιμές **L (Lightness=Φωτεινότητα)** των βαμβακερών μαρτύρων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των μάλλινων.
- Οι τιμές **a**, που είναι πάντα θετικές για τους μάρτυρες, είναι μεγαλύτερες στους μάλλινους μάρτυρες.
- Οι τιμές **b**, που είναι θετικές για όλους τους μάρτυρες πλην της κογχινίλης στο βαμβάκι, είναι μεγαλύτερες στους μάλλινους μάρτυρες.

— Παρακάτω φαίνεται η θέση των μάλλινων και βαμβακερών υφασμάτων, που βάφονται με τις φυσικές χρωστικές, ανάλογα με την τιμή H που δίνουν, πάνω στον κύκλο της χροιάς H .



$H = 70^\circ - 110^\circ$ κίτρινο

$H = 130^\circ - 200^\circ$ πράσινο

$H = 210^\circ - 290^\circ$ μπλε

$H = 320^\circ - 40^\circ$ κόκκινο

- ◆ Από τις μετρήσεις των τιμών **D_h** που αντιστοιχούν στη χροιά των μάλλινων και βαμβακερών υφασμάτων που βάφονται με τις φυσικές χρωστικές ύστερα από πρόστυψη, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:
 - Για τα μάλλινα υφάσματα στις μεγαλύτερες τιμές D_h οδηγεί η πρόστυψη με CuSO₄, K₂Cr₂O₇, SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και FeSO₄.
 - Για τα βαμβακερά υφάσματα στις μεγαλύτερες τιμές D_h οδηγεί η πρόστυψη με 1)Στυπτηρία2)K₂Cr₂O₇, SnCl₂, FeCl₃ και Στυπτηρία:SnCl₂(4:1).

 - ◆ Οι τιμές **K/S** των βαμβακερών προστυμμένων δειγμάτων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των μάλλινων για όλες τις φυσικές χρωστικές. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα που βάφτηκαν με αιματόξυλο μετά από πρόστυψη με SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και FeCl₃, των οποίων οι τιμές K/S είναι μεγαλύτερες στο βαμβάκι από ότι στο μαλλί. Τα **προστύμματα**, γενικά, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορρόφησης της χρωστικής, και ως εκ τούτου την αύξηση των τιμών K/S, αν και αυτό εξαρτάται και από τη δομή τόσο της χρωστικής όσο και του υποστρώματος.
 - Στις μεγαλύτερες αυξήσεις των τιμών K/S για τα μάλλινα δείγματα οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, FeCl₃, CuSO₄ και Στυπτηρία.
 - Στις μεγαλύτερες αυξήσεις των τιμών K/S για τα βαμβακερά δείγματα οδηγεί η πρόστυψη με FeCl₃, FeSO₄, ZnCl₂ και CuSO₄.

Εξαίρεση αποτελεί η κογχινίλη όπου παρατηρείται μείωση των τιμών K/S με τα περισσότερα προστύμματα.

 - ◆ Τα **προστύμματα** άλλοτε οδηγούν σε θετικές τιμές **dC** και άλλοτε σε αρνητικές.
- dC > 0** :δείγμα φωτεινότερο του προτύπου (μάρτυρα)
- dC < 0** :δείγμα μουντότερο του προτύπου (μάρτυρα)
- Στις μεγαλύτερες θετικές τιμές, **dC>0**, και για τα μάλλινα και για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και Στυπτηρία.
 - Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **dC<0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, FeCl₃ και K₂Cr₂O₇.
 - Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **dC<0**, για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄ και FeCl₃.

- ◆ Τα **προστύματα** άλλοτε οδηγούν σε θετικές τιμές **dL** και άλλοτε σε αρνητικές.
- $dL > 0$:δείγμα ανοιχτότερο του προτύπου (μάρτυρα)
- $dL < 0$:δείγμα σκουρότερο του προτύπου (μάρτυρα)
 - Στις μεγαλύτερες θετικές τιμές, **dL>0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και SnCl₂.
 - Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **dL<0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, FeCl₃ και CuSO₄.
 - Στα βαμβακερά δείγματα οι τιμές dL είναι πάντα αρνητικές, **dL<0**, και στις μεγαλύτερες οδηγεί η πρόστυψη με FeCl₃ και FeSO₄.
- ◆ Θετικές τιμές των **a,da>0** αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του **κόκκινου**. Αρνητικές τιμές των **a,da<0** αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του **πράσινου**. Τα **προστύματα** άλλοτε οδηγούν σε θετικές τιμές **da** και άλλοτε σε αρνητικές.
- Στις μεγαλύτερες θετικές τιμές, **da>0**, και για τα μάλλινα και για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και Στυπτηρία.
- Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **da<0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, K₂Cr₂O₇, FeCl₃ και CuSO₄.
- Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **da<0**, για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeCl₃, FeSO₄ και 1)Στυπτηρία2) K₂Cr₂O₇.
- ◆ Θετικές τιμές των **b,db>0** αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του **κίτρινου**. Αρνητικές τιμές των **b,db<0** αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του **μπλε**. Τα **προστύματα** άλλοτε οδηγούν σε θετικές τιμές **db** και άλλοτε σε αρνητικές.
- Στις μεγαλύτερες θετικές τιμές, **db>0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με SnCl₂, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) και Στυπτηρία.
- Στις μεγαλύτερες θετικές τιμές, **db>0**, για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με SnCl₂ και Στυπτηρία:SnCl₂(4:1).
- Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **db<0**, για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, FeCl₃, K₂Cr₂O₇ και CuSO₄.
- Στις μεγαλύτερες αρνητικές τιμές, **db<0**, για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, K₂Cr₂O₇, CuSO₄ και ZnCl₂.

- ◆ Οι τιμές **D_e** (**χρωματική διαφορά**), που αποτελούν συνισταμένη των παραμέτρων dL, dC και Dh, παρουσιάζουν μεγάλο εύρος (2,2 ως 42,3 στο μαλλί, 6,2 ως 48,3 στο βαμβάκι), που εξαρτάται από τη δομή τόσο της χρωστικής όσο και του υποστρώματος. Σε γενικές γραμμές πάντως συμφωνούν με την οπτική παρατήρηση. Στα μάλλινα υφάσματα παρατηρούμε, εκτός ελάχιστων εξαιρέσεων, ότι είναι μικρότερες από τις τιμές D_e για τα βαμβακερά και αυτό γιατί το μαλλί λόγω των πολικών ελεύθερων ομάδων που διαθέτει έχει μεγαλύτερη συνάφεια με τις χρωστικές από ότι το βαμβάκι. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η αύξηση του K/S με την πρόστυψη να είναι μικρότερη στα μάλλινα υφάσματα από ότι στα βαμβακερά.
 - Στις μεγαλύτερες τιμές D_e για τα μάλλινα δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, K₂Cr₂O₇, Στυπτηρία:SnCl₂(4:1), FeCl₃ και CuSO₄.
 - Στις μεγαλύτερες τιμές D_e για τα βαμβακερά δείγματα, οδηγεί η πρόστυψη με FeSO₄, FeCl₃, ZnCl₂ και CuSO₄.
- ◆ Η χρησιμοποίηση του μίγματος προστυμμάτων **Στυπτηρία:SnCl₂(4:1)** παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χρησιμοποίηση μεμονωμένης **Στυπτηρίας ή SnCl₂** ως προστύμματα:
 - Δίνει πολύ καλύτερα χρώματα (κυρίως κόκκινα) από τη Στυπτηρία.
 - Σε πολλές περιπτώσεις παρουσιάζει παρόμοιες ή και μεγαλύτερες τιμές K/S τόσο από τη Στυπτηρία όσο και από τον SnCl₂.
 - Παρουσιάζει παρόμοιες ή και μεγαλύτερες ιδιότητες αντοχών σε σχέση με τα άλλα δύο προστύμματα.
 - Τα χρώματα που δίνει είναι το ίδιο λαμπερά και φωτεινά με αυτά που δίνει ο SnCl₂, συν το γεγονός ότι με τη χρήση του μίγματος Στυπτηρία:SnCl₂(4:1) αποφεύγεται το δυσάρεστο φαινόμενο συρρίκνωσης των μάλλινων ινών που παρατηρείται με τον SnCl₂.
 - Ελαχιστοποιείται η ποσότητα SnCl₂ στη δημιουργία του διαλύματος του προστύμματος και κατά συνέπεια περιορίζονται οι βλαβερές συνέπειες του SnCl₂ στην υγεία και στο περιβάλλον (δηλητηριώδες).

- ◆ Από τις τιμές dL και dC προκύπτει ότι η πρόστυψη με Στυπτηρία, SnCl_2 και Στυπτηρία: SnCl_2 (4:1) οδηγεί σχεδόν πάντα σε **φωτεινότερα (ανοιχτότερα για το μαλλί, σκουρότερα για το βαμβάκι)** χρώματα σε σχέση με τους μάρτυρες. Αυτά τα προστύμματα είναι που δίνουν τις μεγαλύτερες θετικές τιμές dL, dC.
- ◆ Η πρόστυψη με FeSO_4 και FeCl_3 οδηγεί σχεδόν πάντα σε χρώματα **μουντότερα και σκουρότερα** από τα χρώματα των μαρτύρων. Σε αυτά τα προστύμματα ανήκουν και οι μεγαλύτερες αρνητικές τιμές dL, dC , καθώς και οι μεγαλύτερες αυξήσεις των τιμών K/S.

5.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΟΧΩΝ:

→ Αντοχή στο Φως

Τα μάλλινα υφάσματα, είτε τα απευθείας βαμμένα είτε αυτά που κατεργάστηκαν με προστύματα, παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερη αντοχή στο φως έναντι των αντίστοιχων βαμβακερών. Αυτό συμβαίνει γιατί το μαλλί λόγω των πολικών ελεύθερων ομάδων έχει μεγαλύτερη συνάφεια με τις χρωστικές από ό,τι το βαμβάκι.

Η παρουσία των προστυμμάτων στις περισσότερες περιπτώσεις βελτιώνει την αντοχή στο φως.

- Τα προστύματα που προσδίδουν μεγάλη αντοχή στο φως τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά υφάσματα είναι: CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 και FeSO_4 .
- Στα βαμβακερά υφάσματα παρατηρείται εξαιρετικά καλή η δράση του ZnCl_2 όσον αφορά την αντοχή στο φως.
- Στα μάλλινα υφάσματα παρατηρείται ότι τα προστύματα SnCl_2 και Συπτηρία: $\text{SnCl}_2(4:1)$ προσδίδουν μεγαλύτερη αντοχή στο φως απ' ό,τι στα βαμβακερά.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων με οργανικούς χρωμοφόρους υποκαταστάτες (χρωστικές) επιδεικνύουν καλύτερη αντοχή στο φως σε σχέση με αυτή που επιδεικνύει η χρωστική μόνη της ή όταν δημιουργεί σύμπλοκο με κάποιο «φτωχό» μέταλλο (π.χ. Al, Sn). Μια εξήγηση αυτού του φαινομένου είναι ότι η συναρμογή με ένα μεταβατικό ιόν ελαττώνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του χρωμοφόρου συστατικού, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αντίσταση του στη φωτοχημική οξείδωση.

Με βάση τα αποτελέσματα αντοχής στο φως όλων των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρείται το γεγονός ότι οι χρωστικές των οποίων τα μόρια των κύριων χρωμοφόρων συστατικών τους είναι μεγάλα (π.χ. καρμινικό οξύ-κογχινίλη), παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στο φως. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω των μεγάλων μορίων χρωστικής δημιουργούνται και μεγαλύτερα σύμπλοκα χρωστικής-προστύμματος (συσσωματώματα).

→ **Αντοχή στο Πλύσιμο**

Η αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων βαμβακερών. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με βάση την κλίμακα Γκρι, τα οποία θα λέγαμε ότι είναι υποκειμενικά εφόσον βασίζονται στην οπτική παρατήρηση, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τις τιμές De'. Οι τιμές De' για τα βαμβακερά δείγματα παρατηρούμε ότι είναι μεγαλύτερες από ότι οι τιμές De' για τα μάλλινα και αυτό επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο των μάλλινων δειγμάτων.

Η δράση των προστυμμάτων δεν είναι πάντα θετική, δηλαδή υπάρχουν και προστύμματα που μπορεί και να ελαττώσουν την αντοχή στο πλύσιμο.

- Τα προστύμματα που προσδίδουν μεγάλη αντοχή στο πλύσιμο τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά υφάσματα είναι: $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$ και $FeSO_4$.
- Στα βαμβακερά υφάσματα παρατηρείται εξαιρετικά καλή η δράση της διπλής πρόστυψης 1)Στυπτηρία2) $K_2Cr_2O_7$, όσον αφορά την αντοχή στο πλύσιμο.
- Στα μάλλινα υφάσματα παρατηρείται εξαιρετικά καλή η δράση της Στυπτηρίας και του $CuSO_4$, όσον αφορά την αντοχή στο πλύσιμο.

→ **Κηλίδωση Λευκού Μάρτυρα**

Αν εξαιρέσουμε το ριζάρι και το αιματόξυλο, θα λέγαμε ότι η συμπεριφορά των φυσικών χρωστικών είναι σχεδόν εξαιρετική όσον αφορά την κηλίδωση, και είναι ελαφρώς καλύτερη στα μάλλινα δείγματα. Τις περισσότερες φορές η δράση των προστυμμάτων είναι θετική, δηλαδή ελαττώνουν την κηλίδωση.

- Τα προστύμματα που ελαττώνουν το φαινόμενο της κηλίδωσης τόσο των μάλλινων όσο και των βαμβακερών δειγμάτων είναι: $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$ και $FeCl_3$.
- Στα βαμβακερά υφάσματα παρατηρείται εξαιρετικά καλή η δράση της διπλής πρόστυψης 1)Στυπτηρία2) $K_2Cr_2O_7$, όσον αφορά την κηλίδωση.

→ Αντοχή στην Τριβή (Ξηρή-Υγρή)

Η αντοχή στην τριβή (ξηρή –υγρή) των φυσικών χρωστικών είναι σε γενικές γραμμές αρκετά καλή. Η δράση των προστυμμάτων στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αρνητική, δηλαδή ελαττώνουν την αντοχή τόσο στην ξηρή όσο και στην υγρή τριβή σε σχέση με τους μάρτυρες. Στην καλύτερη περίπτωση αφήνουν ανεπηρέαστη την αντοχή των δειγμάτων που υπέστησαν πρόστυψη. Το φαινόμενο αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η διεργασία που γίνεται για τον έλεγχο την αντοχής στην τριβή γίνεται με επαναλήψιμες τριβές ενός δακτυλίου που φέρει λευκό μάρτυρα πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων. Με την πρόστυψη αυξάνεται η ποσότητα χρωστικής που απορροφάται από το υπόστρωμα αλλά προφανώς αρκετό ποσοστό αυτής της ποσότητας μένει στα επιφανειακά στρώματα του υποστρώματος, δηλαδή βρίσκεται σε περίσσεια. Επομένως με την παραπάνω διεργασία αυτή η ποσότητα παρασύρεται, πράγμα που ίσως δε μπορεί να συμβεί με τις διεργασίες που πραγματοποιούνται για τον έλεγχο των άλλων αντοχών. Εντούτοις, σε γενικές γραμμές η πρόστυψη με $K_2Cr_2O_7$ και $FeSO_4$ δεν ελαττώνει την αντοχή στην τριβή.

→ Παρατηρούμε ότι τα άλατα του σιδήρου, δηλαδή $FeSO_4$ και $FeCl_3$, προσδίδουν γενικά άριστες αντοχές τόσο στα μάλλινα όσο και στα βαμβακερά δείγματα και επίσης παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές K/S. Εντούτοις, οι μεγάλες αρνητικές τιμές dL και dC στις οποίες οφείλονται τα σκούρα και μουντά χρώματα αντίστοιχα, αποτελεί σημαντικό μειονέκτημά τους. Πολλές φορές οι αποχρώσεις τους πλησιάζουν το μαύρο.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΝΤΟΧΩΝ ΓΙΑ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ		ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟ ΦΩΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ	
	CC Κλίμακα Γκρι & De'	CS Κλίμακα Γκρι		ΞΗΡΗ	ΥΓΡΗ
ΡΙΖΑΡΙ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ ZnCl ₂ Στυπτηρία CuSO ₄ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄	CuSO ₄ FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ SnCl ₂	FeSO ₄	FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇
ΡΙΖΑΡΙ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇	CuSO ₄ FeCl ₃ FeSO ₄ ZnCl ₂	—	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ ΜΑΛΛΙ	ZnCl ₂ CuSO ₄ FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ Στυπτηρία	Όλα εκτός CuSO ₄	CuSO ₄ ZnCl ₂ FeSO ₄ FeCl ₃ Στυπτηρία:SnCl ₂	—	FeCl ₃
ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ ΒΑΜΒΑΚΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	FeSO ₄ FeCl ₃ ZnCl ₂ CuSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇
ΑΛΚΑΝΑ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ CuSO ₄ SnCl ₂ Στυπτηρία:SnCl ₂ FeCl ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ CuSO ₄ Στυπτηρία:SnCl ₂ Στυπτηρία	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ SnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΑΛΚΑΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ SnCl ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇	CuSO ₄ FeCl ₃ ZnCl ₂ FeSO ₄	—	—
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ SnCl ₂ FeSO ₄ Στυπτηρία:SnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ SnCl ₂ Στυπτηρία:SnCl ₂	—	ZnCl ₂ FeSO ₄
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ FeCl ₃	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇	FeSO ₄ FeCl ₃ CuSO ₄	—	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΚΝΗΚΟΣ ΜΑΛΛΙ	SnCl ₂ FeCl ₃ Στυπτηρία	Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeSO ₄ ZnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΚΝΗΚΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙ	1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃	Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇
ΧΕΝΑ ΜΑΛΛΙ	Στυπτηρία:SnCl ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ ZnCl ₂	Όλα εκτός CuSO ₄	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ FeSO ₄	CuSO ₄ ZnCl ₂ FeSO ₄ FeCl ₃	—
ΧΕΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	Όλα εκτός CuSO ₄	CuSO ₄ FeCl ₃ FeSO ₄	FeSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Στυπτηρία
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ FeCl ₃ Στυπτηρία CuSO ₄	Όλα	CuSO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	Όλα εκτός ZnCl ₂	FeCl ₃ FeSO ₄ CuSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1)Στυπ2)K ₂ Cr ₂ O ₇

Πίνακας 39: Τα προστύμματα που παρέχουν άριστες ιδιότητες αντοχών

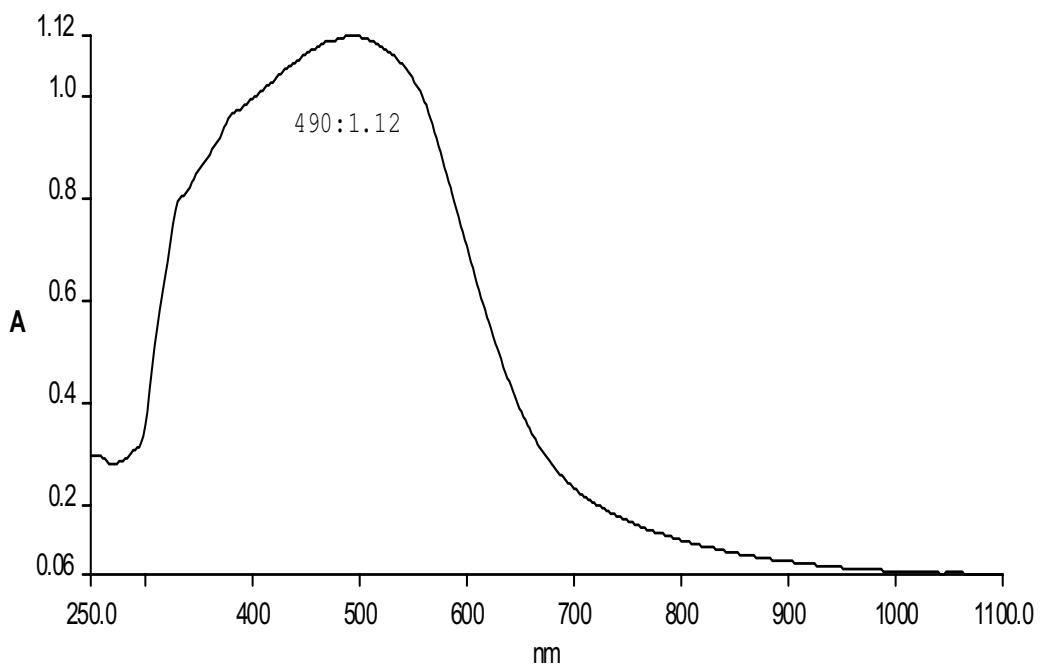
→ Οι χρωματομετρικές μετρήσεις που πήραμε με το φορητό φασματοφωτόμετρο ανάκλασης MiniScan XE Plus (Hunter Lab) για τα απευθείας βαμμένα δείγματα (μάρτυρες) φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτές που πήραμε με το φασματοφωτόμετρο ανάκλασης Macbeth CE 3000.

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	L*	a*	b*	X	Y	Z	YI
ΡΙΖΑΡΙ ΜΑΛΛΙ	38,48	26,37	22,26	13,52	10,36	4,94	117,27
ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ ΜΑΛΛΙ	19,45	16,58	3,13	3,69	2,85	2,62	72,20
ΑΛΚΑΝΑ ΜΑΛΛΙ	41,96	7,01	8,04	12,86	12,47	10,41	39,97
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	43,6	23,13	33,27	16,67	13,57	4,51	120,37
ΚΝΗΚΟΣ ΜΑΛΛΙ	62,01	10,16	51,12	31,54	30,41	7,78	101,66
ΧΕΝΑ ΜΑΛΛΙ	39,08	16,33	25,77	12,40	10,71	4,45	102,01
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΜΑΛΛΙ	53,15	19,66	25,87	24,33	21,18	10,92	89,78
ΡΙΖΑΡΙ ΒΑΜΒΑΚΙ	64,10	16,91	16,48	36,04	32,92	24,14	59,33
ΚΟΓΧΙΝΙΛΗ ΒΑΜΒΑΚΙ	67,42	11,26	-1,28	38,70	37,20	41,00	11,03
ΑΛΚΑΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	56,20	0,30	0,74	22,94	24,11	25,42	2,97
ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	53,72	16,12	21,69	24,09	21,71	12,83	77,09
ΚΝΗΚΟΣ ΒΑΜΒΑΚΙ	75,49	0,81	24,74	46,81	49,05	31,55	48,76
ΧΕΝΑ ΒΑΜΒΑΚΙ	63,46	5,59	13,55	32,01	32,15	25,25	39,19
ΣΑΝΤΑΛΟΞΥΛΟ ΒΑΜΒΑΚΙ	64,68	14,21	8,39	35,98	33,64	29,96	38,63

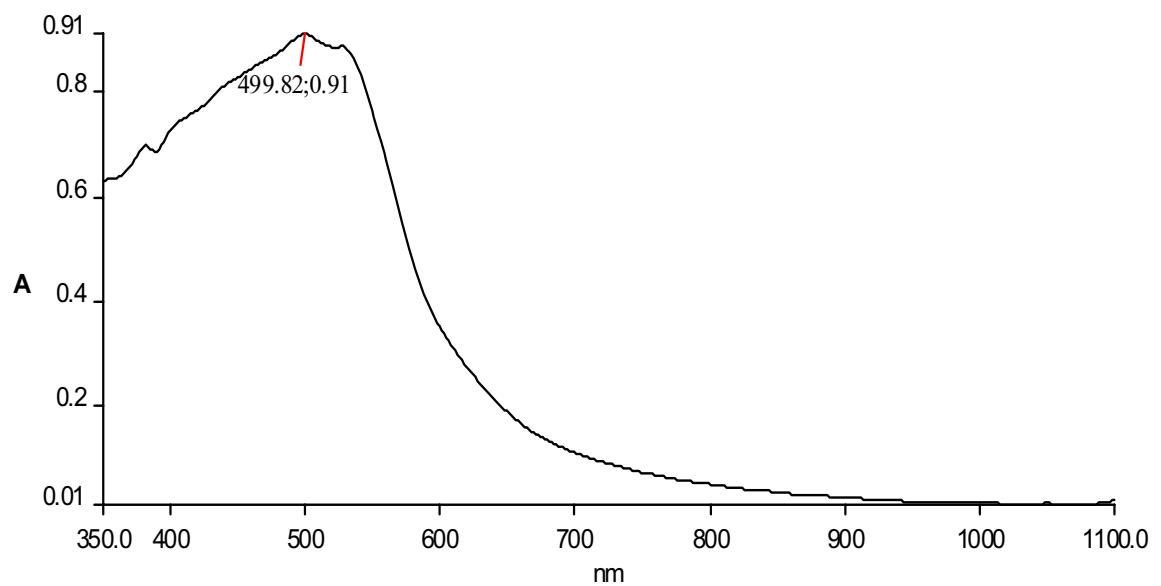
Πίνακας 40: Χρωματικές συντεταγμένες όλων των βαμμένων μαρτύρων που ελήφθησαν με το φορητό φασματοφωτόμετρο ανάκλασης

π
α
ρ
ά
ρ
τ
η
μ
α

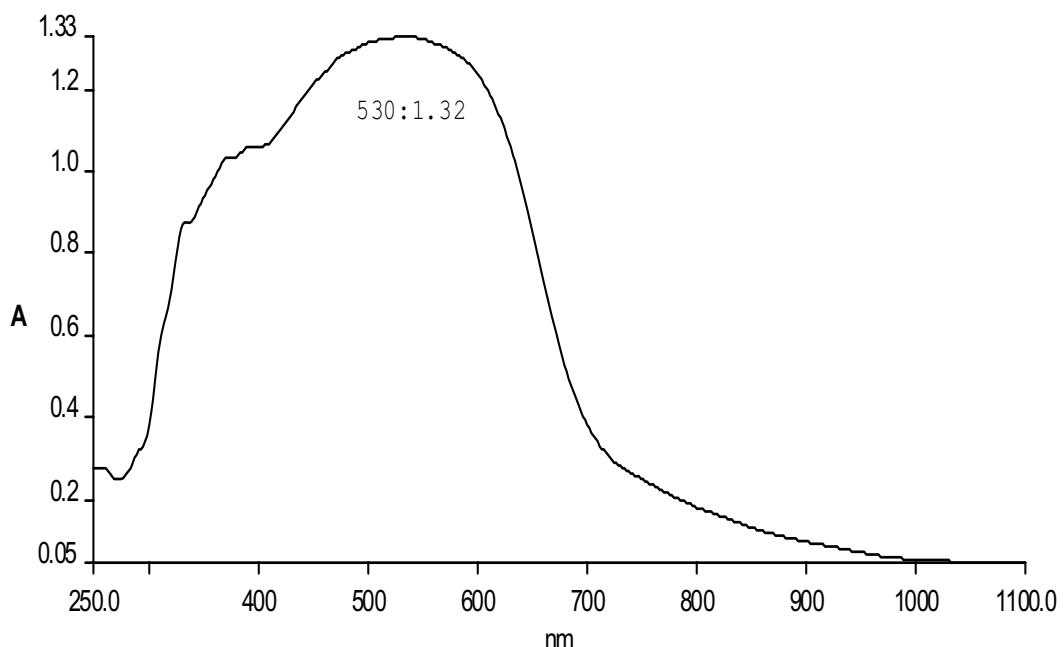
A



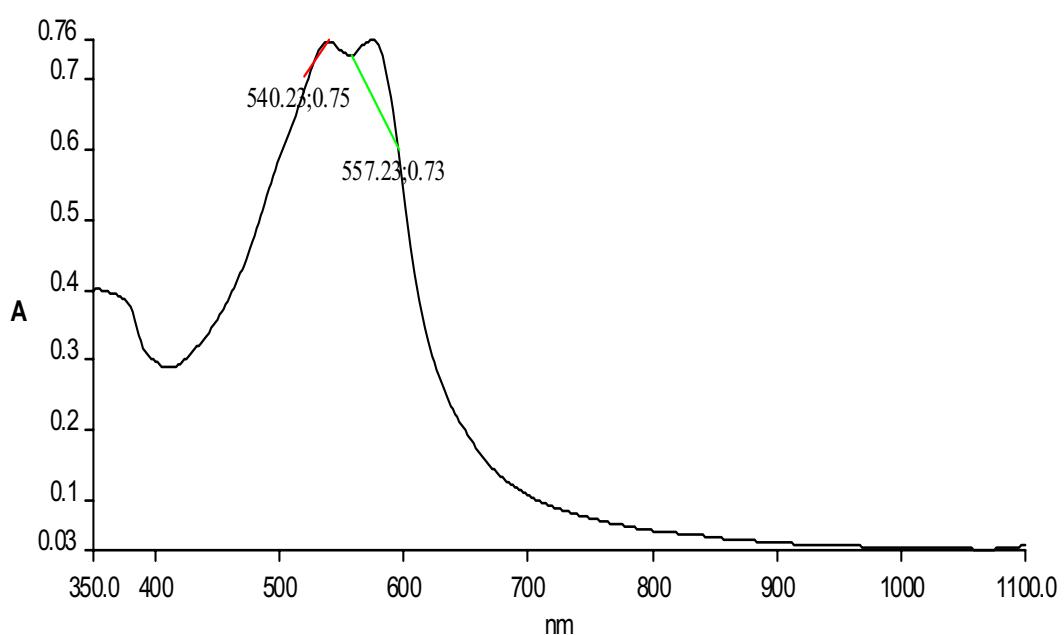
Εικόνα 48: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι μάλλινου υφάσματος



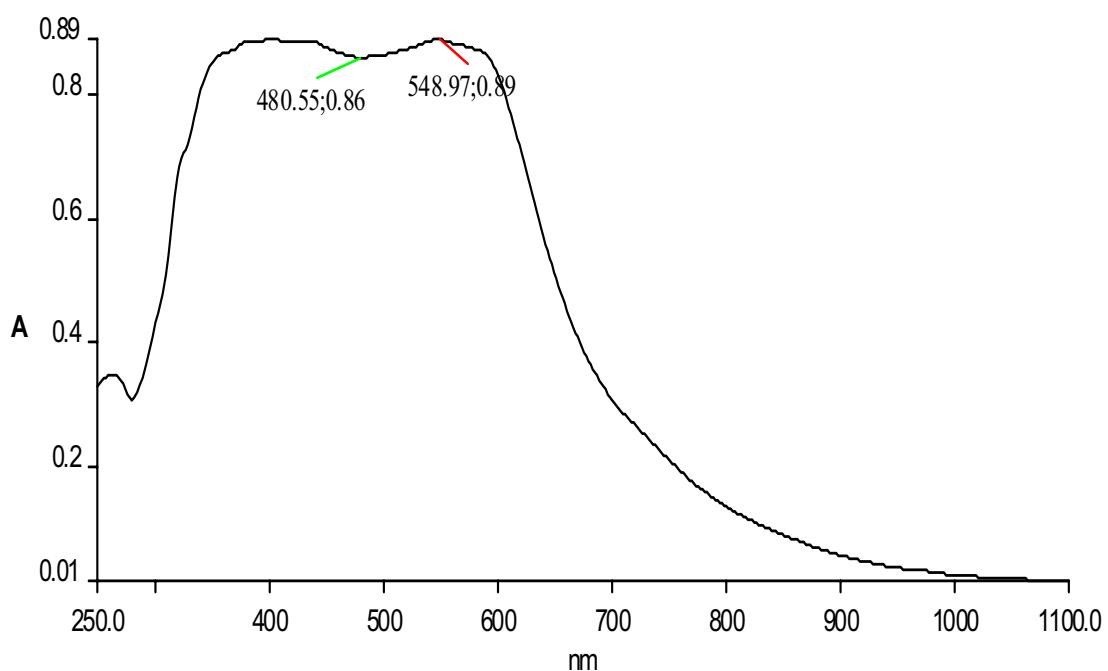
Εικόνα 49: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι βαμβακερού υφάσματος



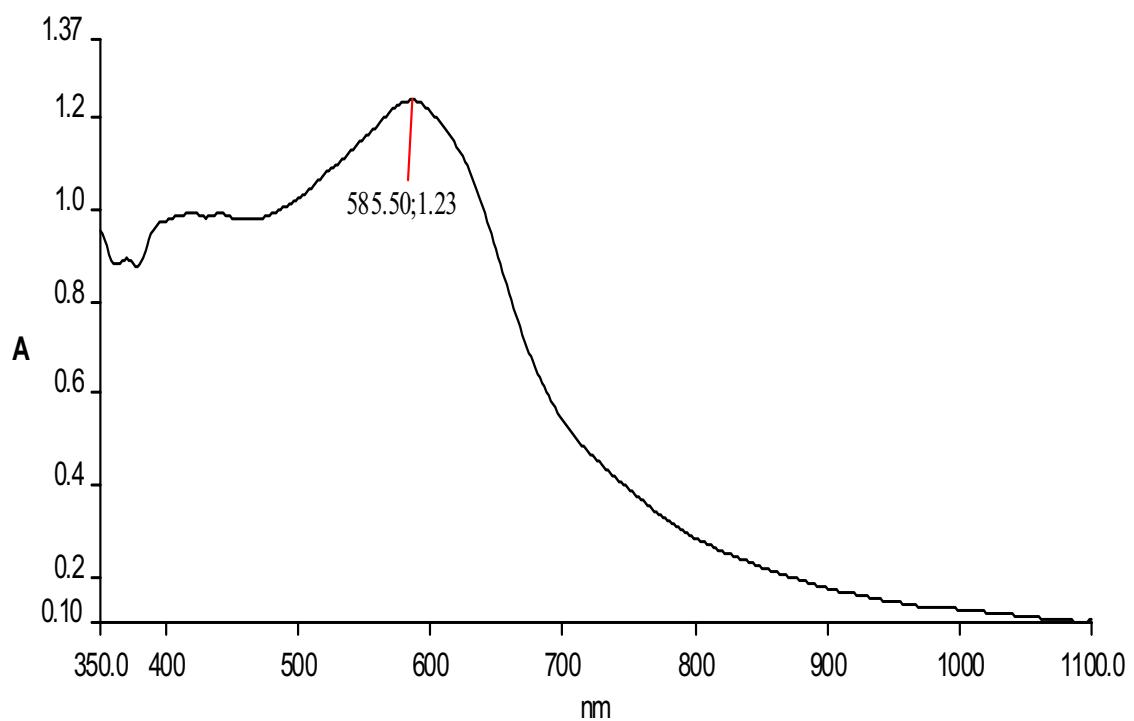
Εικόνα 50: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη μάλλινου υφάσματος



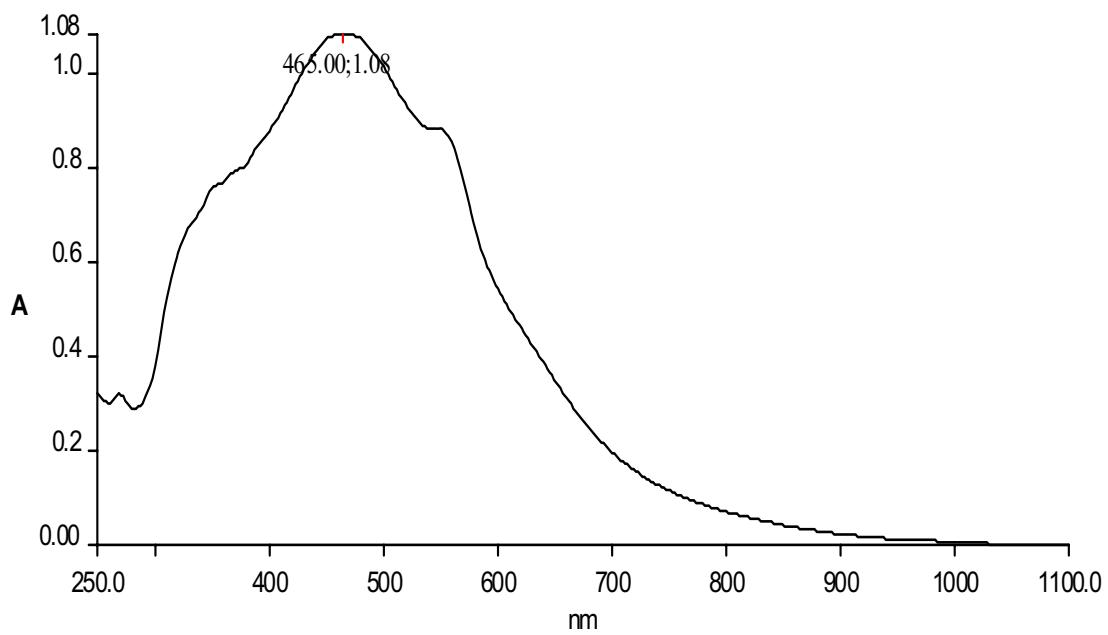
Εικόνα 51: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη βαμβακερού υφάσματος



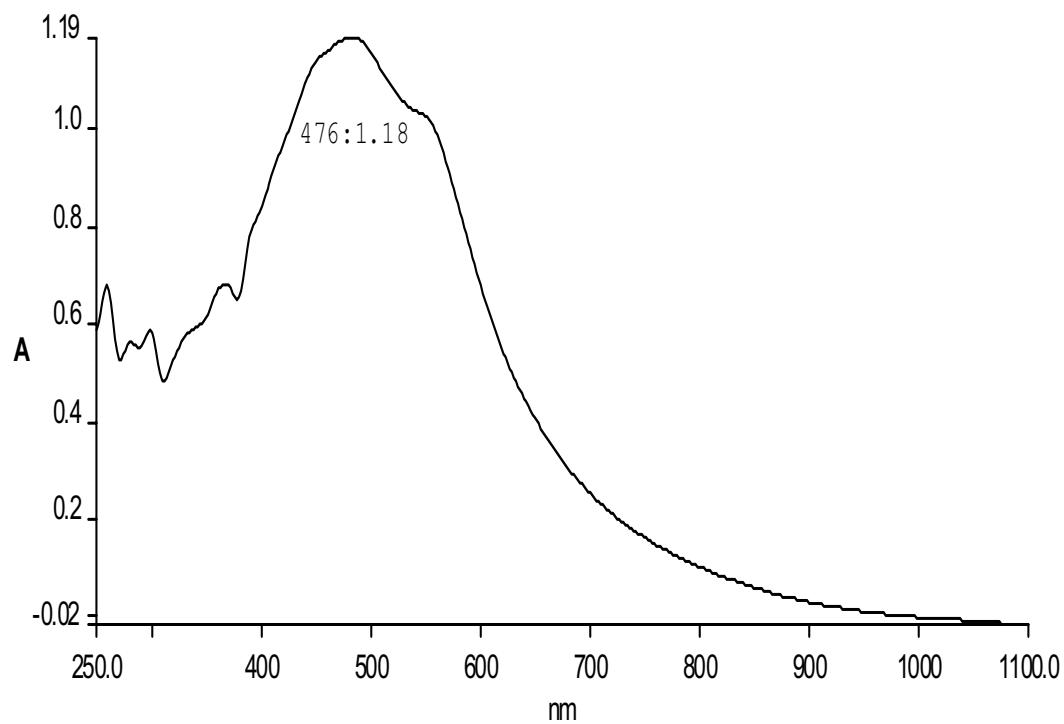
Εικόνα 52: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα μάλλινου υφάσματος



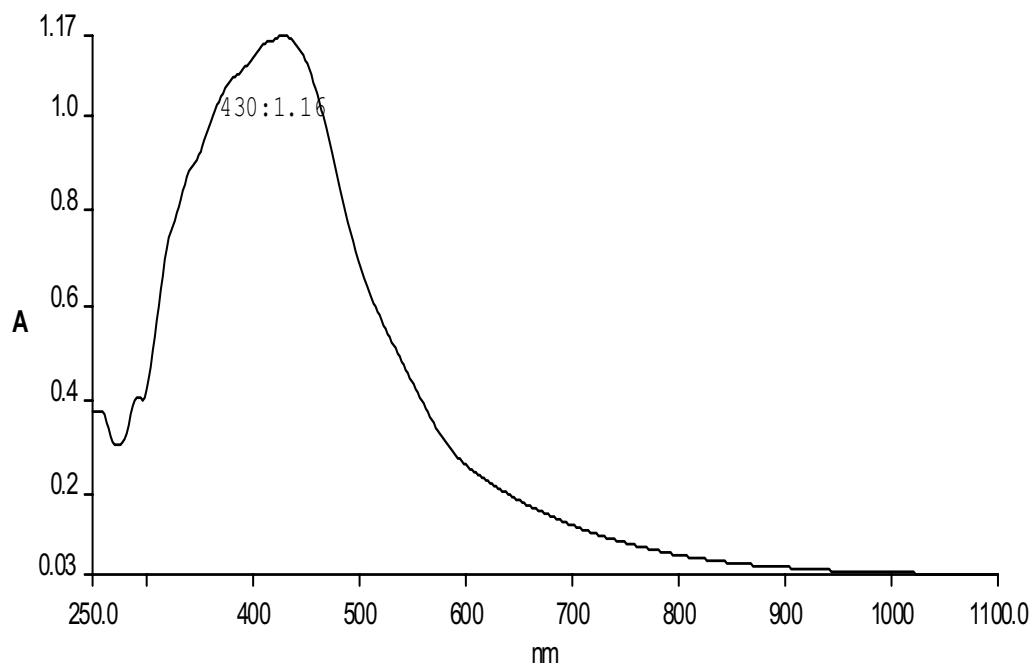
Εικόνα 53: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα βαμβακερού υφάσματος



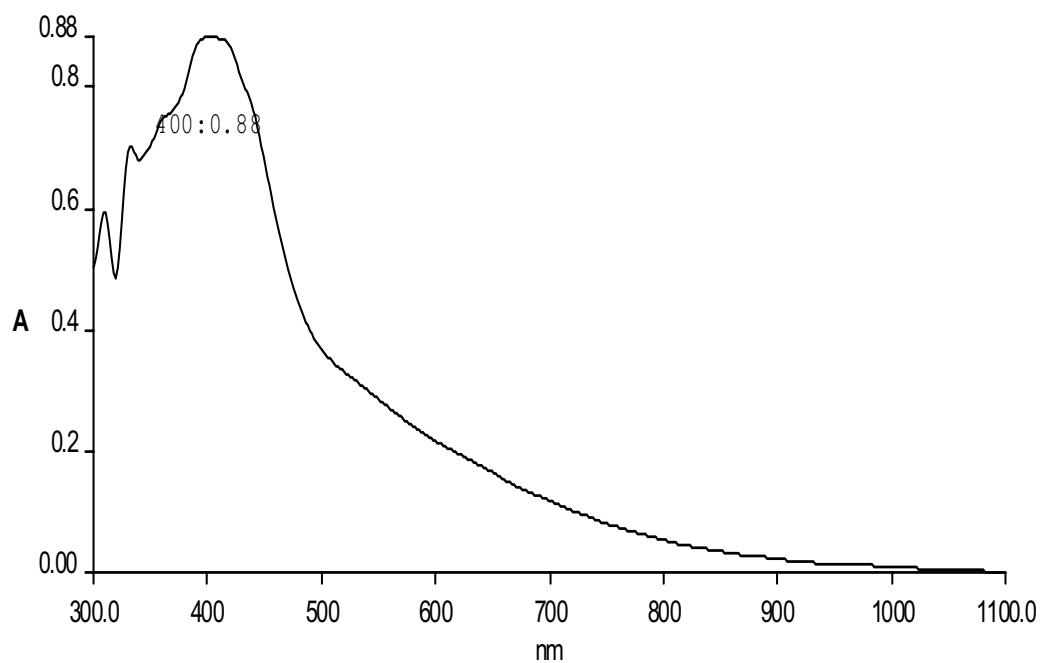
Εικόνα 54: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο μάλλινου υφάσματος



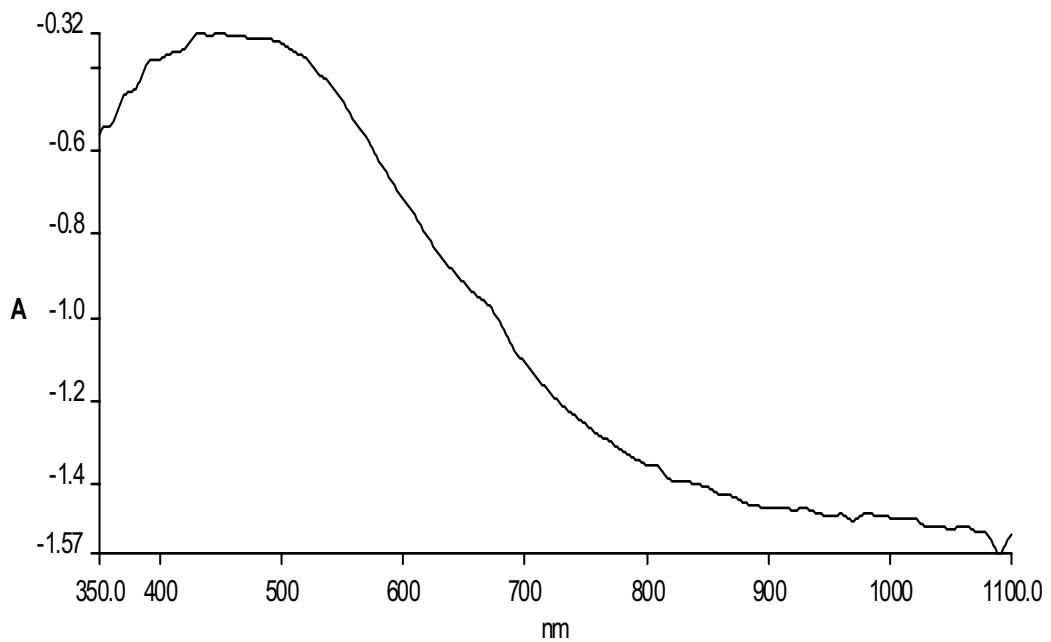
Εικόνα 55: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο βαμβακερού υφάσματος



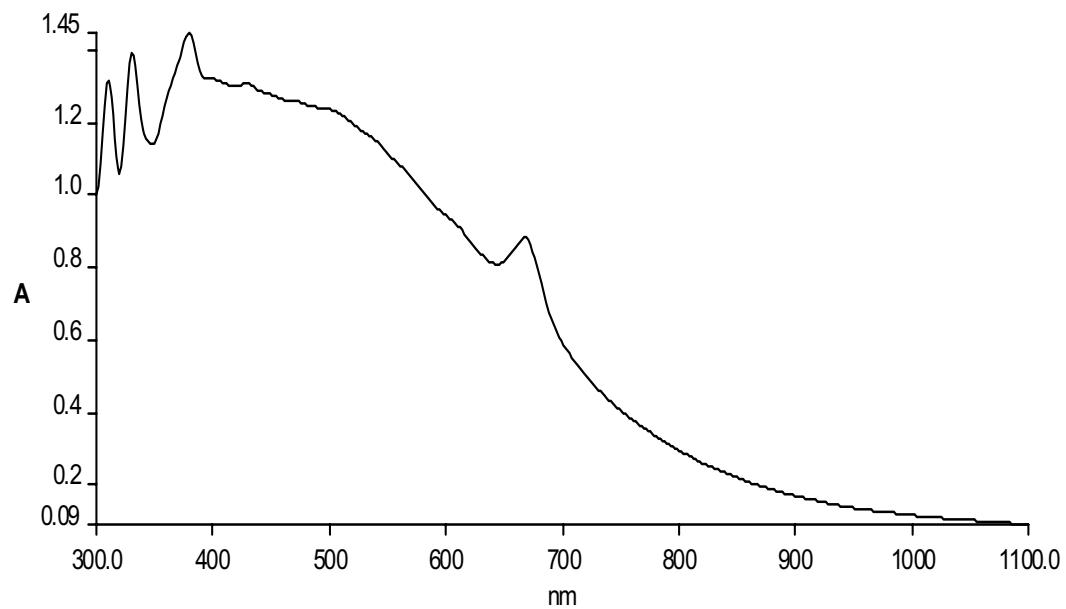
Εικόνα 56: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Κνήκο μάλλινου υφάσματος



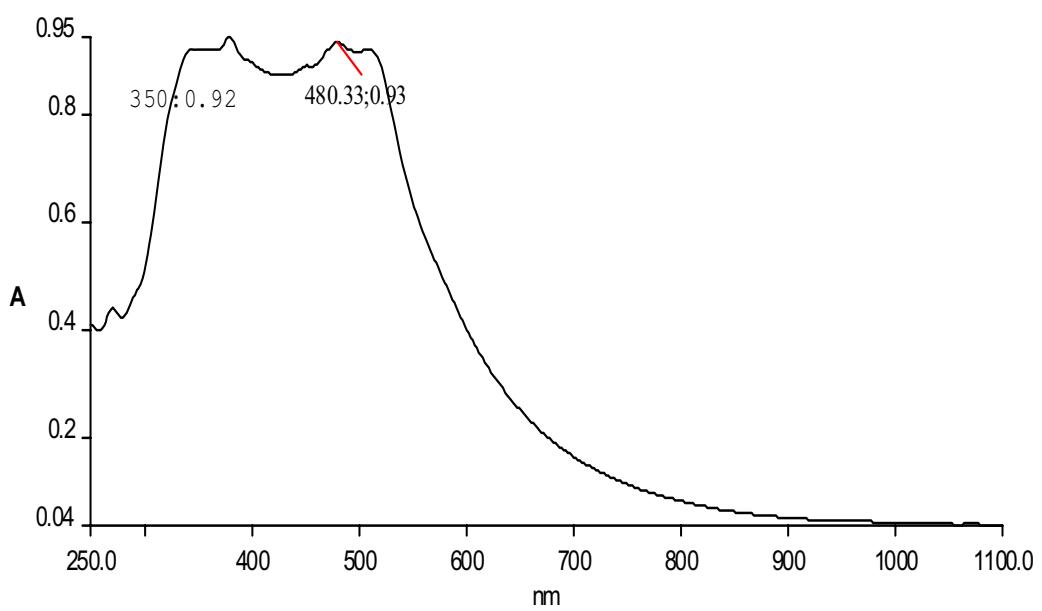
Εικόνα 57: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Κνήκο βαμβακερού υφάσματος



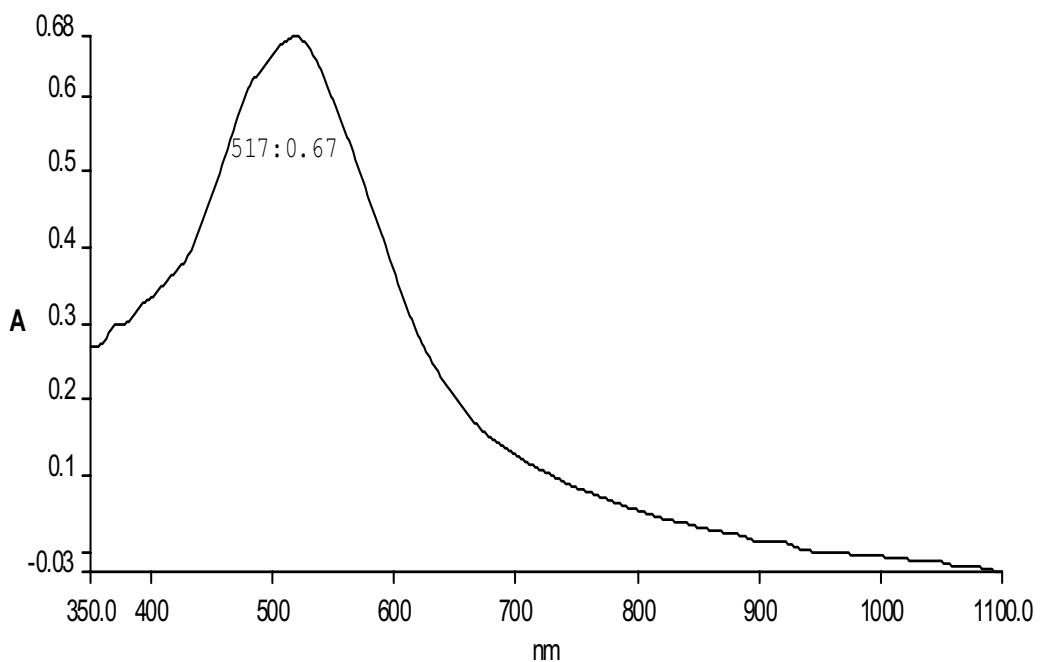
Εικόνα 58: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Χένα μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 59: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Χένα βαμβακερού υφάσματος



Εικόνα 60: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 61: UV-Vis Φάσμα Απορρόφησης του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο βαμβακερού υφάσματος

п

а

р

á

р

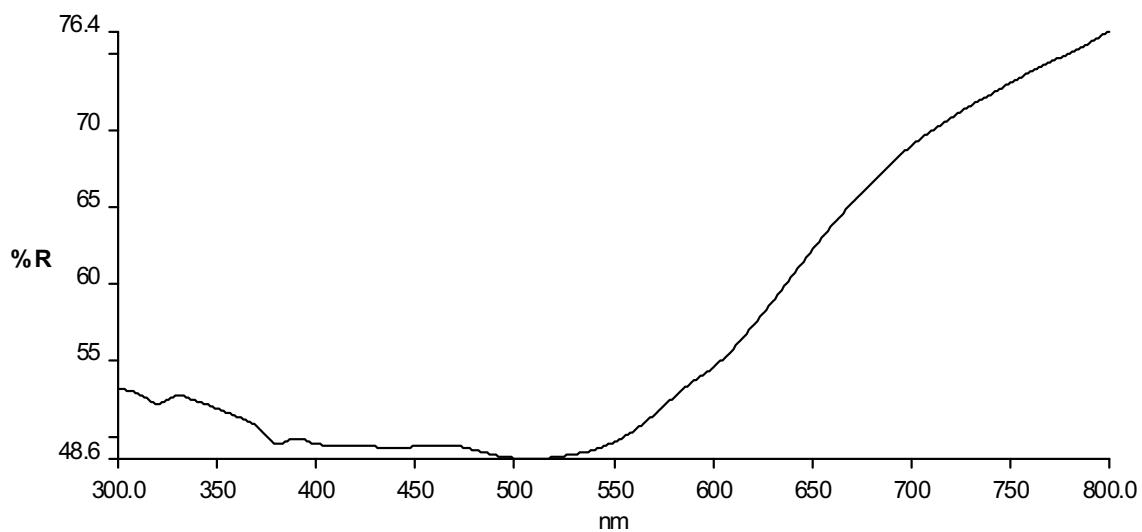
т

н

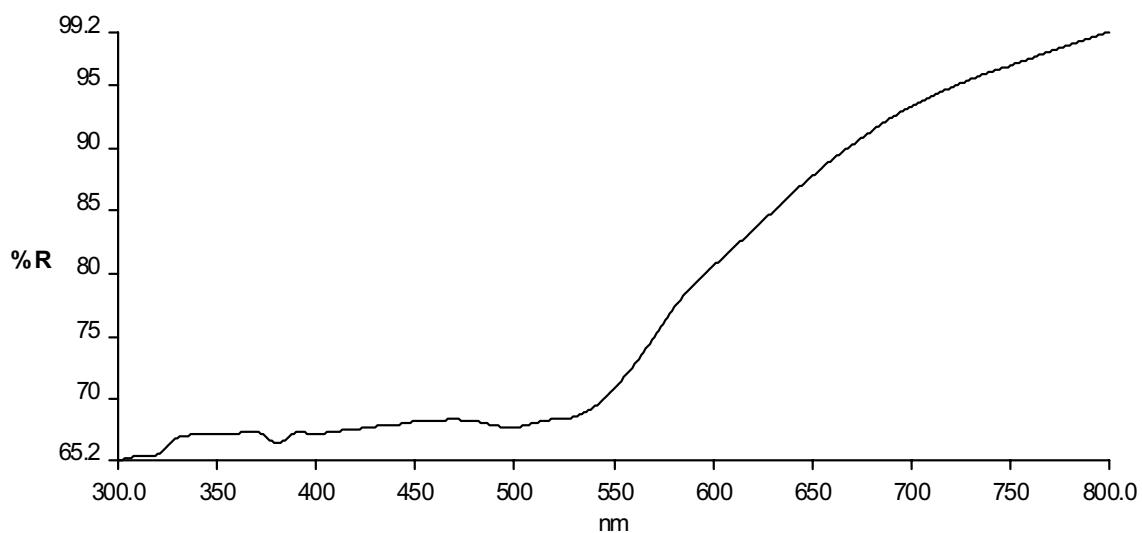
μ

α

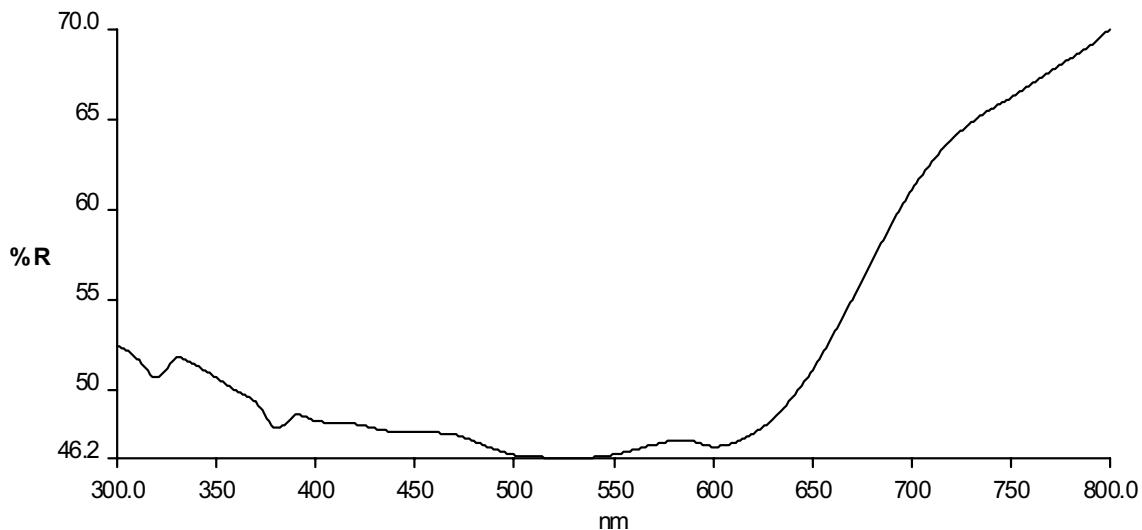
B



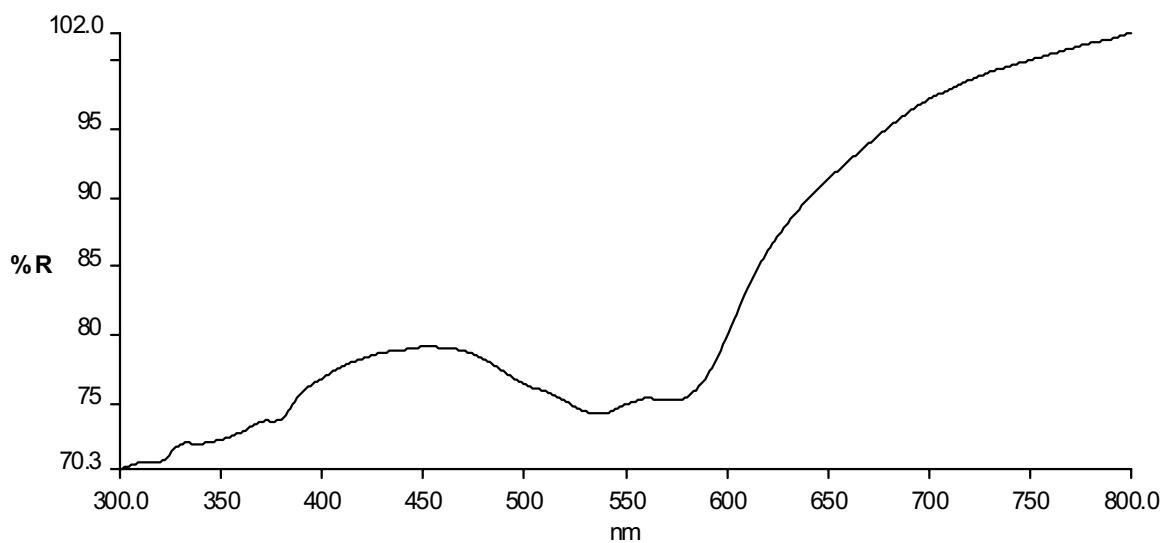
Εικόνα 62: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι μάλλινου υφάσματος



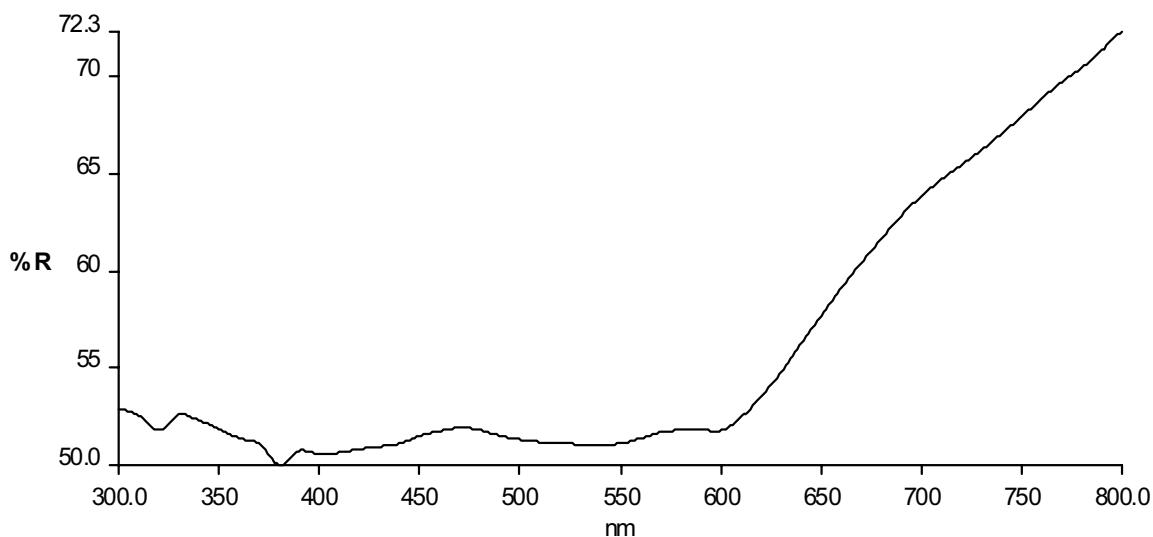
Εικόνα 63: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι βαμβακερού υφάσματος



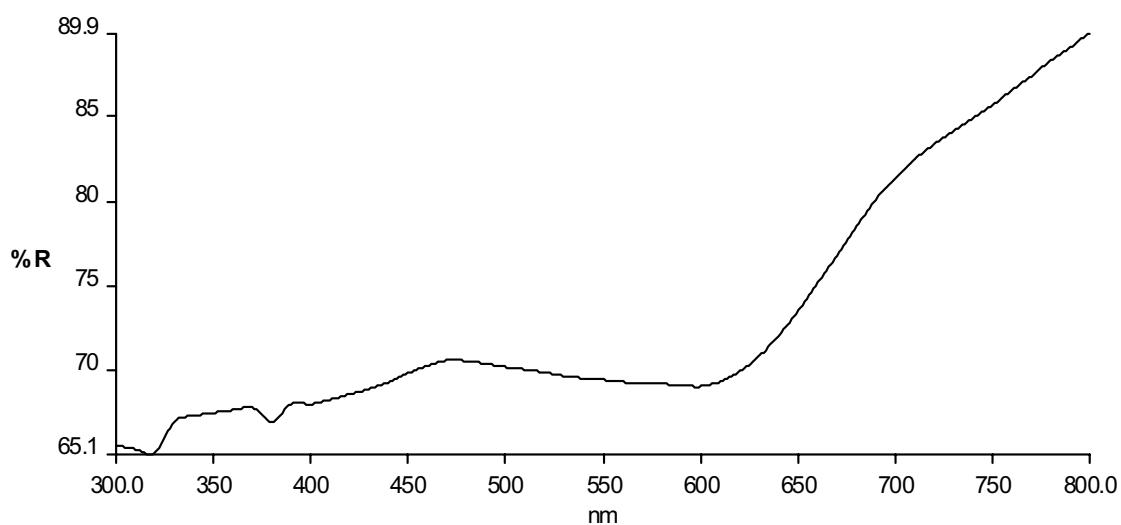
Εικόνα 64: Φάσμα Ανάκλασης(R%) του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη μάλλινου υφάσματος



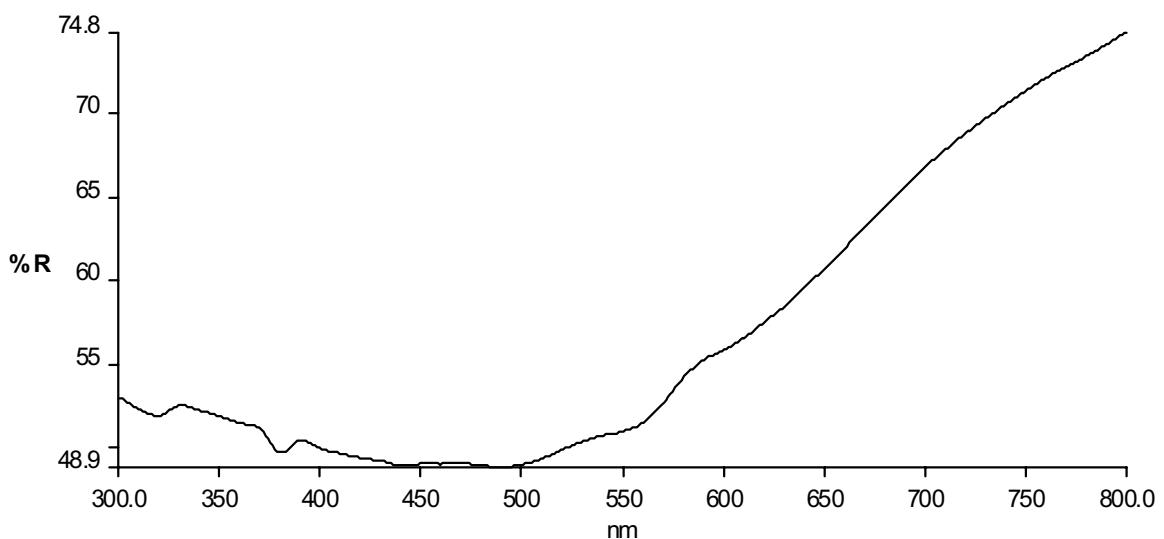
Εικόνα 65: Φάσμα Ανάκλασης(R%) του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη βαμβακερού υφάσματος



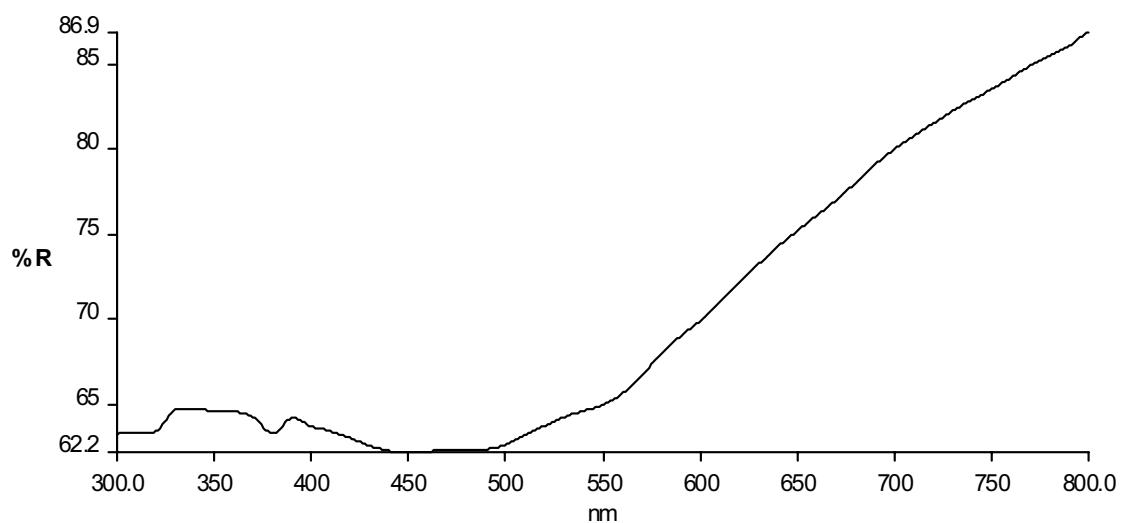
Εικόνα 66: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα μάλλινου υφάσματος



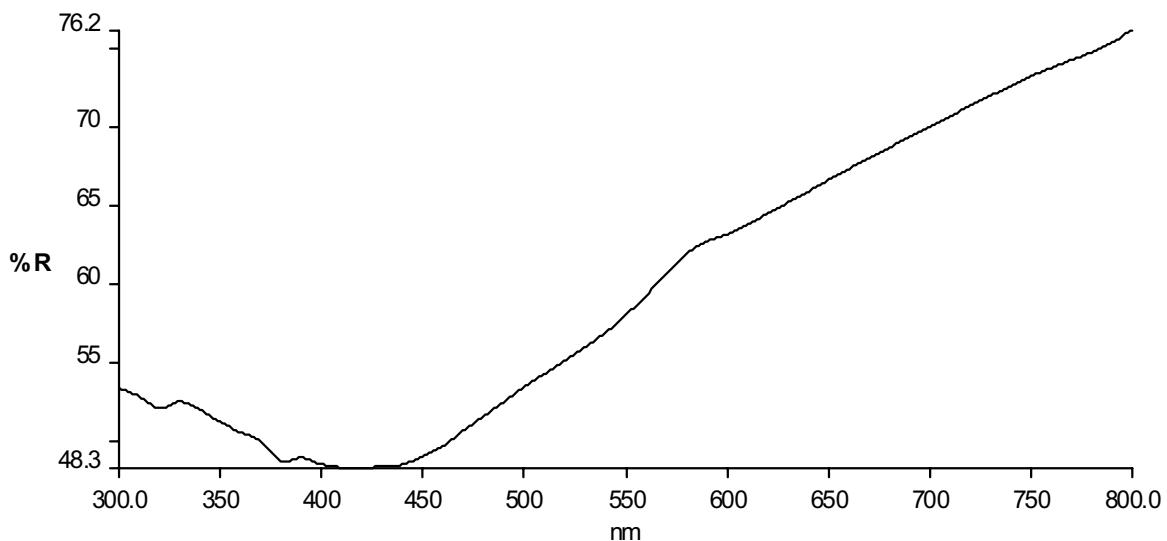
Εικόνα 67: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα βαμβακερού υφάσματος



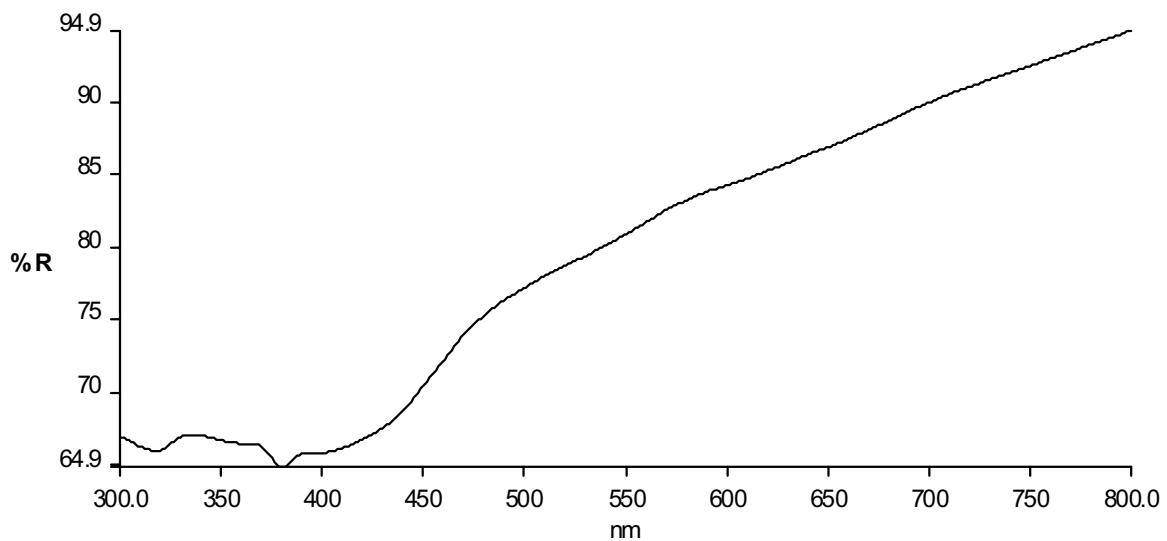
Εικόνα 68: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο μάλλινου υφάσματος



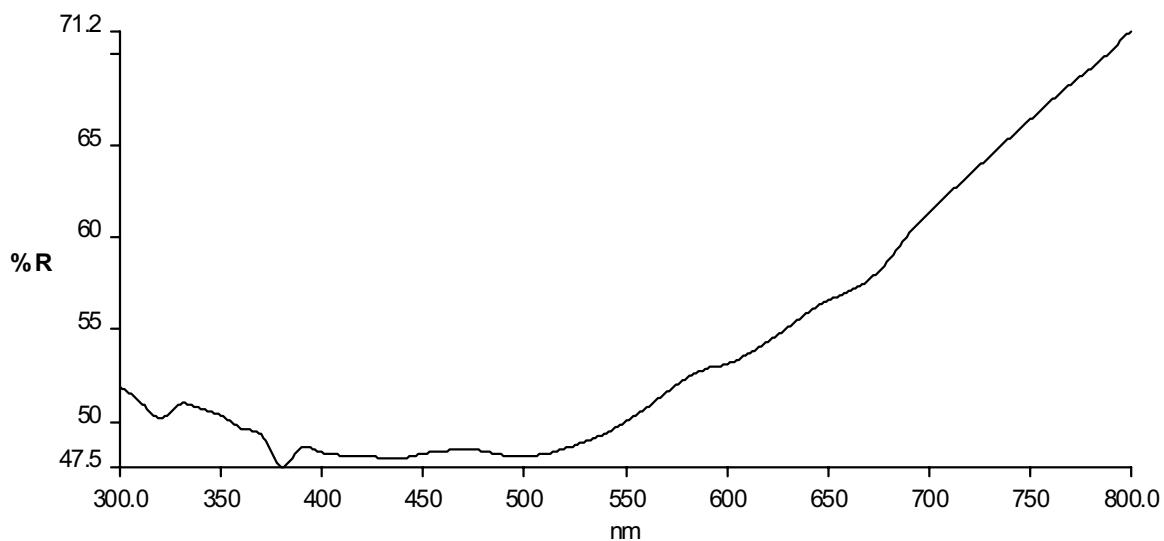
Εικόνα 69: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο βαμβακερού υφάσματος



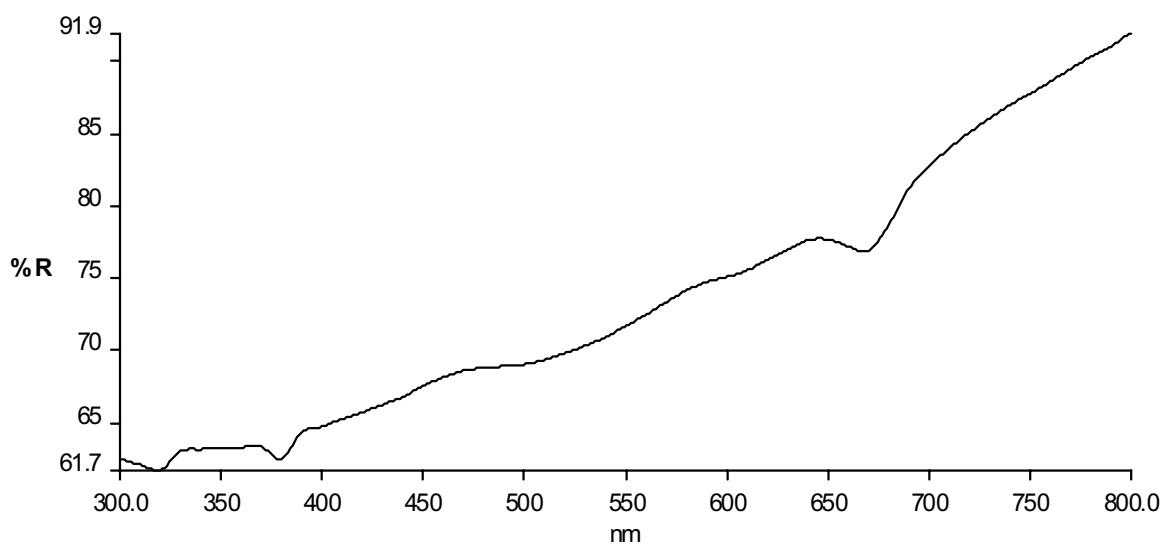
Εικόνα 70: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Κνήκο μάλλινου υφάσματος



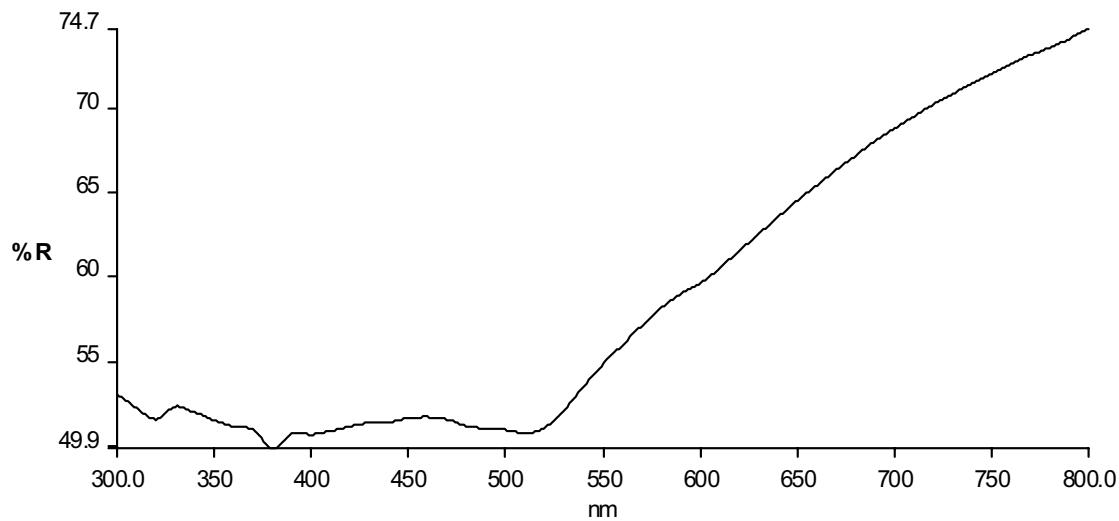
Εικόνα 71: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Κνήκο βαμβακερού υφάσματος



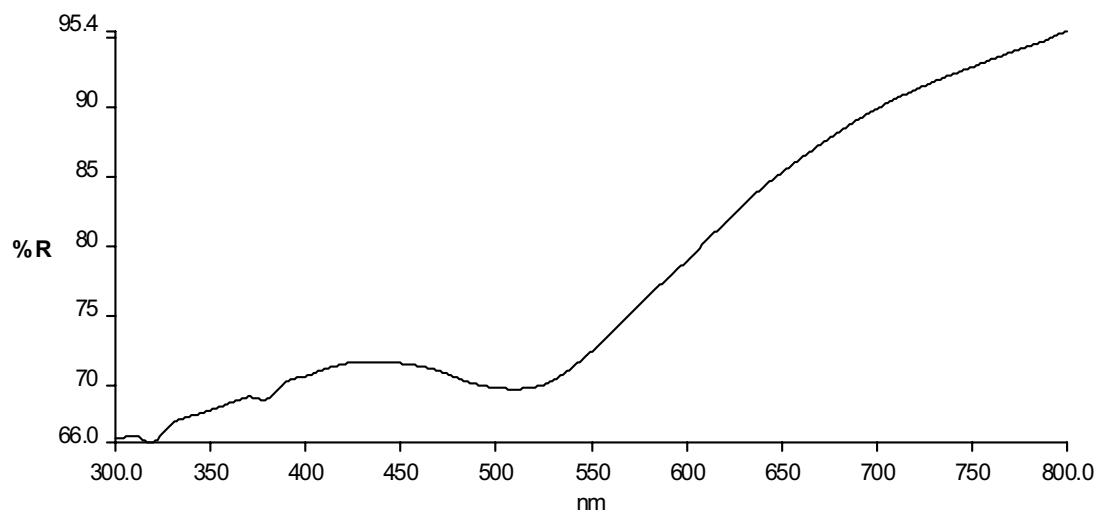
Εικόνα 72: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Χένα μάλλινου υφάσματος



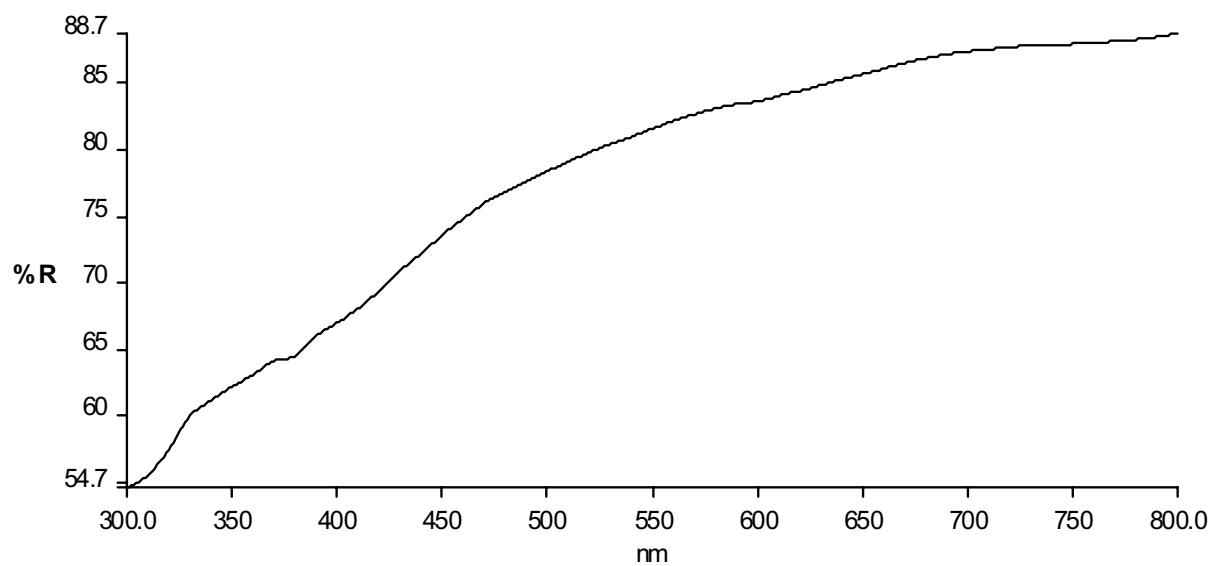
Εικόνα 73: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Χένα βαμβακερού υφάσματος



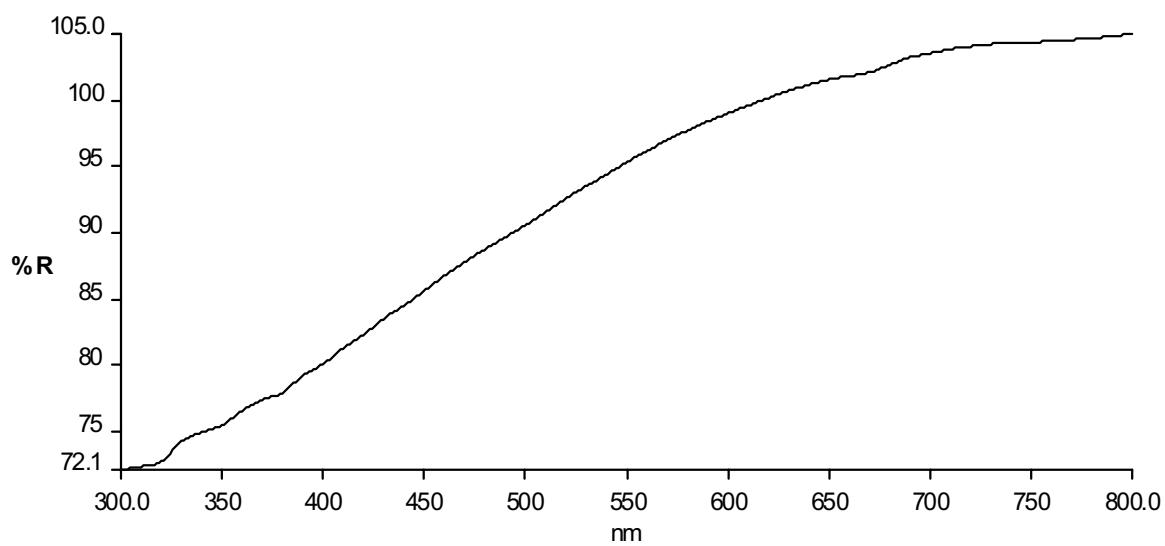
Εικόνα 74: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 75: Φάσμα Ανάκλασης(Ρ%) του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο βαμβακερού υφάσματος



Εικόνα 76: Φάσμα Ανάκλασης(R%) του μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 77: Φάσμα Ανάκλασης(R%) του βαμβακερού υφάσματος

п

а

р

á

р

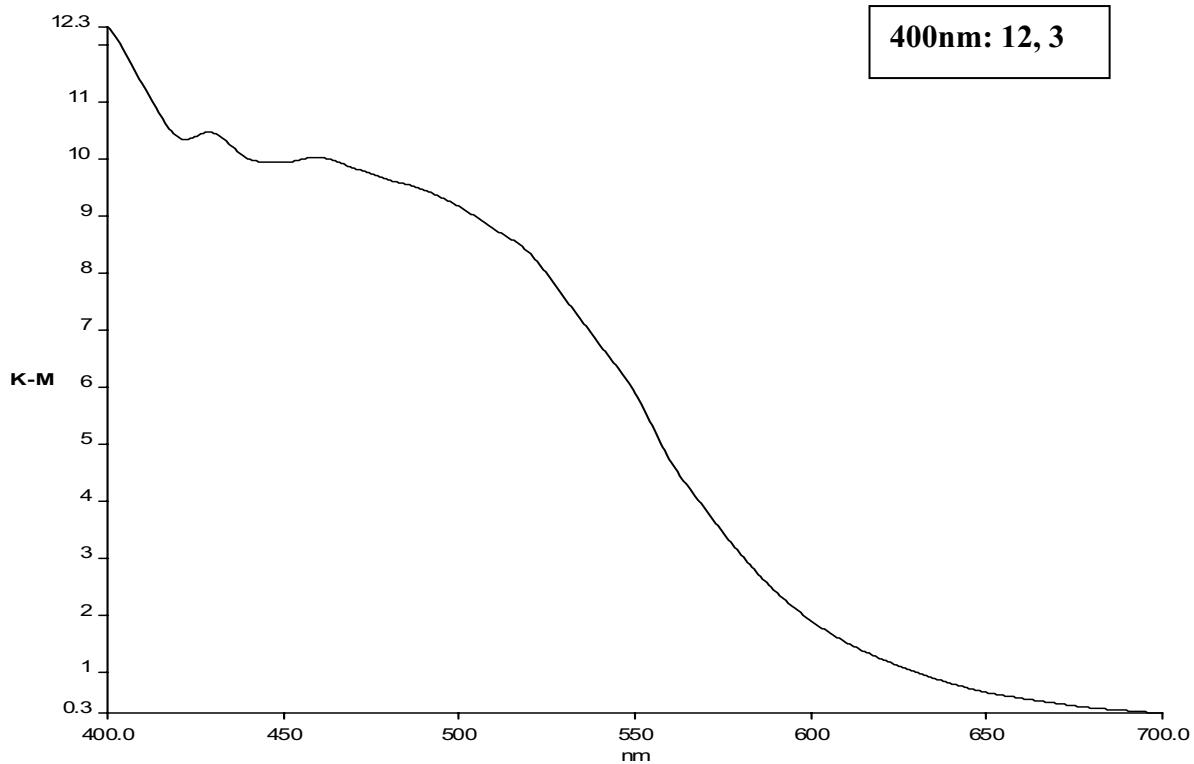
т

н

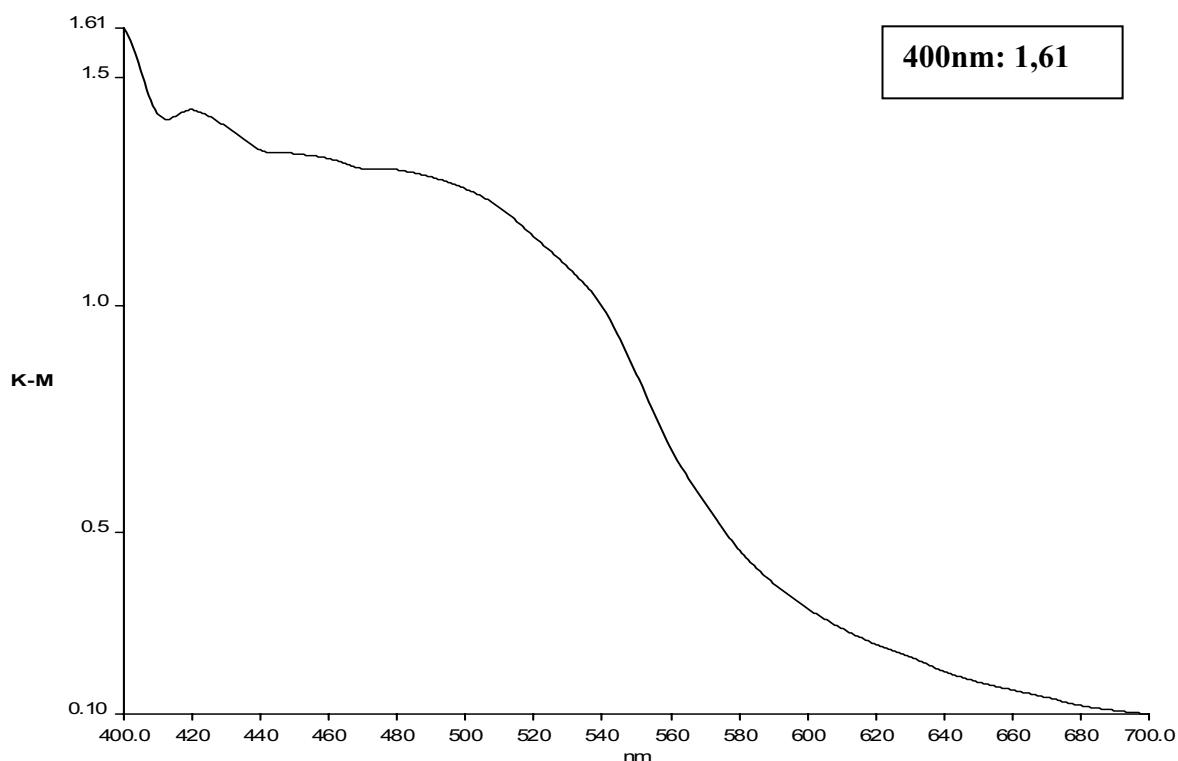
и

а

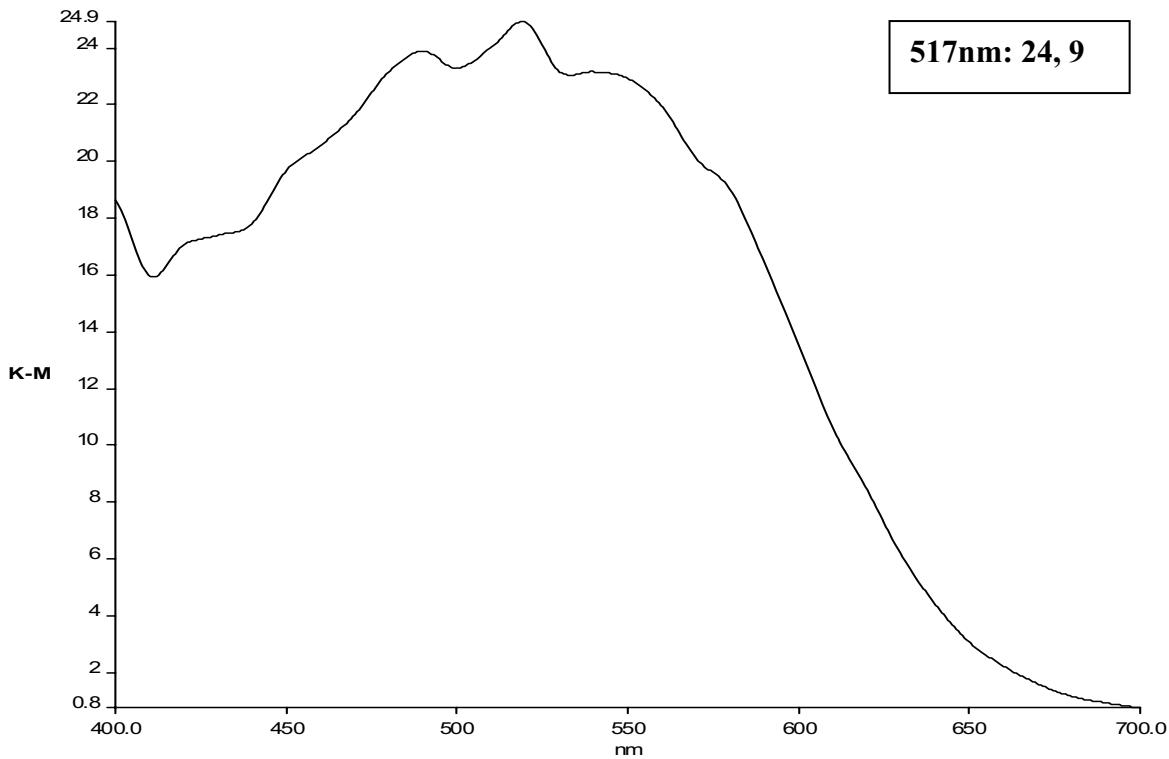
Г



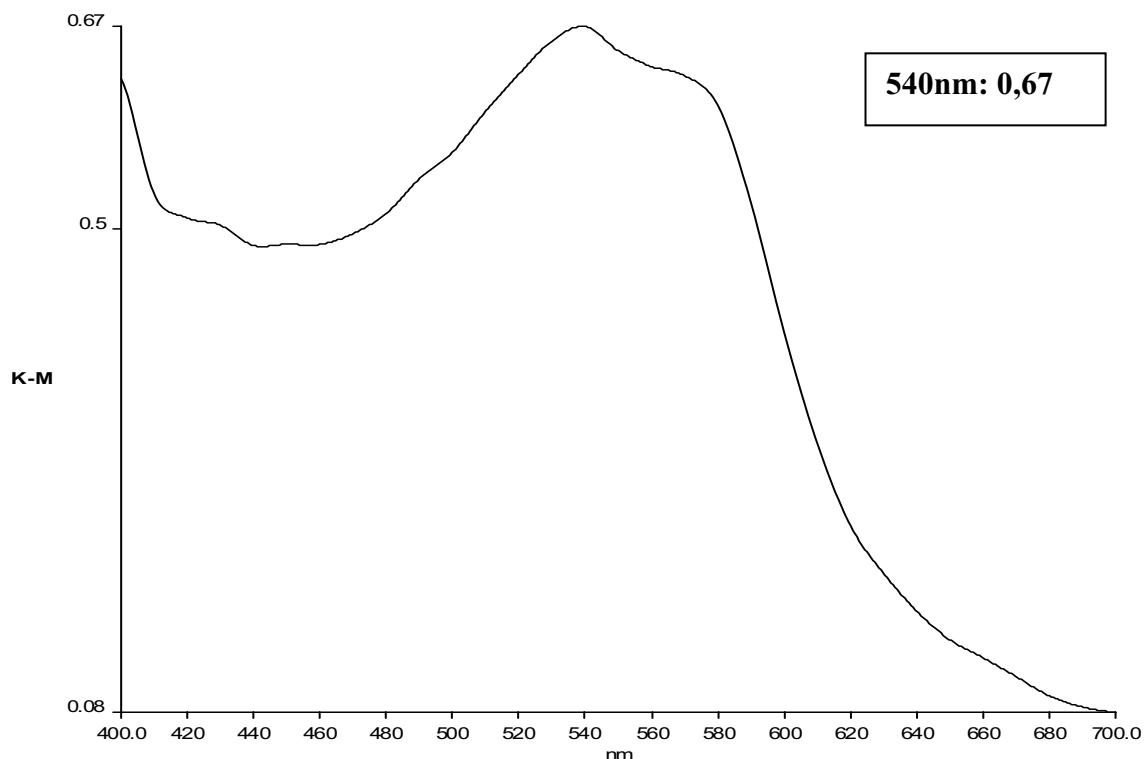
Εικόνα 78: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι μάλλινου υφάσματος



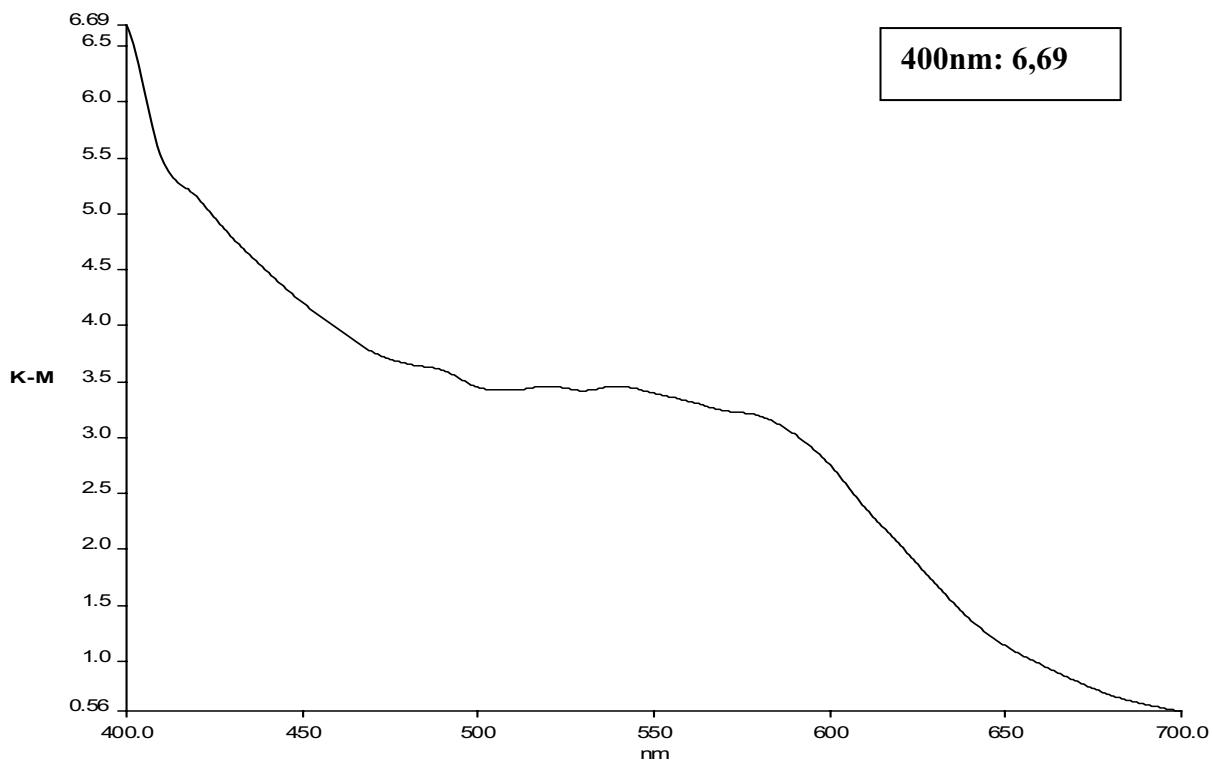
Εικόνα 79: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Ριζάρι βαμβακερού υφάσματος



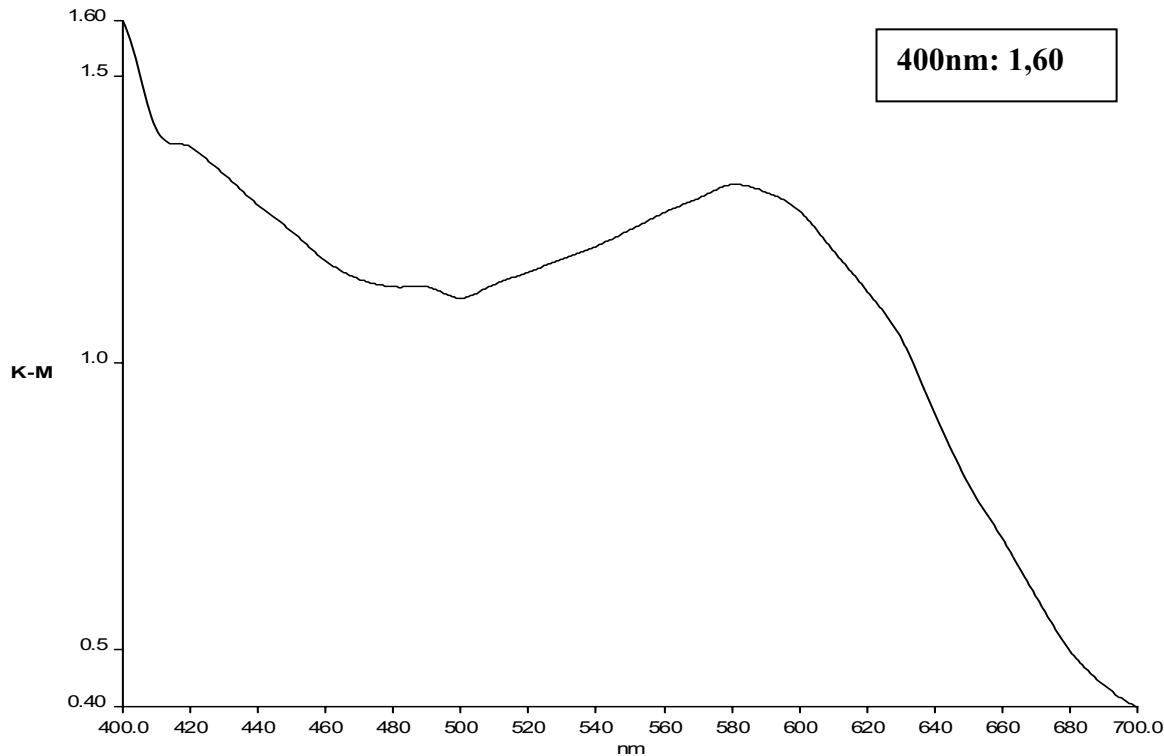
Εικόνα 80: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη μάλλινου υφάσματος



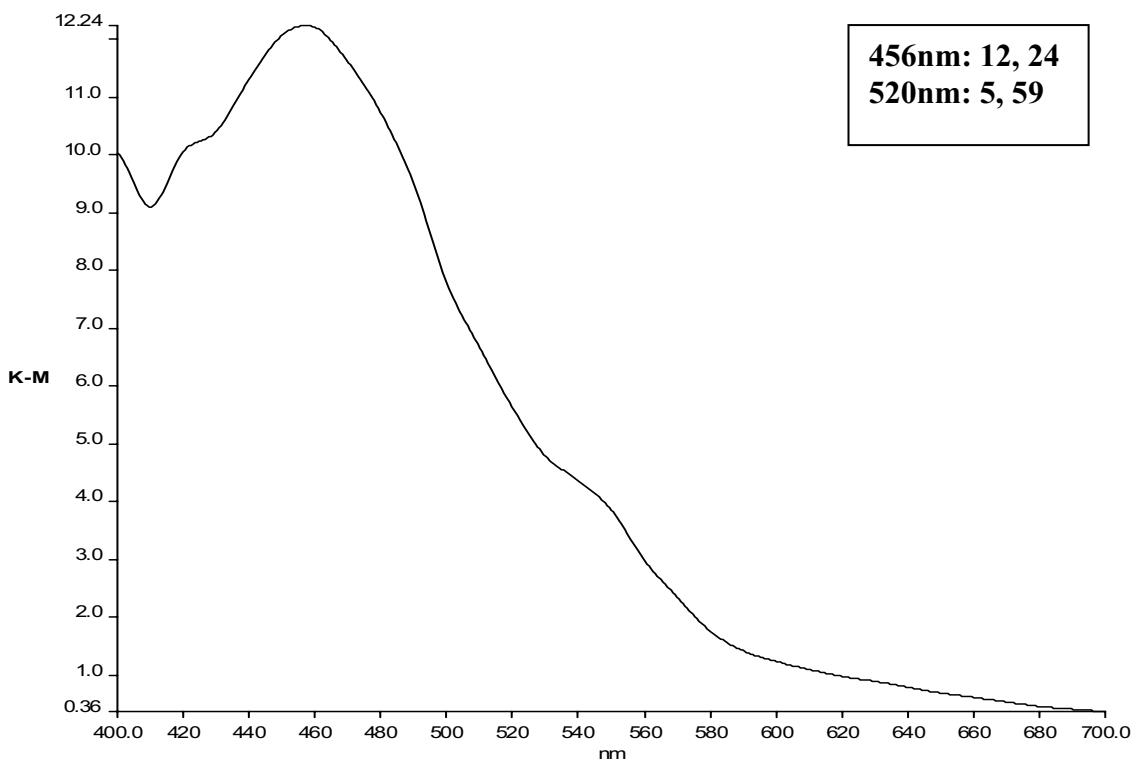
Εικόνα 81: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Κογχινίλη βαμβακερού υφάσματος



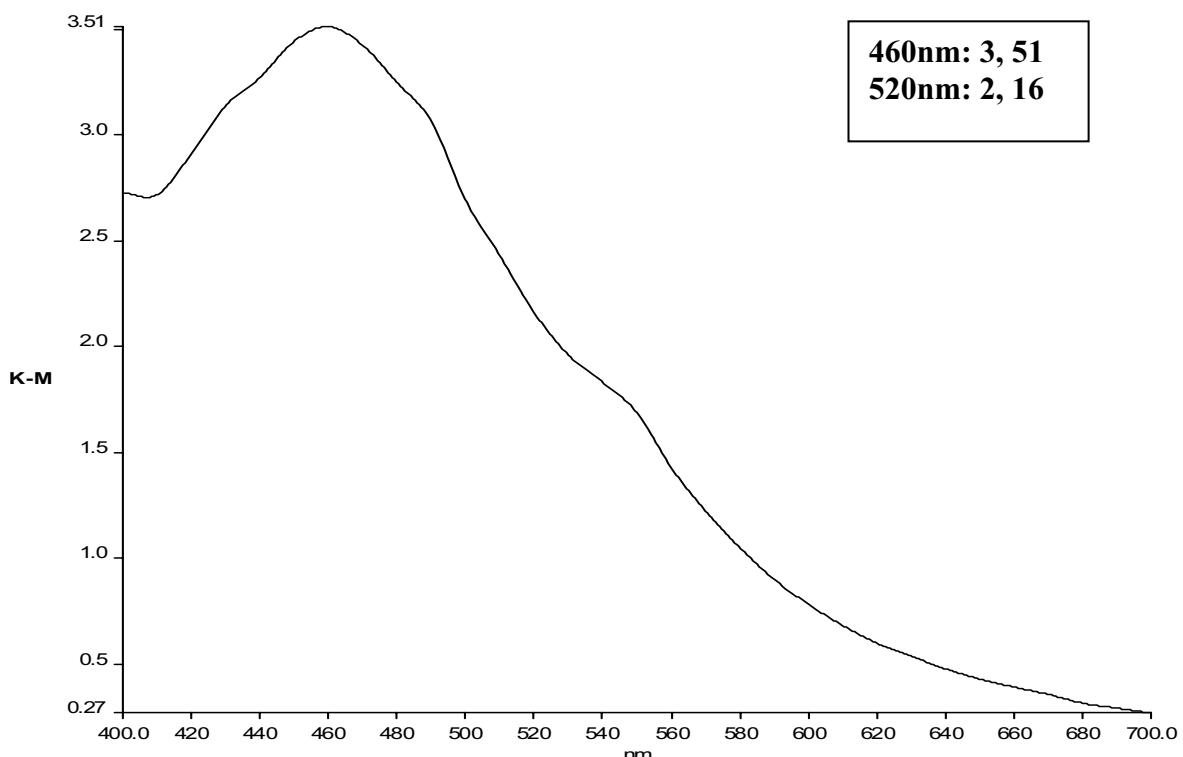
Εικόνα 82: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα μάλλινου υφάσματος



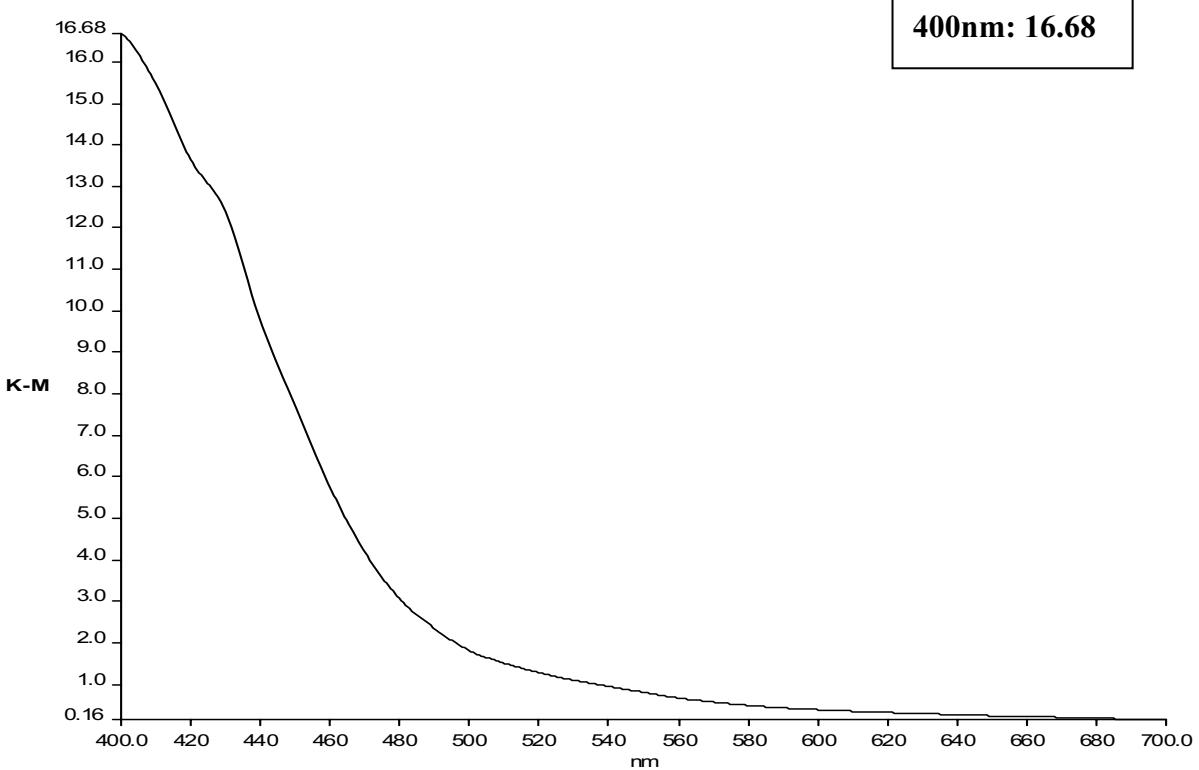
Εικόνα 83: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Αλκάνα βαμβακερού υφάσματος



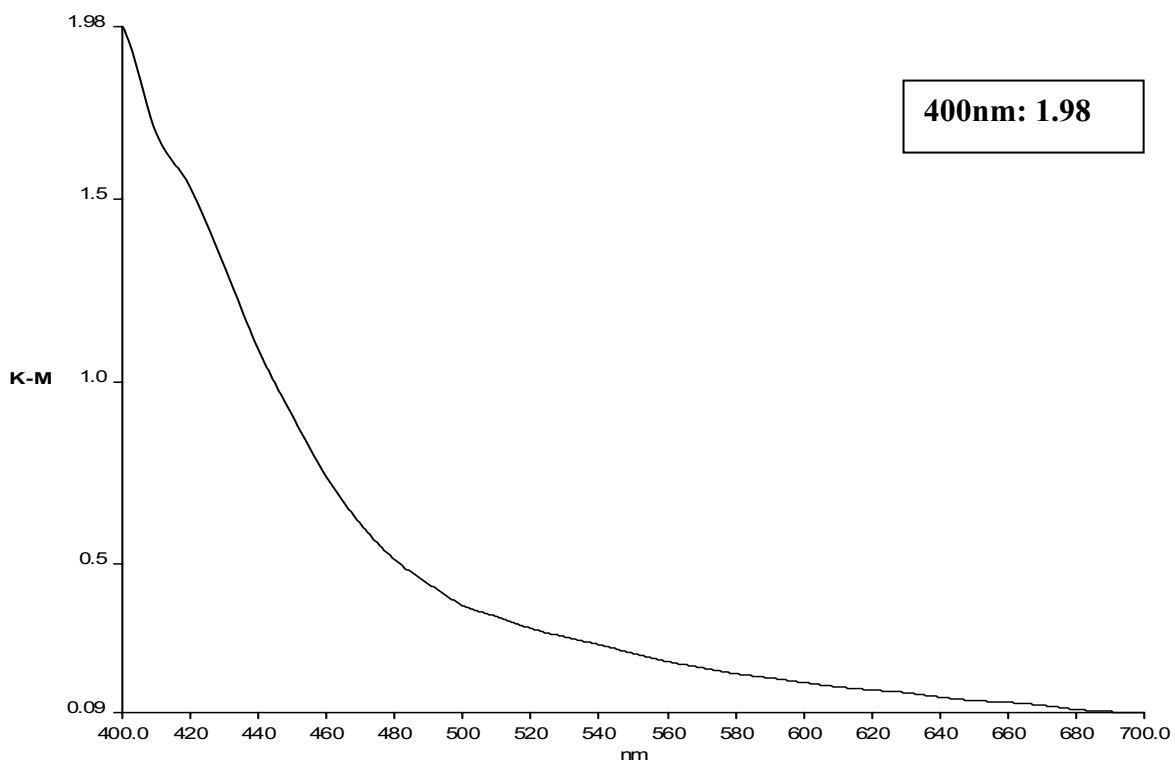
Εικόνα 84: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 85: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Αιματόξυλο βαμβακερού υφάσματος

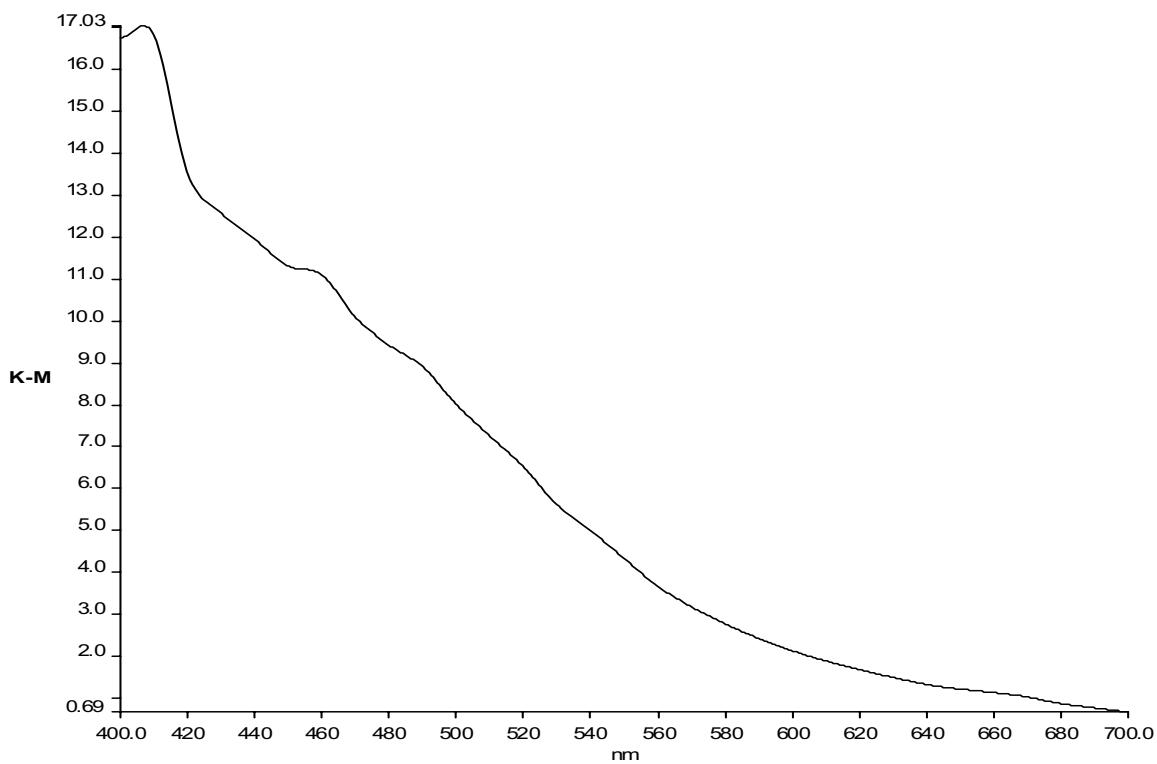


Εικόνα 86: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Κνήκο μάλλινου υφάσματος



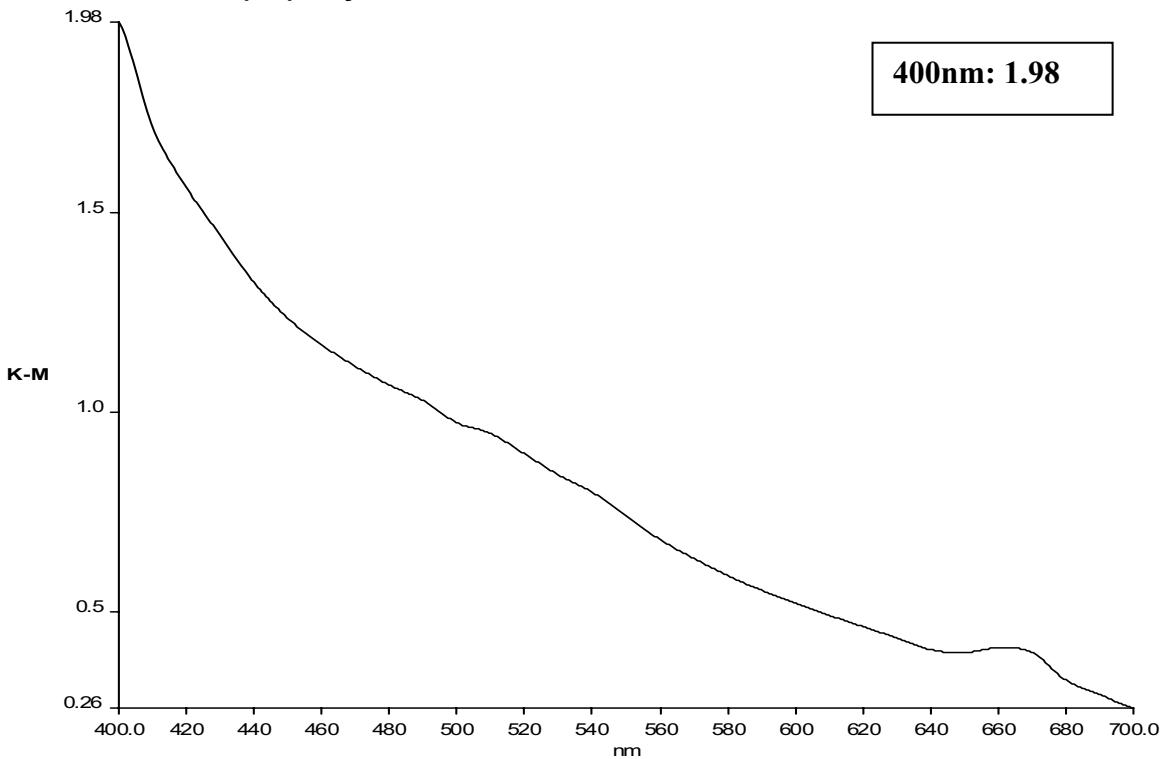
Εικόνα 87: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Κνήκο βαμβακερού υφάσματος

407nm: 17.0

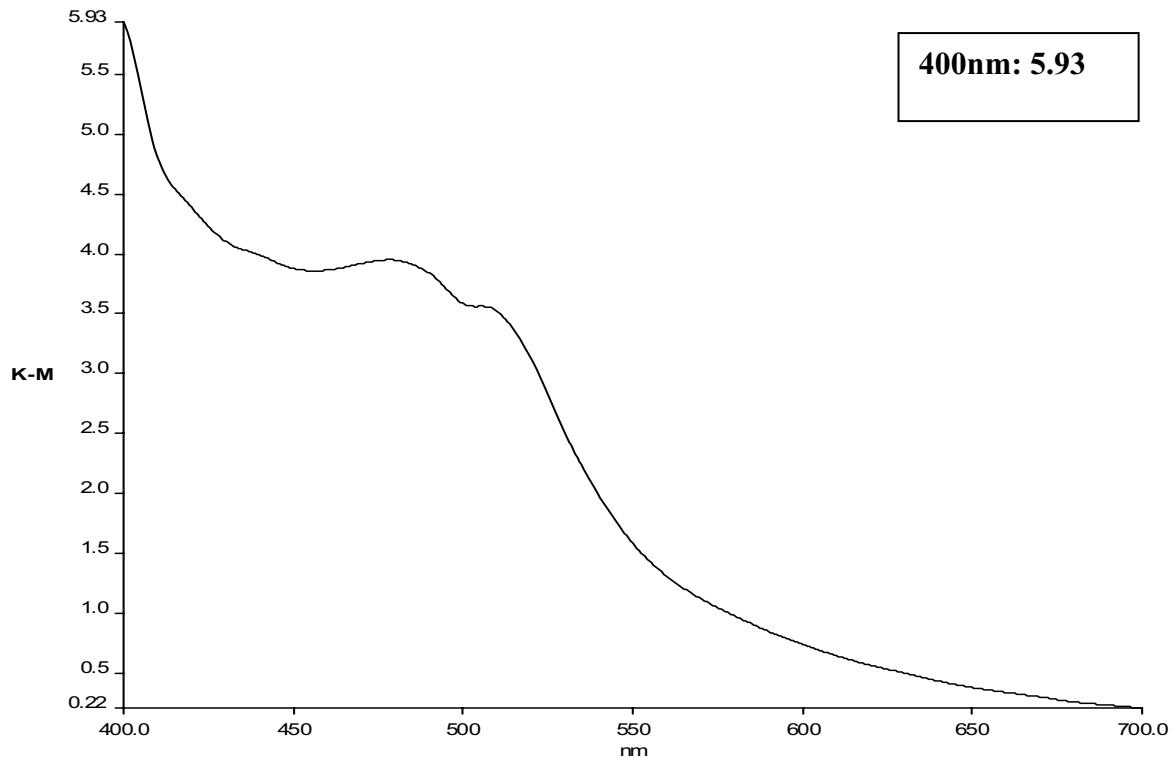


Εικόνα 88: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απτευθείας βαμμένου με Χένα μάλλινου υφάσματος

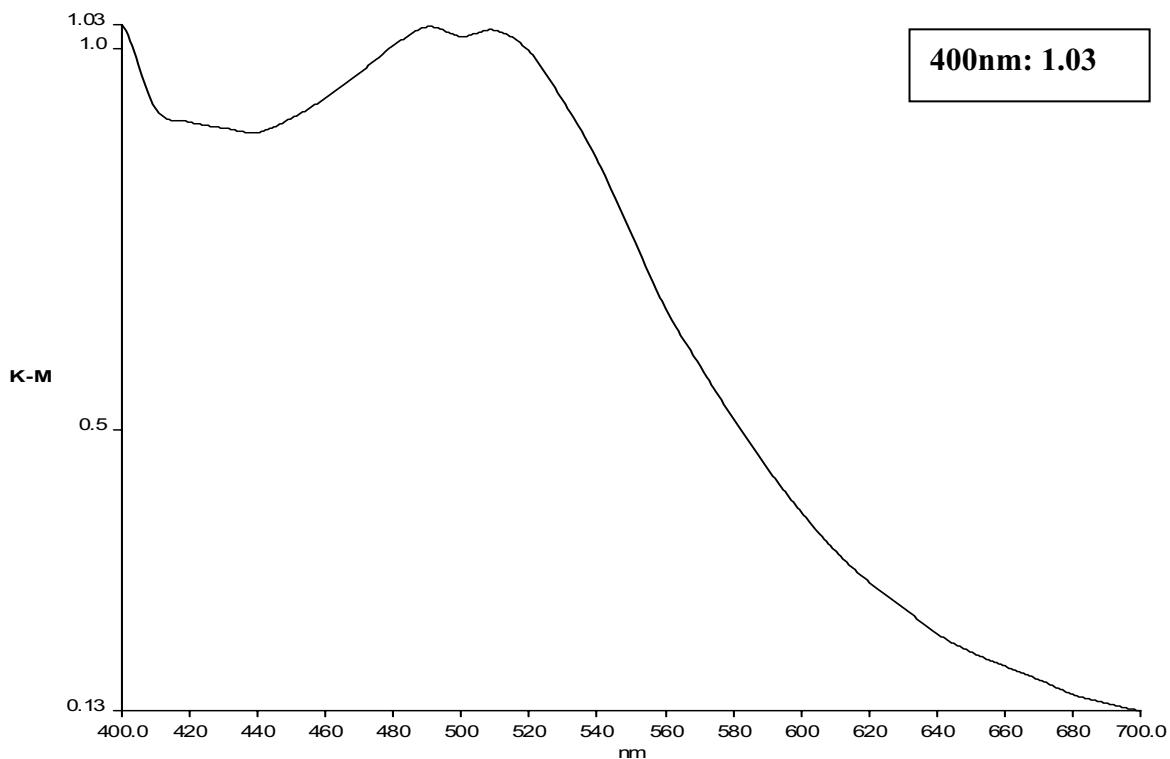
400nm: 1.98



Εικόνα 89: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απτευθείας βαμμένου με Χένα βαμβακερού υφάσματος



Εικόνα 90: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο μάλλινου υφάσματος



Εικόνα 91: Το K/S (K-M units) στο λ_{max} του απευθείας βαμμένου με Σανταλόξυλο βαμβακερού υφάσματος

π

α

ρ

á

ρ

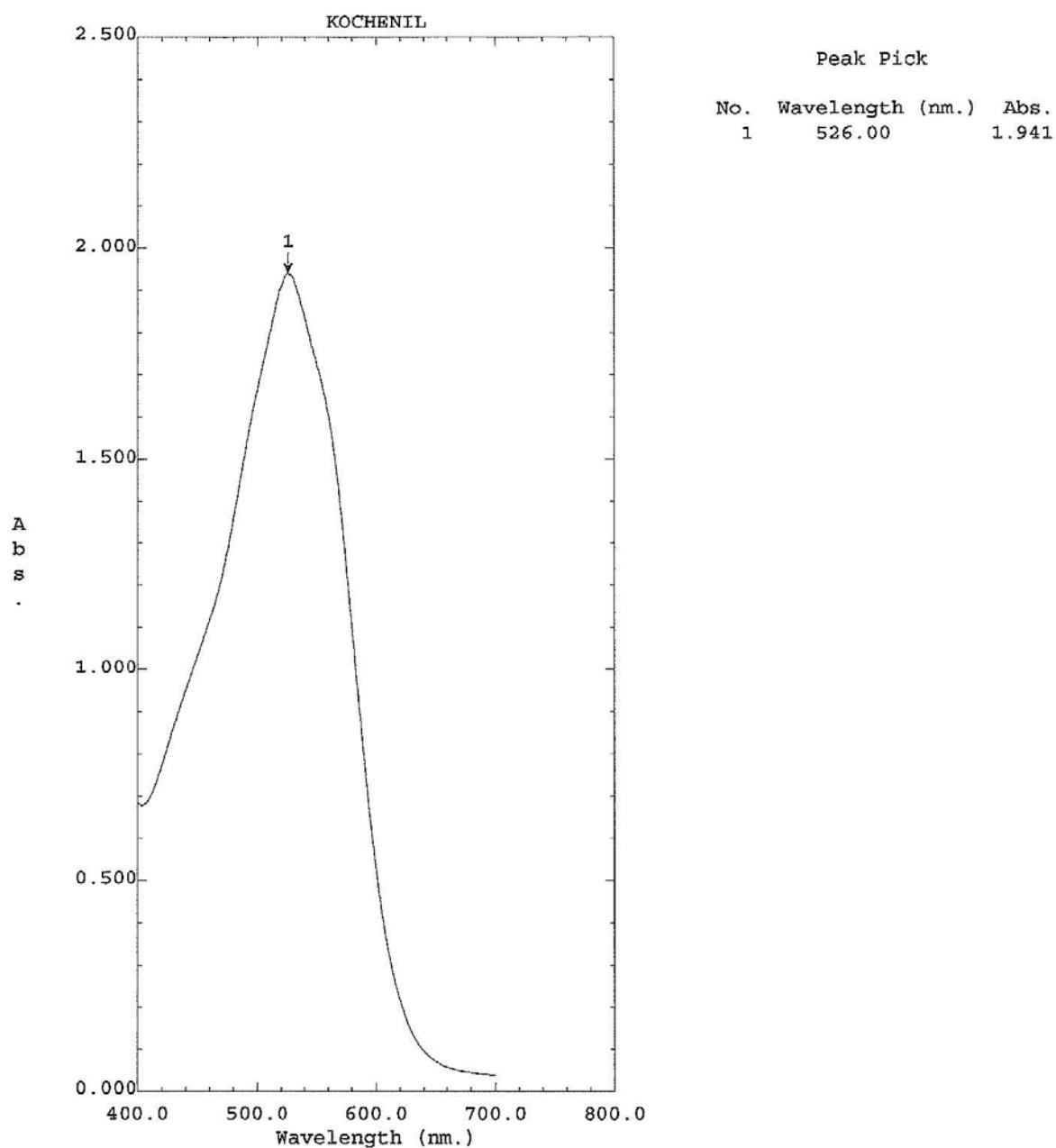
T

η

μ

α

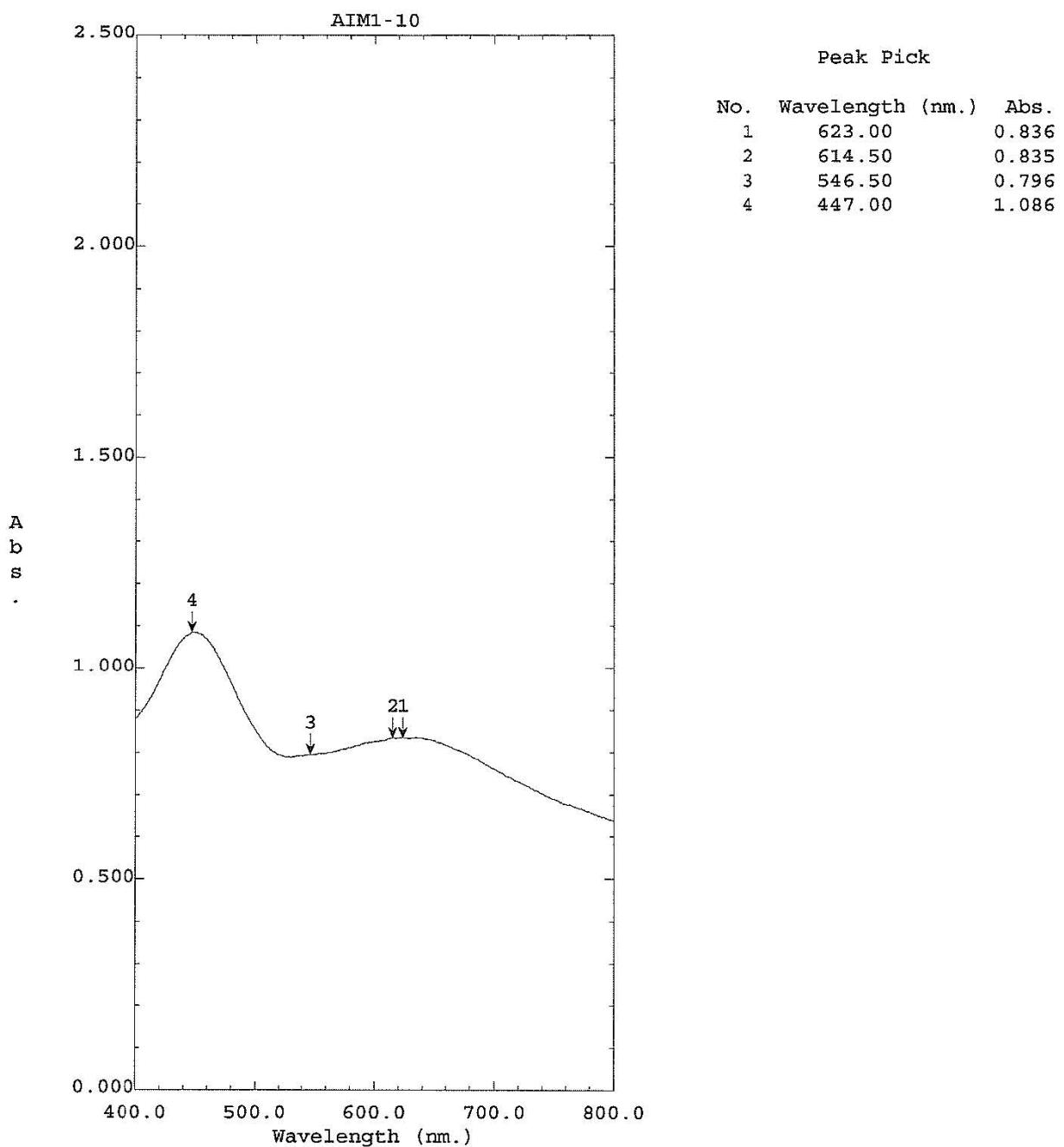
Δ

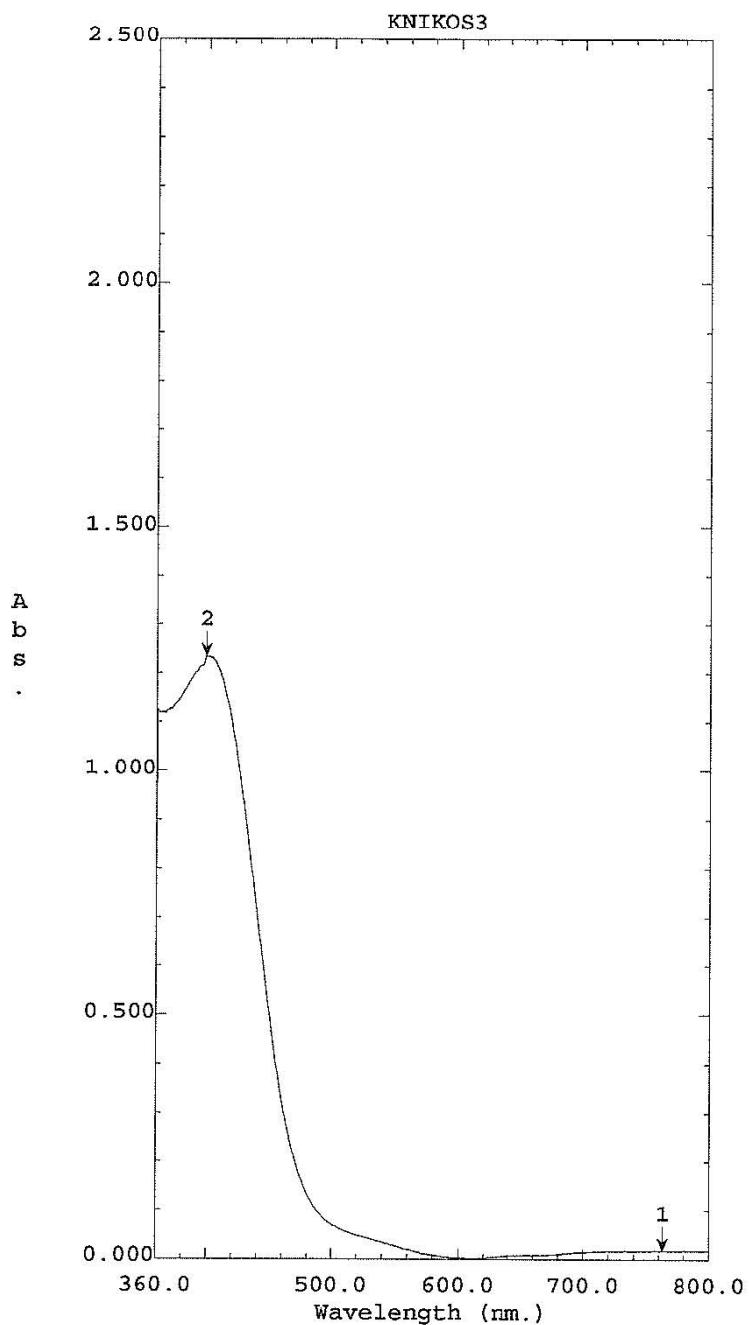


File Name: KOCHENIL

Created: 01:07 01/01/97
Data: Original

Measuring Mode: Abs.
Scan Speed: Fast
Slit Width: 1.0
Sampling Interval: 0.5





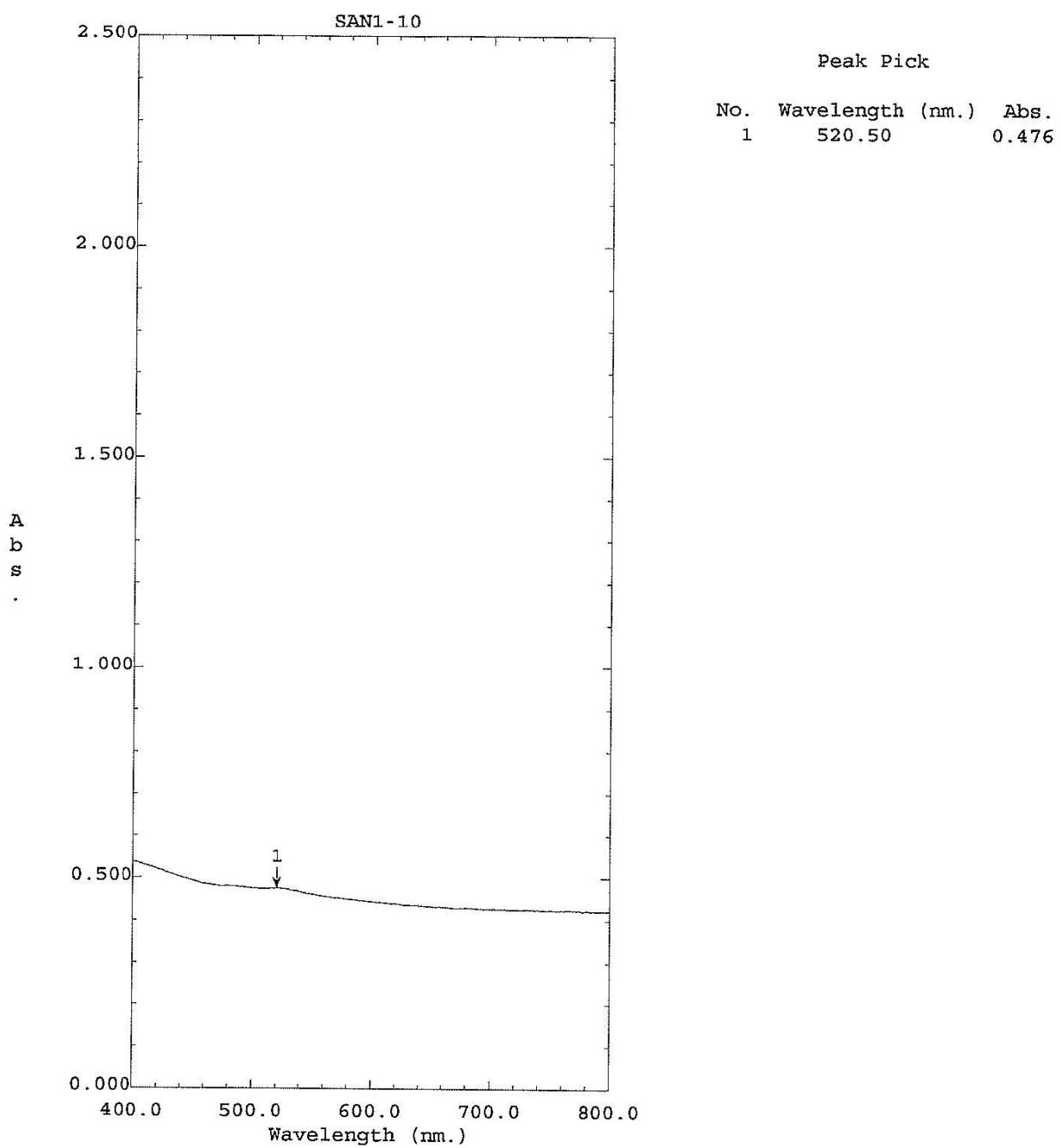
Peak Pick

No.	Wavelength (nm.)	Abs.
1	763.00	0.019
2	399.00	1.235

File Name: KNIKOS3

Created: 00:41 01/01/97
Data: Original

Measuring Mode: Abs.
Scan Speed: Fast
Slit Width: 1.0
Sampling Interval: 0.5



File Name: SAN1-10

Created: 00:30 01/01/97
Data: Original

Measuring Mode: Abs.
Scan Speed: Fast
Slit Width: 1.0
Sampling Interval: 0.5

B

I

B

L

I

O

Y

P

a

φ

I

a

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ε. Τσατσαρώνη, Σ. Πεγιάδου και Ι. Ελευθεριάδης, *Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Χρωμάτων*, Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2002.
- 2) Γ. Χρυσουλάκης και Σ. Σωτηροπούλου, *Η συμβολή της Επιστήμης του Χρώματος στη Χρωματομετρική Μελέτη των Ζωγραφικών Έργων Τέχνης και των Εικονογραφημένων Ιστορικών Μνημείων*, Διαγνωστικό Κέντρο Έρευνας και Μελέτης Βυζαντινής Αγιογραφίας, Ορμύλια 1998.
- 3) Ε. Καμπασακάλη, *Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Χρωστικών σε Έργα Τέχνης επί Χάρτου της Σύγχρονης Ζωγραφικής*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007.
- 4) Ε. Τσατσαρώνη, Σ. Πεγιάδου και Ι. Ελευθεριάδης, *Σημειώσεις στις Υφάνσιμες ίνες*, Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007.
- 5) Ε. Μικροπούλου, Ε.Βαρέλλα, Ε. Τσατσαρώνη και Ι. Ελευθεριάδης, *Χρώμα Μερικών Φυσικών Χρωστικών της Παραδοσιακής Υφαντουργίας*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 8^ο Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου 2004.
- 6) Μ. Ανδριώτης, *Η Διάδοση Παραδοσιακών Τεχνικών Βαφής μέσα από Σχολικές Δραστηριότητες και τα Αναλυτικά Προγράμματα του Γυμνασίου*.
- 7) Σ. Σαμπάνη, Πτυχιακή Εργασία, *Βαφή Ινών με Φυτικές Χρωστικές: Ακονιζά (Inula Viscosa L.)*, Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2006.
- 8) Ι. Καραπαναγιώτης, *Εργαστηριακή Άσκηση: Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης*, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Πολυτεχνικής Σχολής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Διαγνωστικό Κέντρο Έργων Τέχνης «Ορμύλια».
- 9) Α.Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, Α. Λιάκου, Π. Λασκαρίδου και Μ. Παπαγεωργίου, *Χημεία και Καθημερινή Ζωή. Χρώματα. Η Πράσινη Προσέγγιση*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- 10) Νικόλαος Γ. Βαβρίτσας, *Σπηλιώτικα, Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Γρεβενών, Γρεβενά* 2006.
- 11) P.Weigle, *Natur Farben Fuer Modernes Weben*, Hornemann Verlag,Bonn-Rottgen, 1976.
- 12) E. Spranger, *Grundlagen der Pflanzenfaerberei auf Wolle*, 3rd Edition, Eugen Rentsch Verlag, Stuttgart, 1975.

- 13) R.D. Lillie, *The Red Dyes Used by Ancient Dyers: Their Probable Identity*, Dept of Pathology, Louisiana State University Medical Center, 1979.
- 14) G.W. Taylor, *Natural Dyes in Textile Applications*, York Archaeological Trust Conservation Laboratories, 1986.
- 15) T. King and R.A. Stewart. *Dyes and Dyeing*, Griffin & George Ltd, Middlesex, 1970.
- 16) S. Grierson^a, D.G. Duff^b and R.S. Sinclair^b, *The Colour and Fastness of Natural Dyes of the Scottish Highlands*, ^aNewmiln farm and ^bDept of Chemistry, Paisley College of Technology, Scotland, 1985.
- 17) E.G. Tsatsaroni and I.C. Eleftheriadis, *The Colour and Fastness of Natural Saffron*, Laboratory of Organic Chemical Technology, Aristotle University of Thessaloniki, 1994.
- 18) J.J. Lee^a, H.H. Lee^a, S.I. Eom^b and J.P. Kim^a, *Lightfastness of Natural Dyes on Protein Fibres*, ^aSchool of Materials Science and Engineering, College of Engineering and ^bAgency of Technology and Standards, Korea, 2001.
- 19) Hironori Oda, *Improvement of the Light Fastness of Natural Dyes: the Action of Singlet Oxygen Quenchers on the Photofading of Red Carthamin*, Dept of Education, Nagoya Women's University, Japan, 2001.
- 20) C. Septhum, V. Rattanaphani and S. Rattanaphani, *UV-Vis Spectroscopic Study of Natural Dyes with Alum as a Mordant*, School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, 2007.
- 21) Bilgehan Guzel and Aydin Akgerman, *Mordant Dyeing of Wool by Supercritical Processing*, Chemical Engineering Dept, Texas A&M University, 2000.
- 22) G.J. Smith^a, I.J. Miller^b and V. Daniels^c, *Phototendering of Wool Sensitized by Naturally Occurring Polyphenolic Dyes*, ^aNew Zealand Institute for Industrial Research, ^bCarina Chemical Laboratories Ltd, ^cConservation Dept, Royal College of Art, 2005.
- 23) P.S. Vankar^a, R. Shanker^a, D. Mahanta^b and S.C. Tiwari^c, *Ecofriendly Sonicator Dyeing of Cotton with Rubia Cordifolia Linn. Using Biomordant*, ^aFacility for Ecological and Analytical Testing, Indian Institute of Technology, ^bArunachal Pradesh State Council for Science and Technology, ^cDept of Forestry, Wildlife and Environmental Sciences, 2006.
- 24) Ester S. B. Ferreira^a, Alison N. Hulme^a, Hamish McNab^a and Anita Quye^b, *The Natural Constituents of Historical Textile Dyes*, ^aSchool of Chemistry, The University of Edinburgh and ^bNational Museums of Scotland, 2004.

- 25) Maria Perla Colombini, Alessia Andreotti, Cecilia Baraldi, Ilaria Degano, Jeannette Jacqueline Łucejko, *Colour Fading in Textiles: A Model Study on the Decomposition of Natural Dyes*, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Italy, 2007.
- 26) Nikhil Gokhale¹, Subhash Padhye¹, Chris Newton² and Robin Pritchard³, *Hydroxynaphthoquinone Metal Complexes as Antitumor Agents X: Synthesis, Structure, Spectroscopy and in Vitro Antitumor Activity of 3-methyl-phenylazo Lawsone Derivatives and their Metal Complexes Against Human Breast Cancer Cell Line MCF-7*, ¹Dept of Chemistry, University of Pune, India, ²Dept of Medicine, University of Hull, UK and ³Dept of Chemistry, UMIST, UK, 2000.
- 27) Shingo Sato¹, Toshihiro Kumazawa, Hiroyuki Watanabe, Koji Takayanagi, Shigeru Matsuba, Jun-ichi Onodera, Heitaro Obara, and Kimio Furuhata², *Synthesis of Carthamin Acetate, the Red Pigment in Safflower Petals*, ¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University and ²School of Pharmaceutical Sciences, Kitasato University, 2001.
- 28) Alyson V. Whitney¹, Richard P. Van Duyne¹ and Francesca Casadio², *An Innovative Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Method for the Identification of Six Historical Red Lakes and Dyestuffs*, ¹Department of Chemistry, Northwestern University and ²The Art Institute of Chicago, USA, 2005.
- 29) Howell G. M. Edwards^a, Luiz F. C. de Oliveira^{ab} and Mark Nesbitt^c, *Fourier-Transform Raman Characterization of Brazilwood Trees and Substitutes*, ^aDepartment of Chemical and Forensic Sciences, University of Bradford, UK, ^bNúcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brazil, ^cCentre for Economic Botany, Royal Botanic Gardens, UK, 2002.
- 30) A. Sheffield and M.J. Doule, *Uptake of Copper (II) by Wool*, Department of Chemistry, Allegheny College, Pennsylvania, U.S.A, 2005.
- 31) Daniela Cristea and Gerard Vilarem, *Improving Light Fastness of Natural Dyes on Cotton Yarn*, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, France, 2005.
- 32) A.G.Lloyd, *Extraction and Chemistry of Conhineal*, Lloyd and Associates, Wales, Great Britain, 1979.
- 33) L.J. Larson and J.I. Zink, *Ligand-Centered Luminescence and Deactivation by Ligand Field States in Alizarin Complexes*, Dept of Chemistry and Biochemistry, University of California, 1989.

- 34) H. Puchtler, S.N. Meloan and M.S. Terry, *On the History and Mechanism of Alizarin Red S Stains for Calcium*, Dept of Pathology, Medical College of Georgia, 1968.
- 35) D. Gupta, S. Kumari and M. Gulrajani, *Dyeing Studies with Hydroxyanthraquinones Extracted from Indian Madder. Part 1: Dyeing of Nylon with Purpurin*, Dept of Textile Technology, Indian Institute of Technology, 2001.
- 36) R. Shanker, P. Vankar, *Dyeing Cotton, Wool and Silk with Hibiscus Mutabilis (Gulzuba)*, Facility for Ecological and Analytical Testing, Indian Institute of Technology, 2007.
- 37) R. Bhuyan and C.N. Saikia, *Isolation of Colour Components from Native Dye-Bearing Plants in Northeastern India*, Regional Research Laboratory, Council for Scientific and Industrial Research (CSIR), 2005.
- 38) J.R. Baker, *Experiments on the Action of Mordants*, Cytological Laboratory, Dept of Zoology, University Museum, Oxford, 1960.
- 39) A.C. Dweck, Technical Editor, *Natural Ingredients for Colouring Hair*, International Journal of Cosmetic Science, 2002.
- 40) P.S. Vankar, *Chemistry of Natural Dyes*, Facility for Ecological and Analytical Testing in IIT, Kanpur, 2000.
- 41) E. Mikropoulou, E. Tsatsaroni and E. Varela, *Revival of Traditional European Dyeing Techniques: Yellow and Red Colorants*, Aristotle University of Thessaloniki, Journal of Cultural Heritage (Υπό Δημοσίευση).
- 42) G.G. Balakina, V.G. Vasiliev, E.V. Karpova and V.I. Mamatyuk, *HPLC and Molecular Spectroscopic Investigations of the Red Dye Obtained from an Ancient Pazyryk Textile*, Laboratory of Physical Methods of Investigations, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2005.
- 43) Jowita Orska-Gawrys^a, Izabella Surowiec^b, Jerzy Kehl^c, Hanna Rejniak^c, Katarzyna Urbaniak-Walczak^c and Marek Trojanowicz^{a,b}, *Identification of Natural Dyes in Archeological Coptic Textiles by Liquid Chromatography with Diode Array Detection*, ^aInstitute of Nuclear Chemistry and Technology, Poland, ^bDept of Chemistry, Laboratory for Flow Analysis and Chromatography, Warsaw University, Poland, ^cNational Museum, Poland, 2003.
- 44) I. Boldizsár^a, Z. Szűcs^b, Zs. Füzfai^c and I. Molnár-Perl^c, *Identification and Quantification of the Constituents of Madder Root by Gas Chromatography and High-Performance Liquid Chromatography*, ^aDepartment of Plant Anatomy, L. Eötvös University, Hungary, ^bResearch Institute of Medicinal Plants, Hungary, ^cInstitute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Hungary, 2006.

- 45) Bogdan Szostek^a, Jowita Orska-Gawrys^b, Izabella Surowiec^c and Marek Trojanowicz^c, *Investigation of Natural Dyes Occurring in Historical Coptic Textiles by High-Performance Liquid Chromatography with UV-Vis and Mass Spectrometric Detection*, ^aDuPont Haskell Laboratory for Health and Environmental Sciences, USA, ^bInstitute of Nuclear Chemistry and Technology, Poland, ^cDept of Chemistry, Warsaw University, Poland, 2003.
- 46) Michael Hovaneissian, Paul Archier and Catherine Vieillescazes, *Influence of Cetophenolic and Diphenolic Intramolecular Hydrogen Bonding on the Chromatographic and Spectroscopic Properties of Hydroxyanthraquinones*, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, France, 2007.
- 47) Frank E. Lancaster and James F. Lawrence, *High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Carminic Acid, a- and b-bixin, and a- and 3-norbixin, and the Determination of Carminic Acid in Foods*, Food Research Division, Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Protection Branch, Health Canada, Canada, 1995.
- 48) Rosario Blanc^a, Teresa Espejo^b, Ana López-Montes^b, David Torres^c, Guillermo Crovetto^a, Alberto Navalón^a and José Luis Vilchez^a, *Sampling and Identification of Natural Dyes in Historical Maps and Drawings by Liquid Chromatography with Diode-Array Detection*, ^aResearch Group of Analytical Chemistry and Life Sciences, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, Spain, ^bDept of Painting, Faculty of Fine Art, University of Granada, Spain, ^cRoyal Chancellery Archives in Granada, Spain, 2006.
- 49) Izabella Surowiec^a, Anita Quye^b and Marek Trojanowicz^a, *Liquid Chromatography Determination of Natural Dyes in Extracts from Historical Scottish Textiles Excavated from Peat Bogs*, ^aDepartment of Chemistry, Warsaw University, Poland, ^bNational Museums of Scotland, 2005.
- 50) Petra Novotná, Veřa Pacáková, Zuzana Bosačová and Karel Stulík, *High-Performance Liquid Chromatographic Determination of some Anthraquinone and Naphthoquinone Dyes Occurring in Historical Textiles*, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Czech Republic, 1999.
- 51) Ioannis Karapanagiotis^a and sist. Daniilia^a, Andreas Tsakalof^b and Yannis Chryssoulakis^c, *Identification of Red Natural Dyes in Post-Byzantine Icons by HPLC*, ^aOrmylia Art Diagnosis Centre, Sacred Convent of the Annunciation, Ormylia, Chalkidiki, Greece, ^bUniversity of Thessaly, Department of Medicine, Larisa, Greece, ^cNational Technical University of Athens, Department of Chemical Engineering, Athens, Greece, 2005.

- 52) Sophronia Gallop, *How To Dye Cloth*, Yale-New Haven Teachers Institute,
www.yale.edu/ynhti/curriculum/units/1987/6/87.06.06.x.html
- 53) *Mordants*
<http://stainsfile.info/StainsFile/theory/mordant.html>
- 54) *What are protein textiles?*
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/protein.htm>
- 55) Ε. Γ. ΧΑΤΖΗΣ, MSc ΓΕΩΠΟΝΟΣ, *Μέτρηση Χρώματος-Χρωματομετρία*
www.cold.org.gr/.../ΜΕΛΕΤΗ%20ΤΟΥ%20ΧΡΩΜΑΤΟΣ.pdf
- 56) *Using Natural Dyes*
<http://www.amsar.com/Natural-Color-Vegetable-Dyes/usingdyes.html>
- 57) *RESEARCH REPORT*
<http://www.selah.k12.wa.us/soar/sciproj2005/AudreH.html#report>
- 58) *Mordant dyes (chrome dyes)*
http://aida.ineris.fr/bref/bref_text/breftext/anglais/bref/BREF_tex_gb49.html
- 59) *Natural Dyes*
<http://www.angelfire.com/ok3/basketry/NaturalDyes.htm>
- 60) Anne Liese's Fibers and Stuff, *Mordants and Metal Dyes, History of Metals in dyeing*
http://www.geocities.com/anne_liese_w/Dyeing/dyemordants.htm
- 61) ERICA J. TIEDEMANN, & YIQI YANG, *FIBER-SAFE EXTRACTION OF RED MORDANT DYES FROM HAIR FIBERS*, JAIC 1995, Volume 34, Number 3, Article 4 (pp. 195 to 206)
http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic34-03-004_idx.html
- 62) Lois Fruen, *Ancient Dyes*
<http://realscience.breckschool.org/upper/fren/files/Enrichmentarticles/files/AncientDyes/AncientDyes.html>
- 63) Diane Grau, Ordean School, Duluth, MN Bruce Jones, The Blake School, Hopkins, MN, *A LESSON TO DYE FOR*, An Integrated Science-History-Art Unit On Plant Dyes, The Bakken A Library and Museum of Electricity in Life
<http://www.thebakken.org/education/SciMathMN/plant-dyes/dyes1.htm#Mordants>
- 64) *NATURAL DYEING OF TEXTILES*
The Schumacher Centre for Technology & Development
http://practicalaction.org/docs/technical_information_service/dyeing_textiles.pdf
- 65) *Natural Colouring agents*
<http://www.vscht.cz/lam/new/banc.pdf>