

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΑΡΙΑ ΖΑΡΚΟΓΙΑΝΝΗ**  
ΧΗΜΙΚΟΣ M.Sc.

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών**

Διδακτορική Διατριβή

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΑΡΙΑ ΖΑΡΚΟΓΙΑΝΝΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ Μ.Σc.

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών**

Διδακτορική Διατριβή

Που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τομέα

Χημικής Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 19/12/2013

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγήτρια ΕΥΦΟΡΙΑ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ- Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Καθηγήτρια ΕΥΔΟΞΙΑ ΚΟΥΤΟΥΛΗ-ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ- Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής

Καθηγήτρια ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΗ ΣΑΜΑΡΑ- Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής

Καθηγήτρια ΕΙΡΗΝΗ ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Επικ. Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέκτορας ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της Μαρίας Ζαρκογιάννη, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 19/12/2013, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών». Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης.

### ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

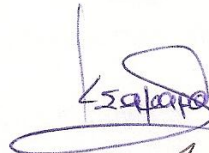
Καθηγήτρια ΕΥΦΟΡΙΑ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ



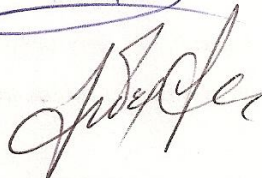
Καθηγήτρια ΕΥΔΟΞΙΑ ΚΟΥΤΟΥΛΗ-ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ



Καθηγήτρια ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΗ ΣΑΜΑΡΑ



Καθηγήτρια ΕΙΡΗΝΗ ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ



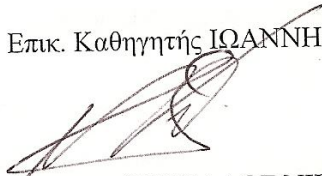
Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ



Επικ. Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ



Λέκτορας ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ



© Μαρία Ζαρκογιάννη

© Α.Π.Θ.

**«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών»**

ISBN

«Η έγκριση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως» (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ.2)

## ***Αφιέρωση***

*Η παρούσα διατριβή αφιερώνεται στο  
σύζυγό μου Ηλία και στους γονείς μου  
Χρήστο και Χριστίνα*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ-ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>viii</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ (ΑΓΓΛΙΚΗ-ΕΛΛΗΝΙΚΗ).....</b>	<b>1</b>
SUMMARY .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
<b>ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....</b>	<b>5</b>
<b>1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>9</b>
1.1. ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ.....	9
1.1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	9
1.1.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΙΝΩΝ.....	10
1.1.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ.....	11
1.1.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΕΣ ΙΝΕΣ.....	11
1.1.5. ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΙΝΙΚΕΣ ΙΝΕΣ.....	15
1.1.5.1. Μάλλινη ίνα.....	15
1.1.5.2. Μετάξι.....	18
1.1.6. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΗ ΙΝΑ (ΝΑΙΛΟΝ).....	19
1.2. ΧΡΩΜΑΤΑ- ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	20
1.2.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	20
1.2.2. ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ-Η ΑΙΣΘΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	23
1.2.3. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	25
1.2.4. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ.....	26
1.2.4.1. Αζωχρώματα σύμπλοκα με μέταλλα.....	28
1.2.5. ΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	31
1.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ.....	41
1.3.1. ΟΡΙΣΜΟΙ-ΕΝΝΟΙΕΣ.....	41
1.3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ NMR.....	42
1.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR.....	43
1.4.1. ΟΡΙΣΜΟΙ-ΕΝΝΟΙΕΣ.....	43
1.4.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	44
1.4.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	44
1.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis).....	46

<i>1.5.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ-ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (Νόμος Lambert-Beer)...</i>	<i>47</i>
<b>1.6. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ-ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ.....</b>	<b>48</b>
<i>1.6.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....</i>	<i>48</i>
<i>1.6.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗΣ.....</i>	<i>51</i>
<i>1.6.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ.....</i>	<i>51</i>
<i>1.6.4. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ.....</i>	<i>52</i>
<i>1.6.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.....</i>	<i>53</i>
<i>1.6.6. ΤΡΟΠΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....</i>	<i>54</i>
<i>1.6.7. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....</i>	<i>55</i>
<b>1.7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....</b>	<b>58</b>
<i>1.7.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....</i>	<i>58</i>
<i>1.7.2. ΛΥΧΝΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....</i>	<i>59</i>
<i>1.7.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΧRF.....</i>	<i>59</i>
<b>1.8. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (Atomic Absorption Spectroscopy).....</b>	<b>60</b>
<i>1.8.1. ΑΡΧΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS).....</i>	<i>61</i>
<i>1.8.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜ. ΑΠΟΡ.....</i>	<i>62</i>
<b>1.9. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ.....</b>	<b>63</b>
<i>1.9.1. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (Νόμος Kubelka-Munk).....</i>	<i>63</i>
<i>1.9.2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΕΝΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ-ΣΥΣΤΗΜΑ CIELAB.....</i>	<i>65</i>
<b>1.10. ΜΕΛΑΝΕΣ-ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ.....</b>	<b>70</b>
<i>1.10.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ.....</i>	<i>70</i>
<i>1.10.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΛΑΝΩΝ.....</i>	<i>71</i>
<i>1.10.2.1. pH.....</i>	<i>72</i>
<i>1.10.2.2. Επιφανειακή Τάση.....</i>	<i>72</i>
<i>1.10.2.3. Ιξώδες.....</i>	<i>74</i>
<i>1.10.2.4. Αγωγιμότητα.....</i>	<i>76</i>
<i>1.10.3. ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ.....</i>	<i>77</i>
<i>1.10.3.1. Ιστορική Αναδρομή.....</i>	<i>77</i>
<i>1.10.3.2. Πλεονεκτήματα της ψηφιακής εκτύπωσης.....</i>	<i>81</i>
<i>1.10.3.3. Ψηφιακοί εκτυπωτές.....</i>	<i>82</i>
<b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>83</b>

<b>2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ.....</b>	<b>83</b>
2.1.1. Υλικά-Αντιδραστήρια-Διαλύτες.....	83
3.1.2. Συσκευές.....	84
3.1.3. Σύνθεση του Αζωχρώματος I.....	85
3.1.4. Σύνθεση Συμπλόκων Χρωμάτων-Συμπλοκοποίηση του Αζωχρώματος I.....	86
3.1.5. Σύνθεση του Αζωχρώματος II.....	88
3.1.6. Σύνθεση Συμπλόκων Χρωμάτων-Συμπλοκοποίηση του Αζωχρώματος II.....	88
<b>2.2. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ.....</b>	<b>90</b>
<b>2.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRF).....</b>	<b>93</b>
<b>2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....</b>	<b>94</b>
<b>2.5. ΒΑΦΗ.....</b>	<b>94</b>
<b>2.6. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ.....</b>	<b>95</b>
<b>2.7. ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ.....</b>	<b>96</b>
2.7.1. Αντοχή στο Πλύσιμο ( <i>Wash Fastness</i> ).....	96
2.7.2. Αντοχή στην Ακτινοβολία ( <i>Light Fastness</i> ).....	97
2.7.3. Αντοχή στην Τριβή ( <i>Rubbing Test</i> ).....	97
<b>2.8. ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ.....</b>	<b>98</b>
2.8.1. Μέτρηση pH.....	98
2.8.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	98
2.8.3. Μέτρηση Επιφανειακής Τάσης.....	98
2.8.4. Μέτρηση Ιζώδους.....	99
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>100</b>
<b>3.1. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ I.(1-8).....</b>	<b>100</b>
3.1.1. Σύνθεση—Χαρακτηρισμός του Αζωχρώματος I και των Συμπλόκων Χρωμάτων I.(1-8).....	100
3.1.2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF).....	116
3.1.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.....	118
3.1.4. Χρωματομετρία.....	119
3.1.5. Δοκιμασίες Αντοχής.....	121
<b>3.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ II.(1-8).....</b>	<b>123</b>
3.2.1. Σύνθεση—Χαρακτηρισμός των Συμπλόκων Χρωμάτων II.(1-8) και του Αζωχρώματος II.....	124



3.2.2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF).....	140
3.2.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.....	143
3.2.4. Χρωματομετρία.....	144
3.2.5. Δοκιμασίες Αντοχής.....	146
3.3. ΟΞΙΝΕΣ ΜΕΛΑΝΕΣ INK-JET ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΙΙ.(1-8).....	149
3.3.1. Παρασκευή των Μελανών των Αζωχρωμάτων Συμπλόκων ΙΙ.....	149
3.3.2. Μέτρηση Ιδιοτήτων.....	150
3.3.2.1. pH.....	150
3.3.2.2 Αγωγιμότητα.....	151
3.3.2.3. Επιφανειακή Τάση.....	153
3.3.2.4. Ιξώδες.....	154
3.3.3. Εκτύπωση.....	155
<b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>156</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>161</b>

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

*Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ.) του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης στην κατεύθυνση Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών το χρονικό διάστημα 2009-2013. Μετά την παρακολούθηση και την εξέταση των έξι μαθημάτων (Αντιδράσεις Πολυμερισμού, Τάξεις Πολυμερών, Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Υφάνσιμες Ίνες, Τεχνολογία Πολυμερών, Ρεολογία Πολυμερών) και την εκπόνηση διπλωματικής εργασίας με θέμα : **«Χρώμα, Αντοχή και Ταυτοποίηση Χρωστικών της Παραδοσιακής Υφαντουργίας. Κόκκινες και Κίτρινες»** απέκτησα Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) στη Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών. Ως κάτοχος του Μ.Δ.Ε ξεκίνησα την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.*

*Η διατριβή έχει τον τίτλο: **«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών».***

*Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Καθηγήτρια κ. Ευφορία Τσατσαρώνη για την ενδιαφέρουσα επιλογή του θέματος, τη συνεχή επίβλεψη και αμέριστη συμπαράσταση της σε όλη τη διάρκεια της εργασίας, καθώς και για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε στη συγγραφή και παρουσίαση της διατριβής και για την άριστη συνεργασία που είχα μαζί της όλα αυτά τα χρόνια.*

*Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την Καθηγήτρια κ. Ευδοξία Κουτούλη-Αργυροπούλου και την Καθηγήτρια κ. Κωνσταντίνη Σαμαρά, για την πολύτιμη βοήθεια και το συνεχές ενδιαφέρον τους για την πρόοδο της διατριβής.*

*Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο καθηγητή κ. Ιωάννη Ελευθεριάδη για την πολύτιμη βοήθεια, το συνεχές ενδιαφέρον του για την πρόοδο της διατριβής, την ουσιαστική συμπαράσταση και τη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.*

*Ευχαριστώ επίσης το λέκτορα κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για το συνεχές ενδιαφέρον του για την πρόοδο της διατριβής, την προμήθεια των χρωμάτων και άλλων αντιδραστηρίων και για την εποικοδομητική συζήτηση σε ζητήματα που προέκυψαν κατά την πορεία της εργασίας.*

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και τα υπόλοιπα μέλη της επιταμελούς εξεταστικής επιτροπής την Καθηγήτρια κ. Ειρήνη Σιδερίδου, τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Αχιλιά, τον Επίκουρο καθηγητή κ. Ιωάννη Ελευθεριάδη και τον Λέκτορα κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για την πολύτιμη βοήθεια τους, τη διόρθωση των δοκιμίων και τις εύστοχες υποδείξεις τους.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον διδάκτορα κ. Βαγγέλη Καρανίκα και την υποψήφια διδάκτορα και μέλος ΕΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας κ. Σμαρώ Λυκίδου για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθεια τους και την άποψη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Αριστεΐδη Ανθεμίδη για τη βοήθεια του στις μετρήσεις με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Γεώργιο Αργυρόπουλο για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε στο χειρισμό του οργάνου της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X, καθώς και τον Καθηγητή Εφαρμογών του τμήματος Σχεδιασμού και Τεχνολογίας Ένδυσης (ΤΕΙ Σερρών) κ. Γεώργιο Σαββίδη για τη βοήθεια του αλλά και την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού του ΤΕΙ.

Και βέβαια ευχαριστώ το σύζυγό μου Ηλία και τους γονείς μου για την υπομονή, την ενθάρρυνση και τη συμπαράσταση που μου παρείχαν απλόχερα όλο αυτό το διάστημα.

Μαρία Ζαρκογιάννη

Θεσσαλονίκη 2013

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ-ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

### ΣΧΗΜΑΤΑ

<b>Σχήμα 1.1:</b> Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός.....	<b>41</b>
<b>Σχήμα 1.2:</b> Φασματοόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	<b>42</b>
<b>Σχήμα 1.3:</b> Διάταξη φασματοφωτομέτρου απορρόφησης διπλής δέσμης.....	<b>46</b>
<b>Σχήμα 1.4:</b> Σχηματική απεικόνιση ενός διφασικού συστήματος διαχωριζόμενου από μεμβράνη.....	<b>48</b>
<b>Σχήμα 1.5:</b> Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών μικροδιήθησης (MF), υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης ώσμωσης (RO).....	<b>50</b>
<b>Σχήμα 1.6:</b> Σχηματική απεικόνιση α) της ωσμωτικής ροής και β) της αντίστροφης ώσμωσης.....	<b>53</b>
<b>Σχήμα 1.7:</b> Τρόποι λειτουργίας στοιχείων μεμβρανών: α) διήθηση εφαπτομενικής ροής και β) κατά μέτωπο διήθηση.....	<b>55</b>
<b>Σχήμα 1.8:</b> Στοιχεία μεμβρανών: α) σπειροειδούς διαμόρφωσης και β) κοίλων ινών.....	<b>57</b>
<b>Σχήμα 1.9:</b> Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.....	<b>58</b>
<b>Σχήμα 1.10:</b> Φασματοφωτόμετρο Ατομικής απορρόφησης απλής δέσμης.....	<b>62</b>
<b>Σχήμα 1.11:</b> Διάταξη φασματοφωτομέτρου ανάκλασης.....	<b>64</b>
<b>Σχήμα 1.12:</b> Τρισδιάστατος χρωματικός χώρος.....	<b>67</b>
<b>Σχήμα 1.13:</b> Σύστημα CIELAB.....	<b>68</b>
<b>Σχήμα 1.14:</b> Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της συνεχούς ροής.....	<b>79</b>
<b>Σχήμα 1.15:</b> Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της ροής κατά απαίτηση.....	<b>80</b>
<b>Σχήμα 2.1:</b> Πειραματική διάταξη της υπερδιήθησης.....	<b>91</b>
<b>Σχήμα 2.2:</b> Διαδικασία βαφής των μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων.....	<b>95</b>
<b>Σχήμα 3.1:</b> Δομές των συμπλόκων χρωμάτων I.(1-8) και του αζωχρώματος I.....	<b>100</b>
<b>Σχήμα 3.2:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cr I.1 πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).....	<b>105</b>

<b>Σχήμα 3.3:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Co I.2 πριν και μετά την UF.....	<b>105</b>
<b>Σχήμα 3.4:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Fe I.3 πριν και μετά την UF.....	<b>106</b>
<b>Σχήμα 3.5:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cu I.4 πριν και μετά την UF.....	<b>106</b>
<b>Σχήμα 3.6:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Al I.5 πριν και μετά την UF.....	<b>107</b>
<b>Σχήμα 3.7:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Zn I.6 πριν και μετά την UF.....	<b>107</b>
<b>Σχήμα 3.8:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Ni I.7.....	<b>108</b>
<b>Σχήμα 3.9:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Mn I.8.....	<b>108</b>
<b>Σχήμα 3.10:</b> Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR πριν και μετά την UF.....	<b>109</b>
<b>Σχήμα 3.11:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Cr I.1.....	<b>111</b>
<b>Σχήμα 3.12:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Co I.2.....	<b>111</b>
<b>Σχήμα 3.13:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Fe I.3.....	<b>112</b>
<b>Σχήμα 3.14:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Cu I.4.....	<b>112</b>
<b>Σχήμα 3.15:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Al I.5.....	<b>113</b>
<b>Σχήμα 3.16:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Zn I.6.....	<b>113</b>
<b>Σχήμα 3.17:</b> Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Ni I.7.....	<b>114</b>
<b>Σχήμα 3.18:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Mn I.8.....	<b>114</b>
<b>Σχήμα 3.19:</b> Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.....	<b>115</b>
<b>Σχήμα 3.20:</b> Δομές των συμπλόκων χρωμάτων II.(1-8) και του αζωχρώματος II....	<b>123</b>
<b>Σχήμα 3.21:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cr II.1 πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).....	<b>129</b>
<b>Σχήμα 3.22:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Co II.2 πριν και μετά την UF.....	<b>130</b>
<b>Σχήμα 3.23:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Fe II.3 πριν και μετά την UF.....	<b>130</b>
<b>Σχήμα 3.24:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cu II.4 πριν και μετά την UF.....	<b>131</b>
<b>Σχήμα 3.25:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Al II.5 πριν και μετά την UF.....	<b>131</b>
<b>Σχήμα 3.26:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Zn II.6 πριν και μετά την UF.....	<b>132</b>
<b>Σχήμα 3.27:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Ni II.7 πριν και μετά την UF.....	<b>132</b>
<b>Σχήμα 3.28:</b> Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Mn II.8.....	<b>133</b>
<b>Σχήμα 3.29:</b> Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Black MR πριν και μετά την UF.....	<b>133</b>
<b>Σχήμα 3.30:</b> Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Black MRX πριν και μετά την UF.....	<b>134</b>

<b>Σχήμα 3.31:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Cr II.1.....	<b>135</b>
<b>Σχήμα 3.32:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Co II.....	<b>136</b>
<b>Σχήμα 3.33:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Fe II.3.....	<b>136</b>
<b>Σχήμα 3.34:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Cu II.4.....	<b>137</b>
<b>Σχήμα 3.35:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Al II.5.....	<b>137</b>
<b>Σχήμα 3.36:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Zn II.6.....	<b>138</b>
<b>Σχήμα 3.37:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Ni II.7.....	<b>138</b>
<b>Σχήμα 3.38:</b> Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Mn II.8.....	<b>139</b>
<b>Σχήμα 3.39:</b> Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος MR.....	<b>139</b>
<b>Σχήμα 3.40:</b> Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος MRX.....	<b>140</b>
<b>Σχήμα 3.41:</b> Εκτύπωση με το μελάνη UFII.1: α)χαρτί και σάρωση 200dpi β)χαρτί και σάρωση 1200dpi γ)μάλλινο ύφασμα και σάρωση 200dpi δ)μάλλινο ύφασμα και σάρωση 1200dpi.....	<b>155</b>

## ΠΙΝΑΚΕΣ

<b>Πίνακας 1.1:</b> Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.....	<b>24</b>
<b>Πίνακας 1.2:</b> Σύγκριση των διεργασιών με μεμβράνες βασιζόμενων στη διαφορά πίεσης.....	<b>50</b>
<b>Πίνακας 1.3:</b> Συγκριτικός πίνακας των στοιχείων μεμβρανών.....	<b>56</b>
<b>Πίνακας 1.4:</b> Κατηγορίες υδατικών μελανών.....	<b>70</b>
<b>Πίνακας 1.5:</b> Αποδεκτά όρια της μελάνης για ψηφιακή εκτύπωση.....	<b>72</b>
<b>Πίνακας 2.1:</b> Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλοκοποίηση του αζωχρώματος I και ο αριθμός αναφοράς που αντιστοιχεί στο κάθε ένα.....	<b>86</b>
<b>Πίνακας 3.1:</b> Φασματοσκοπικά δεδομένα <sup>1</sup> H-NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζωχρώματος I.....	<b>101</b>
<b>Πίνακας 3.2:</b> Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις για τις συνθέσεις των αζωχρωμάτων συμπλόκων I.....	<b>101</b>
<b>Πίνακας 3.3:</b> Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των συμπλόκων I.(1-6).....	<b>102</b>
<b>Πίνακας 3.4:</b> Συνθήκες διεξαγωγής της υπερδιήθησης του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.....	<b>102</b>

<b>Πίνακας 3.5:</b> Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των συμπλόκων χρωμάτων I.(1-6).....	<b>103</b>
<b>Πίνακας 3.6:</b> Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.....	<b>103</b>
<b>Πίνακας 3.7:</b> Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων I.(1-8) μετά την υπερδιήθηση.....	<b>104</b>
<b>Πίνακας 3.8:</b> Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR μετά την υπερδιήθηση.....	<b>104</b>
<b>Πίνακας 3.9:</b> Δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων I.(1-8).....	<b>109</b>
<b>Πίνακας 3.10:</b> Δονήσεις τάσεων του φάσματος FT-IR του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.....	<b>110</b>
<b>Πίνακας 3.11:</b> Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M των συμπλόκων-αζωχρωμάτων I.(1-8) και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.....	<b>116</b>
<b>Πίνακας 3.12:</b> Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.....	<b>117</b>
<b>Πίνακας 3.13:</b> Ποσότητα του ελεύθερου μετάλλου(M) των αζωχρωμάτων-συμπλόκων I.(1-6).....	<b>118</b>
<b>Πίνακας 3.14:</b> Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των αζωχρωμάτων-συμπλόκων I.(1-8) και του αζωχρώματος I.....	<b>119</b>
<b>Πίνακας 3.15:</b> Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.....	<b>120</b>
<b>Πίνακας 3.16:</b> Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα σύμπλοκα αζωχρώματα I.(1-8) και το αζώχρωμα I.....	<b>121</b>
<b>Πίνακας 3.17:</b> Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με το εμπορικό χρώμα Neutrilan Navy MBR.....	<b>121</b>
<b>Πίνακας 3.18:</b> Φασματοσκοπικά δεδομένα <sup>1</sup> H-NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζωχρώματος II.....	<b>124</b>
<b>Πίνακας 3.19:</b> Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις για τις συνθέσεις των αζωχρωμάτων συμπλόκων II.....	<b>125</b>
<b>Πίνακας 3.20:</b> Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των συμπλόκων II.(1-7).....	<b>126</b>
<b>Πίνακας 3.21:</b> Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.....	<b>126</b>

<b>Πίνακας 3.22:</b> Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των συμπλόκων χρωμάτων Π.(1-7).....	<b>126</b>
<b>Πίνακας 3.23:</b> Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.....	<b>127</b>
<b>Πίνακας 3.24:</b> Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων Π.(1-8) μετά την υπερδιήθηση.....	<b>128</b>
<b>Πίνακας 3.25:</b> Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX μετά την υπερδιήθηση.....	<b>128</b>
<b>Πίνακας 3.26:</b> Δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων Π.(1-8).....	<b>134</b>
<b>Πίνακας 3.27:</b> Δονήσεις τάσεων των φασμάτων FT-IR των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.....	<b>135</b>
<b>Πίνακας 3.28:</b> Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M των αζωχρωμάτων-συμπλόκων Π.(1-8) και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.....	<b>141</b>
<b>Πίνακας 3.29:</b> Τα % ποσοστά Na, S, Cl και Cr των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.....	<b>141</b>
<b>Πίνακας 3.30:</b> Ποσότητα του ελεύθερου μετάλλου(M) των συμπλόκων Π.(1-6).....	<b>143</b>
<b>Πίνακας 3.31:</b> Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των αζωχρωμάτων-συμπλόκων Π.(1-8) και του αζωχρώματος Π.....	<b>144</b>
<b>Πίνακας 3.32:</b> Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.....	<b>145</b>
<b>Πίνακας 3.33:</b> Τιμή αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα σύμπλοκα αζωχρώματα Π.(1-8) και το αζώχρωμα Π.....	<b>147</b>
<b>Πίνακας 3.34:</b> Τιμή αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα εμπορικά χρώματα Neutrilan Black MR και MRX.....	<b>148</b>
<b>Πίνακας 3.35:</b> Τιμές pH των μελανών σε συνάρτηση με το χρόνο.....	<b>150</b>
<b>Πίνακας 3.36:</b> Τιμές αγωγιμότητας των μελανών σε συνάρτηση με το χρόνο.....	<b>151</b>
<b>Πίνακας 3.37:</b> Τιμές επιφανειακής τάσης των μελανιών σε συνάρτηση με το χρόνο.....	<b>153</b>
<b>Πίνακας 3.38:</b> Τιμές ιξώδους των μελανιών σε συνάρτηση με το χρόνο.....	<b>154</b>



## **ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ**

<b>Γράφημα 3.1:</b> Μεταβολή του pH των μελανιών συναρτήσει του χρόνου.....	<b>150</b>
<b>Γράφημα 3.2:</b> Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών συναρτήσει του χρόνου.....	<b>152</b>
<b>Γράφημα 3.3:</b> Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών συναρτήσει του χρόνου.....	<b>153</b>
<b>Γράφημα 3.4:</b> Γράφημα για τις τιμές ιξώδους των μελανιών συναρτήσει του χρόνου.....	<b>154</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ (ΑΓΓΛΙΚΗ-ΕΛΛΗΝΙΚΗ)

### SUMMARY

**Synthesis and characterization of new anionic metal complex dyes with metal different to Cr and metal complex dyes with minimized metal content and their application to the dyeing of wool and polyamide fibers.**

Metal complex dyes are the predominant dye class for the dyeing of wool, nylon and silk due to their superior fastness properties to wash and light compared to the non metallized acid dyes. Metallization generally leads to bathochromic shift and due to this metal complex dyes are duller and mainly are used to produce deep depths of shade offering fastness properties which are unattainable with common acid dyes and thus fulfilling high customer demands. The metal introduced in the molecule of an acid dye enhances the light fastness by offering protection of the azo chromophore against ultraviolet degradation. Usually metal complex azo dyes are predominantly complexes of Cr (III), Co (II, III), and Cu (II). However, the manufacturing and application processes involving the treatment of metallizable dyes with Co(II), Cr(III) and Cu(II) ions are of great environmental concern due to the fact that the metals used are considered to be priority pollutants.

The past decade has been marked by a growing interest in the development and use of ecologically friendly dyes. This concept led to the consideration of other less toxic metals such as Fe and Al salts as metallizing agents and possible substitutes for metals such as Cr, Co, Cu and Ni. Disposal of dye house effluents is a major environmental consideration and presently is commonly being done by a combination of physicochemical and biological treatments which reduce the organic charge of the effluents drastically. Recently, due to the greater environmental demands, novel techniques have been developed for the minimization of heavy metal content in the industrial effluents. Ultra-filtration technology is one of newest technologies applied for the treatment of textile effluents aiming at the elimination of toxic pollutants in the discharged effluents.

In this present work a simplified novel one pot method of synthesis of metal-complex anionic azo dyes (Cr-, Co-, Fe-, Cu-, Al-, Zn-, Ni-, Mn- complexes) and the subsequent minimization of the metal-content in the final dye by ultra-filtration was

carried out. Two anionic azo dyes were used for the metallization that differs in one – NO<sub>2</sub> group. The commercially available corresponding Cr-complexed dye, Neutrilan Navy MBR (Acid Blue 193) was used as a reference for metal complex azo dyes I and the Neutrilan Black MR and Neutrilan Black MRX (Acid Black 194), were used as references for metal complex azo dyes II. The use of ultra-filtration allows the production of highly concentrated, purified, metal complex dyes with drastically reduced free metal and electrolyte content. The ultra-filtrated dyes have drastically improved solubility properties when compared to their non ultra-filtrated counterparts. The elimination of heavy metal and inorganic salts from the dye formulation allows the production of novel dyes of high concentration and purity with improved properties and more environmentally friendly compared to the ones conventionally made.

All dyes (before and after ultrafiltration) were characterized by FT-IR, UV-Vis, NMR and their melting points. XRF analysis and atomic absorption measurements were performed for the determination of free and total metal-content for the synthesized metal complex dyes before and after ultra-filtration.

All of the synthesized dyes (before and after ultra-filtration) were applied for the dyeing of wool and polyamide fibres and colour measurements and fastness properties tests (wash, light, rubbing) were carried out.

Water based inks contain typically 30-80% water as a proportion of the total mass of the ink together with a water miscible organic solvent such as a monohydric alcohol and the colorant. The preparation of the inks was made using water and a mixture of 2-propanol/ethylene glycol as the water miscible solvent. Ethylene glycol was acting also as a wetting agent. The surface tension, pH, viscosity and conductivity of the above formulations were monitored over a period of 180 days. Monitoring a formulation over a period of time is a widely accepted method for evaluating dispersion stability. A printing test on a wool fiber was carried out using the Cr-complex(II) ink.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα είναι τα πιο κατάλληλα χρώματα για τη βαφή μάλλινου, νάιλον και μεταξωτού υφάσματος λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων αντοχής που παρουσιάζουν στο πλύσιμο και στο φως συγκρινόμενα με τα μη συμπλοκοποιημένα με μέταλλα όξινα χρώματα. Η συμπλοκοποίηση με μέταλλα οδηγεί συνήθως σε βαθυχρωμική μετατόπιση και γιαυτό τα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα συνήθως χρησιμοποιούνται για την επίτευξη σκούρων αποχρώσεων με ταυτόχρονα εξαιρετικές ιδιότητες αντοχών που ικανοποιούν τις υψηλές απαιτήσεις των καταναλωτών. Το ιόν του μετάλλου που εισέρχεται στο μόριο του όξινου χρώματος ενισχύει την αντοχή στο φως παρέχοντας προστασία της αζωομάδας απέναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία. Συνήθη χρώματα σύμπλοκα με μέταλλά είναι με σύμπλοκα με Cr (III), Co (II, III) και Cu (II). Η παραγωγή και η εφαρμογή των χρωμάτων αυτών αποτελούν αντικείμενο περιβαλλοντικών ερευνών εφόσον θεωρούνται ρυπαντές του περιβάλλοντος.

Η τελευταία δεκαετία έχει χαρακτηριστεί από το αμείωτο και συνεχές ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και χρήση περιβαλλοντικά φιλικών χρωμάτων. Αυτό οδήγησε στη χρήση μετάλλων με μικρότερη τοξικότητα όπως ο Fe και το Al τα οποία μπορούν πιθανόν να αντικαταστήσουν τα Cr, Co, Cu και Ni. Η διάχυση των αποβλήτων με περιεχόμενο χρώματος αποτελεί μεγάλη απειλή για το περιβάλλον και γιαυτό γίνονται προσπάθειες μέσω φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών για την ελάττωση του οργανικού περιεχομένου από τα απόβλητα. Επίσης γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνικών με σκοπό την ελαχιστοποίηση του περιεχομένου σε βαρέα μέταλλα από τα βιομηχανικά απόβλητα. Η υπερδιήθηση είναι μία από τις πιο σύγχρονες τεχνικές η οποία εφαρμόζεται στα απόβλητα της βιομηχανίας χρωμάτων και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με σκοπό την ελαχιστοποίηση του τοξικού περιεχομένου των αποβλήτων.

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιείται η σύνθεση αζωχρωμάτων συμπλόκων με μέταλλα (Cr-, Co-, Fe-, Cu-, Al-, Zn-, Ni-, Mn-) με μία απλοποιημένη μέθοδο σύνθεσης σε ένα στάδιο και στη συνέχεια ακολουθεί η ελαχιστοποίηση του περιεχομένου μετάλλου στο χρώμα με την εφαρμογή υπερδιήθησης. Πραγματοποιείται η συμπλοκοποίηση δύο ανιονικών αζωχρωμάτων με τα παραπάνω μέταλλα τα οποία διαφέρουν σε μία νιτροομάδα  $-NO_2$ . Για τη σύγκριση χρησιμοποιούνται σαν πρότυπα τα αντίστοιχα εμπορικά χρώματα σύμπλοκα με Cr, το

Neutrilan Navy MBR (Acid Blue 193) στην ομάδα χρωμάτων I και τα Neutrilan Black MR και Neutrilan Black MRX (Acid Black 194), στην ομάδα χρωμάτων II. Η εφαρμογή της υπερδιήθησης επιτρέπει την παραγωγή υπερσυμπυκνωμένων και υπερκαθαρών χρωμάτων με ελάχιστο περιεχόμενο ελεύθερου μετάλλου και ηλεκτρολυτών. Τα υπερδιηθημένα χρώματα έχουν εξαιρετική διαλυτότητα, είναι υπερσυμπυκνωμένα, υπερκαθαρά και επομένως περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον.

Όλα τα χρώματα (πριν και μετά την υπερδιήθηση) χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FT-IR, NMR, UV-Vis και με τα σημεία τήξεως αλλά και με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) και τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό τόσο του ολικού όσο και του ελεύθερου περιεχομένου μετάλλου πριν και μετά την υπερδιήθηση.

Με όλα τα χρώματα που παρασκευάστηκαν αλλά και με τα εμπορικά (πριν και μετά την υπερδιήθηση) πραγματοποιήθηκε βαφή μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος και στα βαμμένα δείγματα μετρήθηκαν οι ιδιότητες αντοχής στο φως, στο πλύσιμο και στην τριβή. Επίσης έγινε μέτρηση των χρωματομετρικών συντεταγμένων των δειγμάτων.

Τα χρώματα που παρασκευάστηκαν τέλος χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατογενών μελανών ψηφιακής εκτύπωσης υφασμάτων. Οι υδατογενείς μελάνες τυπικά περιέχουν 30-80% νερό και το υπόλοιπο αποτελείται από έναν οργανικό διαλύτη όπως μια μονοϋδρική αλκοόλη και από το χρώμα. Η προετοιμασία των μελανών έγινε με τη μίξη νερού και ενός μίγματος ισοπροπανόλης/αιθυλενογλυκόλης και του χρώματος. Στις μελάνες που παρασκευάστηκαν μετρήθηκαν η επιφανειακή τάση, το pH, το ιξώδες και η αγωγιμότητα για διάστημα 180 ημερών. Το διάστημα αυτό είναι αρκετό για τον έλεγχο της καταλληλότητας των μελανών. Τέλος πραγματοποιήθηκε μία δοκιμαστική εκτύπωση σε μάλλινο ύφασμα με τη μελάνη από Cr-σύμπλοκο (II).

## ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η τελευταία δεκαετία χαρακτηρίστηκε από το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και τη χρήση περιβαλλοντικά φιλικών χρωμάτων. Αυτό οδήγησε τους επιστήμονες και τους κατασκευαστές χρωμάτων στην προσπάθεια αντικατάστασης των χρωμίου, κοβαλτίου και νικελίου με άλλα μέταλλα, κυρίως σίδηρο και αργίλιο. Ιδιαίτερα άλατα του Cr χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή συμπλόκων χρωμάτων για τη βαφή πρωτεϊνικών ινών (μαλλιού, μεταξιού).

Χάρη στις πολύ καλές ιδιότητες αντοχής και ομοιομορφίας βαφής και του λογικού κόστους, που παρουσιάζουν τα χρώματα αυτά, χρησιμοποιούνται κυρίως για την επίτευξη σκούρων αποχρώσεων (πράσινα, μπλε, μαύρα). Τα μειονεκτήματά τους εντούτοις συνδέονται κυρίως με τα περιβαλλοντικά προβλήματα, που προκαλεί η πιθανή παρουσία Cr στα απόβλητα. Τα τελευταία χρόνια έχει επιβληθεί αυστηρή νομοθεσία που αφορά τα απόβλητα (από τη σύνθεση του χρώματος μέχρι την διαδικασία εφαρμογής του και την παραγωγή των ίδιων των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων). Έτσι η τοξικότητα μετάλλων, όπως το χρώμιο και το κοβάλτιο, τα ανέδειξε στους υπ' αριθμό 1 ρυπαντές, παρά το γεγονός ότι τα ιόντα του εξασθενούς και όχι του τρισθενούς Cr είναι η αιτία της παρατηρούμενης τοξικότητας.

Η υποκατάσταση λοιπόν των χρωμάτων συμπλόκων με Cr με σύμπλοκα άλλων μετάλλων προτάθηκε ως η καλύτερη λύση, με τον Fe κυρίως να συγκεντρώνει την προσοχή των ερευνητών π.χ. αζωχρώματα 1:2 σύμπλοκα με Fe.

Σύμπλοκα χρώματα με Al επίσης μπορούν να συντεθούν εναλλακτικά των συμπλόκων με βαρύ μέταλλο. Δεδομένης της σημασίας (από άποψη οικονομική και τεχνική) των συμπλόκων χρωμάτων με Cr σημαντική συνεισφορά στα περιβαλλοντικά προβλήματα, που παρουσιάζουν, είναι η μείωση στο ελάχιστο του απαιτούμενου Cr για τη συμπλοκοποίηση, ώστε το χρώμα που θα προκύψει να μην υπολείπεται σε σταθερότητα και ομοιομορφία ενός συμβατικού συμπλόκου Cr. Η παρασκευή μικτών συμπλόκων αργιλίου-χρωμίου (κοβαλτίου) επιχειρήθηκε ως ένας άλλος τρόπος ελάττωσης του περιεχομένου σε τοξικά μέταλλα των αποβλήτων.

Αντικείμενο της προτεινόμενης έρευνας είναι η **«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιονικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικό του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών»**. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν, πέραν του Cr, είναι: Co,

Fe, Cu, Ni, Al, Zn και Mn. Προς τούτο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 2 αζωενώσεων, για να χρησιμοποιηθούν ως ligands για τη σύνθεση των συμπλόκων. Η επιλογή τους έγινε έτσι ώστε να μην εμπίπτουν σε απαγορευτικές οδηγίες για τη χρήση των αζωχρωμάτων (κατάλογος απαγορευμένων αμινών, German Ban of Use of Certain Azo Compounds in Some Consumer Goods, ETAD Information Notice No 6) και ο χαρακτηρισμός τους έγινε με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους UV-Vis. Στη συνέχεια ακολούθησε η παρασκευή των 1:2-συμπλόκων με τα παραπάνω μέταλλα (συμπλοκοποίηση) και ο χαρακτηρισμός τους έγινε επίσης με φασματοσκοπία FT-IR, NMR και UV-Vis, αλλά και με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) και τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Στα παραπάνω χρώματα-σύμπλοκα με μέταλλα εφαρμόστηκε διεργασία καθαρισμού με μεμβράνες και συγκεκριμένα υπερδιήθηση με σκοπό τόσο την απομάκρυνση της ποσότητας του μετάλλου, που δεν αντέδρασε (περίσσεια κατά τη σύνθεση), όσο και την επίτευξη της παρασκευής χρωμάτων υπερσυμπυκνωμένων μετά την απομάκρυνση διάφορων προσμίξεων. Στα νέα υπερσυμπυκνωμένα χρώματα εφαρμόζονται οι τεχνικές φασματοσκοπίας που αναφέρθηκαν και παραπάνω και εκτιμάται μέσω αυτών το αποτέλεσμα της εφαρμογής της υπερδιήθησης, αλλά και της αντικατάστασης του Cr από άλλα μέταλλα.

Με τα χρώματα τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση πραγματοποιείται:

- Συμβατική βαφή μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων.
- Εκτίμηση των ιδιοτήτων αντοχής των βαμμένων ινών (πλύσιμο, φως, τριβή) κατά ISO, BS.
- Μέτρηση του χρώματος κατά CIE.
- Παρασκευή υδατογενών μελανών ψηφιακής ink-jet εκτύπωσης.
- Μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανών (pH, επιφανειακή τάση, ιξώδες, αγωγιμότητα) συναρτήσει του χρόνου,
- Βαφή μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος με τα εμπορικά χρώματα σύμπλοκα με Cr MBR, MR και MRX τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση.
- Δοκιμή εκτύπωσης σε μάλλινο ύφασμα με το υπερδιηθημένο χρώμα σύμπλοκο με Cr (UFII.1).

Η παραπάνω διατριβή είναι καινοτόμα, γιατί προάγει την έρευνα στον τομέα του σχεδιασμού και της παραγωγής νέων χρωμάτων, στον οποίο την τελευταία δεκαετία

κυρίως πληθαίνουν οι περιορισμοί στη νομοθεσία που αφορά την ποιότητα των αποβλήτων των κλωστοϋφαντουργικών μονάδων (βαφείων, τυπωτηρίων κ.λ.π.). Έτσι διεθνώς μόλις την τελευταία 10/ετία βρίσκεται σε εξέλιξη στις ΗΠΑ η έρευνα πάνω στη σύνθεση χρωμάτων συμπλόκων με σίδηρο, για την υποκατάσταση των αντιστοίχων με χρώμιο, ώστε να συνδυασθούν οι εξαιρετικές ιδιότητες αντοχής που έχουν τα χρώματα αυτά με τις ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σύμπλοκα με αργίλιο δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως χρώματα βαφής [16].

Η εφαρμογή των διεργασιών με μεμβράνες από ενεργειακής σκοπιάς εμφανίζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των θερμικών μεθόδων. Σε αντίθεση με την εξάτμιση και την απόσταξη, δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης και έτσι αποφεύγεται η κατανάλωση ενέργειας, που απαιτείται για την λανθάνουσα θερμότητα.

Οι σημαντικότερες κατηγορίες εφαρμογών των μεμβρανών είναι:

- Η αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού.
- Η αποσκλήρυνση επιφανειακών νερών.
- Η επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.
- Η επεξεργασία υγρών λυμάτων στη χημική βιομηχανία, στη βιομηχανία χάρτου, τροφίμων και υφασμάτων, κ.α.
- Η παραγωγή υπερκαθαρού νερού.

Η υπερδιήθηση εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε αυτά τα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα και εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε διάλυμα του αρχικού χρώματος και όχι στα απόβλητα του. Η υπερδιήθηση οδηγεί στην παρασκευή χρωμάτων-συμπλόκων τα οποία διαθέτουν πλέον τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Καθαρότερα
- Μεγάλη χρωστική ικανότητα
- Αυξημένη διαλυτότητα
- Σταθερά υδατικά διαλύματα
- Μεγάλη ελάττωση περιεχομένου ελεύθερων βαρέων μετάλλων
- Απουσία ή περιορισμένη χρήση οργανικών διαλυτών
- Άοσμα
- Λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον
- Συμβατά με τη νομοθεσία της EU
- Οικονομία στην αποθήκευση και στη μεταφορά



Τα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα χρησιμοποιούνται γενικά σε προϊόντα τα οποία επιθυμούμε να επιδεικνύουν εξαιρετικές αντοχές στο φως και στις υγρές κατεργασίες (πλύσιμο, ιδρώτας, θαλασσινό νερό). Μερικές από τις χρήσεις τους είναι:

- Βαφή μάλλινων, νάιλον και μεταξωτών υφασμάτων (καλσόν, κολάν μαγιό, γραβάτες κ.ά.) που χρησιμοποιούμε σχεδόν όλοι στην καθημερινότητα μας.
- Βαφή και τύπωση χαλιών και μοκέτας.
- Βαφή Δερμάτινων ειδών.
- Χρωματισμός βερνικιών επίπλων.

Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί εφαρμογή ή πατέντα που να σχετίζεται με την παρασκευή μελάνης με προμεταλλομένο χρώμα για χρήση σε υφάσματα. Αυτή η παρατήρηση δεν μειώνει τη σπουδαιότητα αυτών των χρωμάτων, αλλά αποτελεί μια πρόκληση για τη βιομηχανία για καινοτόμες εφαρμογές αυτών των σημαντικών χρωστικών. Έτσι η παρασκευή υδατογενών μελανών με χρήση νερού και αλκοόλης (80/20) που αναμιγνύεται με το νερό π.χ. αιθανόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη για εκτύπωση ink-jet σε μάλλινο ύφασμα με τις σύμπλοκες αζωενώσεις που παρασκευάστηκαν, θα αποτελέσει σημαντική καινοτομία στο χώρο της ψηφιακής εκτύπωσης υφασμάτων και των συμπλόκων χρωμάτων.

Τα πλεονεκτήματα των υδατογενών μελανών σε σχέση με το περιβάλλον και το χρήστη είναι τα εξής:

- Ελαττώνουν την εκπομπή στη ατμόσφαιρα πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs), οι οποίες περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στους οργανικούς διαλύτες, επιδρούν στη στοιβάδα του ατμοσφαιρικού όζοντος και συντελούν στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.
- Μειώνουν την έκθεση των εργαζομένων σε ατμούς επικίνδυνων οργανικών ουσιών.
- Μειώνουν σημαντικά τον κίνδυνο φωτιάς από την πιθανή ανάφλεξη ατμών οργανικών ενώσεων.
- Δεν προκαλούν ερεθισμούς στο δέρμα κατά την επαφή με το διαλύτη.
- Έχουν καλές ιδιότητες αντοχής.
- Έχουν χαμηλότερο κόστος.
- Ο καθαρισμός και η διάθεσή τους είναι απλούστερα.

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1. ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ

### 1.1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

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<sup>ου</sup> αιώνα, όταν καθιερώθηκαν και άρχισαν να εφαρμόζονται μηχανικές και χημικές μέθοδοι κατεργασίας και εξευγενισμού της πρώτης ύλης (π.χ. γνέσιμο, λεύκανση του βαμβακιού) έπαυε 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 πιο πάνω 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 του (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 δεν νηματοποιούνται από τήγμα έγινε δυνατή με τη χρησιμοποίηση νέων διαλυτών, π.χ. διμεθυλοφορμαμίδιου.
- 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. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΙΝΩΝ**

Κάθε ίνα χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω μεγέθη:

**Πυκνότητα (fineness):** Το πάχος των ινών κυμαίνεται μεταξύ 10-50 $\mu$ m. 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 1000m της ίνας. Η τιμή tex αντικατέστησε την παλιότερα χρησιμοποιούμενη μονάδα denier, που εκφράζει το βάρος 9000m της ίνας σε gr.

**Συνεκτικότητα (tenacity):** Αυτή εκφράζει τη δύναμη που απαιτείται 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. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ

Μια συμβατική κατάταξη των ινών είναι αυτή που ακολουθεί:

#### Φυσικές Ίνες

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

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

Ορυκτές ίνες: αμίαντος.

#### Τεχνητές Ίνες

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

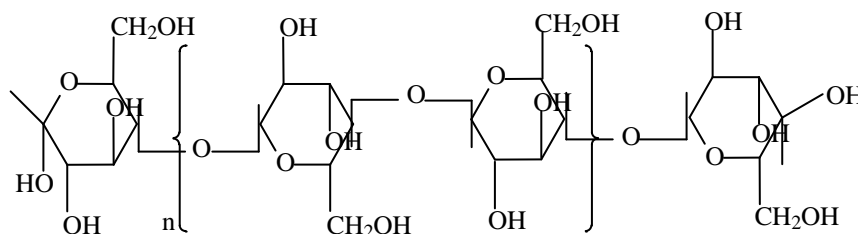
Προερχόμενες από συνθετικά πολυμερή: πολυπροπυλένιο, πολυακρυλονιτρίλιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαμίδια (νάιλον 6, νάιλον 66), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες.

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

Παρακάτω θα εξεταστούν οι κυριότερες από αυτές.

### 1.1.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

Η σημαντικότερη ίνα της κατηγορίας αυτής είναι το βαμβάκι. Από χημική άποψη αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, το κύριο συστατικό όλων των φυτικών υφάνσιμων ινών. Η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές με δομική μονάδα τη β-γλυκόζη. Οι δομικές μονάδες της β-γλυκόζης ενώνονται μεταξύ τους με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς.



**Κυτταρίνη**

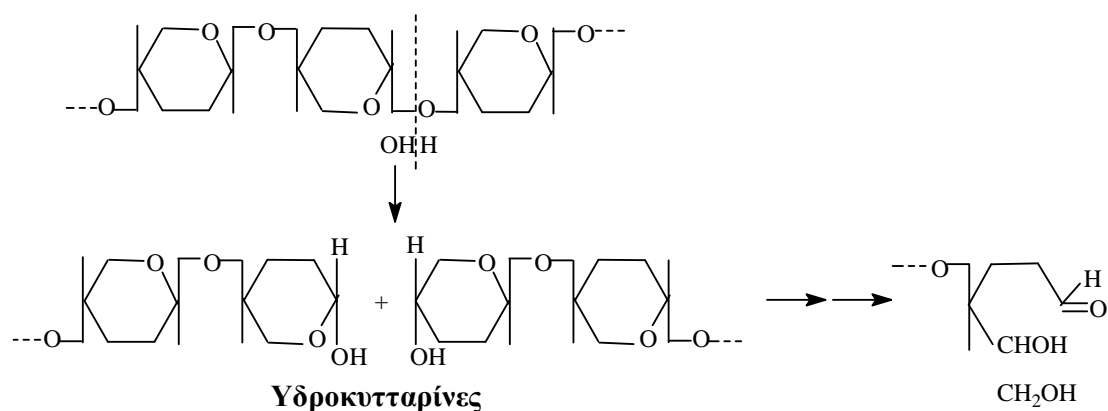
Το μοριακό βάρος της κυτταρίνης ποικίλλει ανάλογα με την προέλευσή της. Η κυτταρίνη του βαμβακιού έχει μοριακό βάρος περίπου 500.000 και βαθμό πολυμερισμού  $n > 3000$ .

Κάθε δομική μονάδα γλυκόζης περιέχει, όπως φαίνεται και στον τύπο παραπάνω, τρεις ελεύθερες υδροξυομάδες, δύο δευτεροταγείς και μια πρωτοταγή.

Η κυτταρίνη απαντάται σε περισσότερες της μιας κρυσταλλικές μορφές με σπουδαιότερες της 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 δύο μορφές I και II διαφέρουν μεταξύ τους και στην κρυσταλλικότητα. Έτσι ο βαθμός κρυσταλλικότητας των κυτταρινικών ιών μεταβάλλεται, όπως φαίνεται παρακάτω: κυτταρίνη 70%, μερσερισμένη κυτταρίνη (κυτταρίνη II) 50%, αναγεννημένη κυτταρίνη 40%, οξικοί εστέρες της κυτταρίνης 40%.

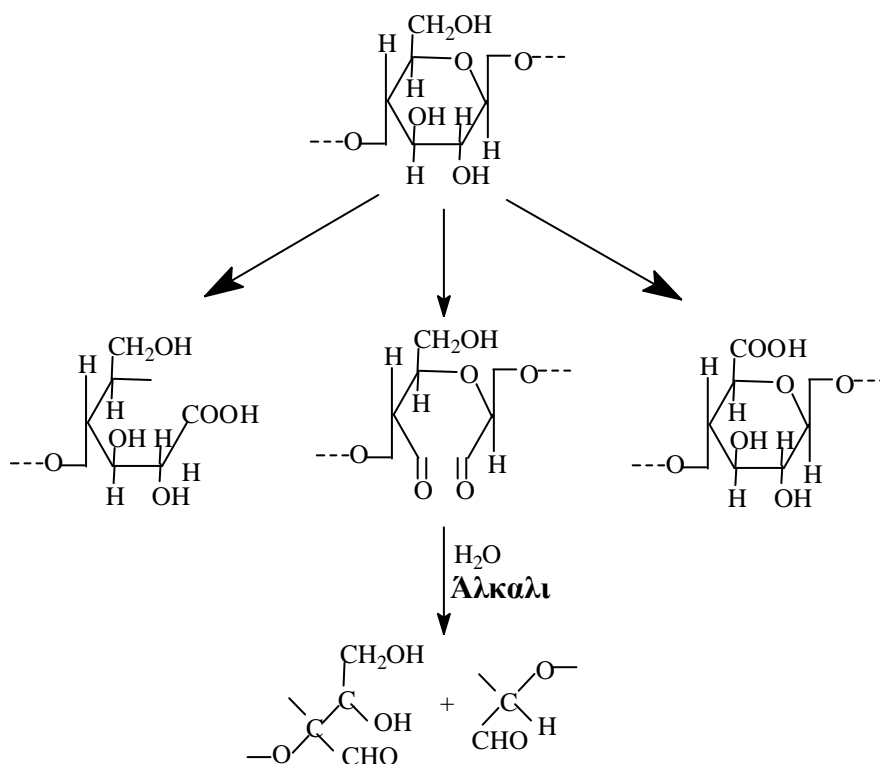
Γενικά οι ίνες αποτελούνται από **κρυσταλλικές** περιοχές, στις οποίες τα μακρομόρια είναι τακτοποιημένα, προσανατολισμένα με κανονικό, αυστηρό τόπο και **άμορφες**, λιγότερο πυκνές περιοχές. Οι τελευταίες μπορεί να θεωρηθούν ως ένα σύστημα πόρων μέσα στη μάζα της ίνας. Το ποσοστό συμμετοχής των κρυσταλλικών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

Το μόριο της κυτταρίνης καταστρέφεται από τα οξέα, που υδrolύουν 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 **μ ε ρ σ ε ρ ι σ μ ό ς**.

Η επίδραση οξειδωτικών στην κυτταρίνη προκαλεί διάνοιξη του δακτυλίου της γλυκόζης χωρίς αποπολυμερισμό, οπότε προκύπτουν οι οξυκυτταρινικές. Αυτές διασπώνται πολύ εύκολα παρουσία αλκαλίων με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά η αντοχή της ίνας:



Πάντως η χρήση ήπιων οξειδωτικών, π.χ. NaClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> υπό κατάλληλες συνθήκες ως λευκαντικών δεν επηρεάζει πρακτικά το βαμβάκι.

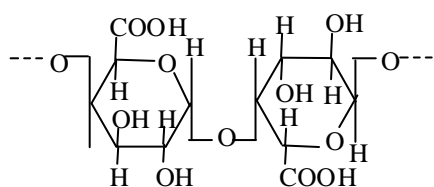
Τα αναγωγικά μέσα δεν επηρεάζουν την κυτταρίνη, εκτός αν αυτά έχουν όξινες ιδιότητες.

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

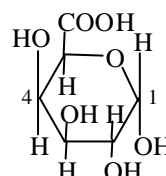
οξυκυτταρινών. Θέρμανση στους 240°C καταστρέφει το βαμβάκι σε λίγα λεπτά. Αντίθετα η ξηρή, μικρής διάρκειας θέρμανση δεν έχει βλαπτική επίδραση σε αυτό.

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%.

Η πηκτίνη είναι μακρομόριο με δομική μονάδα το γαλακτουρονικό οξύ και 1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς:



**Πηκτίνη**



**Γαλακτουρονικό οξύ**

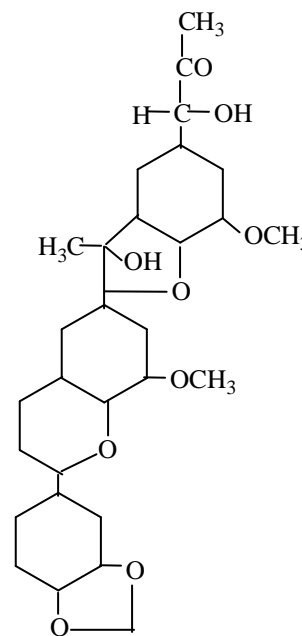
Η πιθανή δομή της λιγνίνης που ακολουθεί είναι συνδυασμός βενζοφουρανικού και βενζοπυρανικού συστήματος. Οι ημικυτταρίνες είναι πολυσακχαρίτες εξόζες και πεντόζες, που με υδρόλυση δίνουν μαννόζη, γαλακτόζη, αραβινόζη και ξυλόζη.

Έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε αλκάλια από την κυτταρίνη και διασπώνται πιο εύκολα από αυτήν με οξέα.

Από τις υπόλοιπες φυσικές κυτταρινικές υφάνσινες ίνες η σπουδαιότερη, το λινάρι, ήταν η πρώτη υφάνσιμη ίνα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από την αρχαιότητα στην Αίγυπτο. Η περιεκτικότητά 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, σπάγγων, ζωνών (κάνναβη), διχτυών (ράμι), σακκιδίων κ.λ.π.

[1].

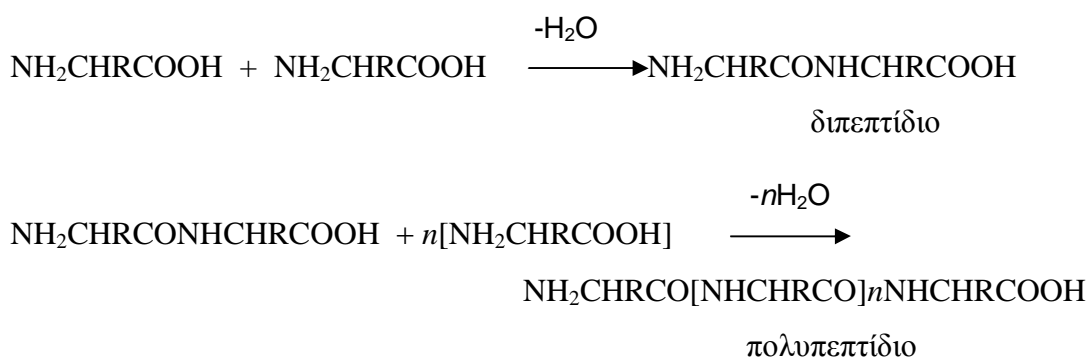


**Λιγνίνη**

### 1.1.5. ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΕΣ ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΪΝΕΣ

Οι πρωτεΐνες είναι μακρομόρια με δομικές μονάδες α-αμινοξέα. Ο αριθμός και το είδος των αμινοξέων ποικίλλει ανάλογα με το είδος της ίνας. 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.

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 η επαναλαμβανόμενη μονάδα  $-NHCHRCO-$  είναι πεπτιδίο και οι αντίστοιχες ενώσεις πολυπεπτιδία [1,4].



Η πλήρης υδρόλυση του μαλλιού δίνει ένα μίγμα 18 αμινοξέων.

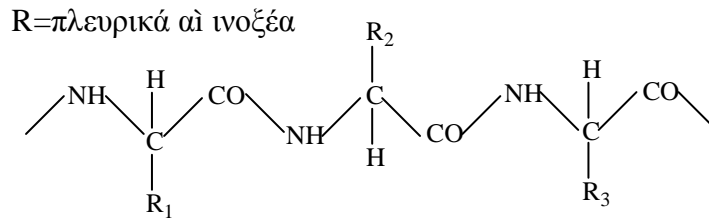
Οι σπουδαιότερες ίνες της κατηγορίας αυτής είναι το μαλλί και το μετάξι.

#### 1.1.5.1. Μάλλινη Ϊνα

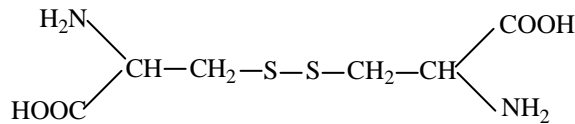
Το μαλλί (έριο) είναι η σημαντικότερη ζωική υφάνσιμη ίνα. Προέρχεται από το τρίχωμα του προβάτου, ενώ για το τρίχωμα των άλλων ζώων χρησιμοποιούνται άλλες ονομασίες (κασμίρ, μοχαίρ, σέτλαντ κ.α) ή συνοδεύεται η ονομασία από το όνομα του ζώου.

Η πρωτεΐνη του μαλλιού είναι η κερατίνη. Σε αυτήν οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες του αμινοξέος κυστίνη.





### Πολυπεπτιδικές αλυσίδες

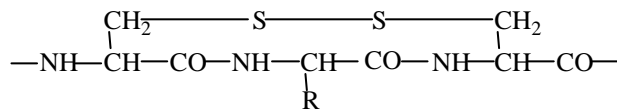
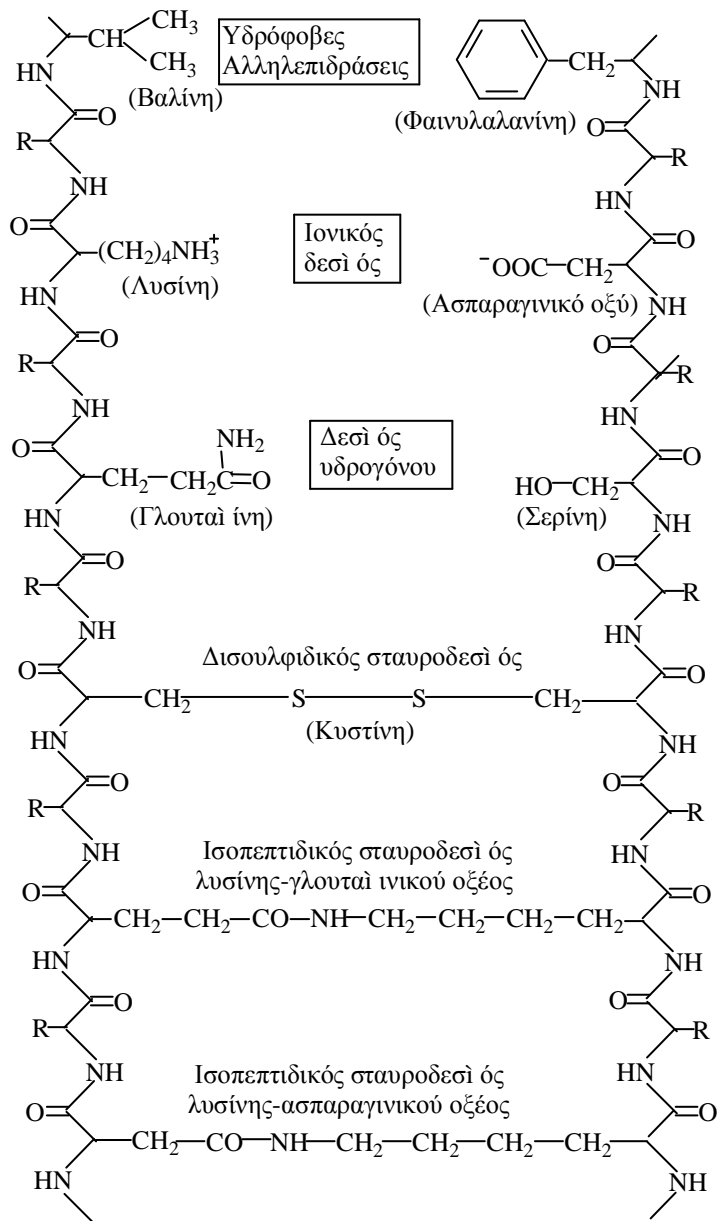


### Κυστίνη

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 (ελικοειδής δομή), ενώ η β-κερατίνη (πτυχωτή δομή) όπως π.χ. του φτερού έχει διαφορετική πτυχωτή δομή. Μάλλινη ίνα, που έχει υποστεί έκταση δίνει με ακτίνες X εικόνα ανάλογη της β-κερατίνης.

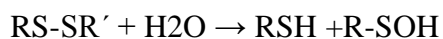
Οι ελεύθερες αμινο- και καρβοξυ-ομάδες στο μόριο σχηματίζουν εσωτερικά άλατα, τα μόρια έλκονται μεταξύ τους ηλεκτροστατικά και σχηματίζουν δέσμες. Έτσι μια σχηματική παράσταση του μορίου της κερατίνης δίνεται παρακάτω.

Τα αλκάλια υδρολύουν τους πεπτιδικούς δεσμούς της μάλλινης ίνας. Έτσι διάλυμα 3% NaOH με βραχύχρονη θέρμανση διαλυτοποιεί πλήρως το μαλλί. Επίσης παρουσία βάσεων σχηματίζονται άλατα με τις ελεύθερες καρβοξυ-ομάδες της ίνας με αποτέλεσμα να καταστρέφονται οι δεσμοί  $-NH_3^+ \dots \text{COO}^-$ .



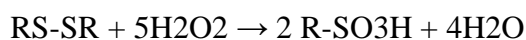
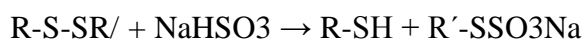
**Σχηματική παράσταση της κερατίνης**

Τέλος γίνεται και διάσπαση των δισουλφικών γεφυρών:



Αντίθετα η μάλλινη ίνα είναι αρκετά ανθεκτική στα οξέα. Ωστόσο σε υψηλή θερμοκρασία τα ισχυρά οξέα, π.χ. πυκνό θειικό διασπούν τους πεπτιδικούς δεσμούς και διαλυτοποιούν το μαλλί.

Οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες διασπούν τους δισουλφιδικούς δεσμούς:



Επίσης παρατεταμένη έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (ηλιακό φως) διασπά τους δισουλφικούς δεσμούς με αποτέλεσμα το κιτρίνισμα του μαλλιού.

Εξαιτίας της ύπαρξης των ελεύθερων αμινο-(βασικών) και καρβοξυ-(όξινων) ομάδων στο μόριο της κερατίνης το μαλλί μπορεί να βαφεί με όξινα και με βασικά χρώματα.

Τα δεύτερα σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βαφή πολυακρυλικών ινών.

Επίσης πολύ καλά χρώματα για τη βαφή του μαλλιού είναι τα χρώματα αντίδρασης, πρόστυψης και τα προμεταλλομένα χρώματα (σύμπλοκα με μέταλλα).

#### 1.1.5.2. Μετάξι

Το μετάξι έχει όλες τις επιθυμητές ιδιότητες μιας υφάνσιμης ίνας: αντοχή ελαστικότητα, απαλή υφή, καλή βαφική συμπεριφορά και είναι η πιο ακριβή από όλες τις φυσικές υφάνσιμες ίνες.

Η μέση σύσταση του ακατέργαστου μεταξιού είναι:

Σερικίνη ή κόλλα του μεταξιού 22-25%

Φιβροΐνη ή μετάξι 63-67%

Νερό 10-11%

Άλατα, ίχνη λιπών, χρωστικές κ.λ.π. 1-1,5%

Προκειμένου να διοχετευθεί το μετάξι στο εμπόριο γίνεται απομάκρυνση της σερικίνης (κόλλας), που εκκρίνεται μαζί με τη φιβροΐνη από τον μεταξοσκώληκα.

Γλυκίνη, αλανίνη, τυροσίνη είναι τα σπουδαιότερα αμινοξέα της φιβροΐνης. Το μοριακό βάρος της υπολογίζεται σε 50.000-300.000.

Η κυριότερη διαφορά μετάξι μαλλιού-μεταξιού είναι η απουσία στο δεύτερο θειούχων αμινοξέων και δισουλφιδικών γεφυρών. Οι δυο ίνες διαφέρουν επίσης στο βαθμό κρυσταλλικότητας (ψηλός στο μετάξι, πολύ χαμηλός στο μαλλί) [1].

### 1.1.6. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΗ ΙΝΑ (ΝΑΪΛΟΝ)

Τα αλειφατικά πολυαμίδια ή **νάιλον** (nylon) είναι τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Είναι το αποτέλεσμα μιας πολύχρονης ερευνητικής δουλειάς που πραγματοποιήθηκε από τον Carothers και καρποφόρησε το 1935. Η ονομασία νάιλον (nylon) δόθηκε από την εταιρία DuPont που πρώτη τα παρουσίασε στο εμπόριο. Σήμερα η ονομασία νάιλον επεκτάθηκε σε όλα τα αλειφατικά πολυαμίδια και μάλιστα τείνει να χαρακτηρίσει στην καθημερινή ζωή κάθε συνθετικό πολυμερές [5].

Οι σπουδαιότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα νάιλον-6 και νάιλον-6,6.



**νάιλον-6**

**νάιλον-6,6**

Οι ίνες του νάιλον είναι πολύ ανθεκτικές στην τριβή, ελαστικές, πιο δύσκαμπτες από το μαλλί, αλλά λιγότερο δύσκαμπτες από το βαμβάκι και τον πολυεστέρα. Οι ιδιότητες αυτές τις κάνουν κατάλληλες για την κατασκευή σχοινιών, χαλιών, γυναικείων εσφρούχων, καλσόν, καλτσών κλπ. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν στις ΗΠΑ για την κατασκευή πουκαμίσων, λόγω όμως του περιορισμένου υδρόφιλου χαρακτήρα της ίνας τα νάιλον πουκάμισα σήμερα δεν φοριούνται πια.

Τα νάιλον είναι γνωστά με τα εμπορικά ονόματα: Celon, Perlon L (νάιλον-6), Bri-Nylon (νάιλον-6,6) κλπ. Είναι ανθεκτικά σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, σε αλκάλια και σε ασθενή οξέα. Αντίθετα ανόργανα οξέα και οξειδωτικά μέσα καταστρέφουν τα πολυαμίδια. Λόγω της ύπαρξης των ακραίων αμινο- και καρβοξυ-ομάδων οι νάιλον ίνες μπορούν να βάφουν με τα χρώματα που βάφουν το μαλλί. Επίσης βάφονται και με χρώματα διασποράς (Procinyl) [1].

## 1.2 ΧΡΩΜΑΤΑ- ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

### 1.2.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ότι 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 γκριζες και σκοτεινές μέρες του χειμώνα. Αν ζούσαμε συνεχώς στο γκριζο και το σκοτάδι ίσως θα ήταν δύσκολη η εξέλιξή μας.

Η χρήση των φυσικών χρωστικών γνώρισε μεγάλη άνθηση μέχρι τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Τότε, το 1856 ο νεαρός χημικός λέκτορας στο Πανεπιστήμιο του Λονδίνου W. H. Perkin στην προσπάθειά του να μετατρέψει με οξείδωση την ανιλίνη σε κίνηνη, 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 προσπάθεια όμως του ανθρώπου να χρησιμοποιήσει χρωστικές για τη βαφή δερμάτων, υφασμάτων και άλλων αντικειμένων ανάγεται στα βάθη των αιώνων. Δεν θα ήταν υπερβολή αν λέγαμε ότι το σπέρμα της ανάπτυξης της βαφικής πρέπει να αναζητηθεί στη φιλαρέσκεια και την επιθυμία του ανθρώπου να διαφοροποιηθεί από τους ομοίους του.

Οι γνωστότερες φυσικές χρωστικές, που χρησιμοποιήθηκαν παραδοσιακά από τον άνθρωπο είναι:

- φυτικές: κρόκος (κιτρινοκόκκινη), αλιζαρίνη (ριζάρι, κόκκινη), ινδικό (γαλάζιο), χέννα (καφεκίτρινη), κουρκουμάς (κίτρινος) κλπ.
- ζωικές: κέρμη, κοχενίλη (κόκκινες)
- ανόργανες: κίτρινο του χρωμίου, πράσινο του ψευδαργύρου, οξειδία του μαγγανίου (καφέ) και του σιδήρου (κόκκινα).

Η χρήση των φυσικών χρωστικών γνώρισε μεγάλη άνθηση μέχρι το τέλος του 19ου αιώνα, οπότε άρχισε η παραγωγή των συνθετικών, οι οποίες σύντομα αντικατέστησαν πλήρως τις φυσικές. Η υπεροχή αυτών έναντι των φυσικών έγκειται στην ομοιομορφία και τη σταθερότητα της βαφής, ενώ η παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα δεν παρουσιάζει δυσκολίες. Η παρασκευή όμως των συνθετικών χρωστικών δεν αποτέλεσε μοναχική αναζήτηση. Πρόκειται για επιχείρηση συλλογική, που κινητοποίησε πολλές ομάδες και γενιές χημικών. Παρουσιάζει μάλιστα μια

παραδειγματική περίπτωση καινοτομίας, μέσα από την οποία κατακτώνται και προσδιορίζονται εκ νέου πολλά πεδία έρευνας και ανάπτυξης.

Οι σημαντικές εργασίες του Kekule για την τετρασθένεια του άνθρακα (1858) και τον καθορισμό της σύνταξης του βενζολίου (1865) άνοιξαν νέους ορίζοντες στην παραγωγή των συνθετικών, όπως και στη σύνθεση των φυσικών χρωστικών. Το 1859 γίνεται η σύνθεση της φουξίνης ή κόκκινου Magenta από τον Verguin από οξείδωση μίγματος τολουιδίνης-ανιλίνης.

Το 1865 παρασκευάζονται από τους H. Caro και C. Martius τα πρώτα δύο αζωχρώματα, που ονομάζονται από τον τόπο παρασκευής Manchester yellow και Manchester brown. Τα αζωχρώματα γίνονται από τό-τε οι χρωστικές του μέλλοντος, που σιγά-σιγά θα αντικαταστήσουν τις πρώτες χρωστικές από ανιλίνη. Και ενώ το μωβ του Perkin παρασκευάζεται συμπτωματικά, η σύνθεση των χρωστικών με βάση την αλιζαρίνη αποτελεί καρπό μακροχρόνιας έρευνας και προγραμματισμού. Το 1869 γίνεται από τους Graebe και Liebermann η διευκρίνιση της σύνταξης και η σύνθεση της αλιζαρίνης (1,2-διυδροξυανθρακινόνης), της κύριας χρωστικής του ριζαρίου. Πάνω στη σύνθεση της αλιζαρίνης η BASF οικοδομεί μια πραγματική αυτοκρατορία, ενώ οι παραδοσιακές βιοτεχνίες φυτικών χρωστικών καταρρέουν. Ωστόσο αυτή η εξαφάνιση των φυτικών χρωστικών, που σήμερα μοιάζει αυτονόητη, κόστισε μεγάλες προσπάθειες και σημαντικές επενδύσεις. Αυτό ίσχυσε κυρίως για τη σύνθεση του ινδικού, που αποδείχθηκε τόσο περίπλοκη, ώστε χρειάστηκαν τριάντα χρόνια αδιάκοπων ερευνών για να καταλήξει αυτό εμπορικό προϊόν. Μόνον οι επιχειρήσεις που είχαν πρόσβαση στην ευρύτερη αγορά και υψηλά κέρδη μπόρεσαν να λάβουν μέρος στον αγώνα για το ινδικό. Η οικονομική επένδυση ήταν τόσο μεγάλη, που ενδεχόμενη αποτυχία ήταν συνώνυμη με οικονομική καταστροφή. Έτσι η περιπέτεια του ινδικού διευκόλυνε το σχηματισμό των καρτέλ. Ο Adolph von Baeyer και η BASF (1897) και οι Heumann-Pfleger με την Hoechst (1904) είναι οι πρωταγωνιστές σε αυτήν την περιπέτεια: το 1905 απονέμεται στον Baeyer το βραβείο Νόμπελ χημείας, ενώ το 1910 δεν κυκλοφορεί πια φυσικό ινδικό στην ευρωπαϊκή αγορά.

Έκτοτε αναπτύχθηκε μέσω μιας σειράς από σημαντικές εξελίξεις-σταθμούς το πεδίο της χημείας και χημικής τεχνολογίας του χρώματος. Πρώτος σταθμός ήταν ασφαλώς η σύνθεση της μωβεΐνης, που είχε ως αποτέλεσμα τη γρήγορη ανάπτυξη και παραγωγή πολυάριθμων συνθετικών χρωμάτων για κλωστοϋφαντουργικές και όχι μόνο χρήσεις. Σήμερα η παραγωγή τους αποτελεί αντικείμενο ενός ακμάζοντος κλάδου της χημικής βιομηχανίας και παράλληλα έντονης ερευνητικής

δραστηριότητας. Ο αριθμός των χημικών ενώσεων που παράγονται και έχουν χρωστικές ιδιότητες, δηλαδή είναι έγχρωμες και συγχρόνως διαθέτουν αντοχή και ικανότητα συγκράτησης πάνω στο υλικό, που θα βαφεί, το υπόστρωμα, αυξάνεται συνεχώς σύμφωνα με τις απαιτήσεις της αγοράς και των καταναλωτών. Αυτές αποτελούν το δραστικό συστατικό σκευασμάτων, που προορίζονται για ποικίλες χρήσεις: χρώματα κλωστοϋφαντουργίας, λακοχρώματα, ελαιοχρώματα, χρώματα ζωγραφικής, πάστες τυποβαφικής, χρωστικές τροφίμων.

Μια άλλη σημαντική εξέλιξη, που έδωσε μεγάλη ώθηση στη βιομηχανία των χρωμάτων, ήταν η εμφάνιση, ανάπτυξη και ταχεία βιομηχανική παραγωγή των συνθετικών ινών, κυρίως πολυεστερικών και πολυαμιδικών (νάιλον). Ακολούθησε η παραγωγή των λεγόμενων χρωμάτων διασποράς, μη υδαταδιαλυτών, που έλυσαν το πρόβλημα της βαφής αυτών των λίγο ή καθόλου υδρόφιλων ινών. Την ίδια εποχή εμφανίζονται και τα χρώματα αντίδρασης για το μαλλί και το βαμβάκι. Η σύνθεσή τους αποτέλεσε το μεγαλύτερο επίτευγμα στον τομέα των συνθετικών χρωμάτων.

Η ραγδαία ανάπτυξη της έρευνας και παραγωγής χρωμάτων όμως 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. Πράγματι, οι ενώσεις αυτές έρχονται σε άμεση επαφή με τους εργαζόμενους στη βιομηχανία παραγωγής τους, τους καταναλωτές και τα έμβια όντα, που βρίσκονται στους υγρούς αποδέκτες των χρωστικών. Έτσι, ενώ οι δύο πρώτοι σταθμοί στην ιστορία των χρωμάτων ήταν καταλύτες για περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα της βιομηχανίας των χρωμάτων, αυτή η εξέλιξη αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα στην μέχρι τότε ραγδαία και άνευ όρων βιομηχανική παραγωγή και μέχρι σήμερα είναι πρόκληση για παραγωγή χρωστικών με ικανοποιητικές ιδιότητες, χωρίς όμως τοξικές ή άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Στα πλαίσια αυτά απαγορεύθηκε για παράδειγμα η χρήση πολλών αζωχρωμάτων, των οποίων προϊόντα μεταβολισμού ή διάσπασης είναι καρκινογόνες αμίνες, ενώ θεσπίστηκαν και εντάθηκαν οι έλεγχοι για την ανίχνευση φορμαλδεΐδης, βαρέων μετάλλων, φυτοφαρμάκων, χλωριωμένων ενώσεων, που χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά βαφής ή φινιριστικά μέσα στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.

Αυτή η νέα πραγματικότητα, που ήταν ο επόμενος σταθμός στην ιστορία των χρωμάτων και της βαφικής, οδήγησε τη χημική βιομηχανία σε ανακατατάξεις σε οικονομικό και τεχνικό επίπεδο. Ο σχεδιασμός και η παραγωγή χρωμάτων με νέες προδιαγραφές ενισχύθηκαν και δημιουργήθηκαν νέες τάσεις μόδας και αισθητικής,

που με τη σειρά τους αναδείχθηκαν σε αυτόνομο παράγοντα προώθησης και ενίσχυσης των λεγόμενων οικολογικών προϊόντων. Μια άλλη συνέπεια ήταν και το γεγονός ότι, μετά από 150 περίπου χρόνια πλήρους επικράτησης των συνθετικών χρωμάτων, έχει αρχίσει να παρατηρείται αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος των ερευνητών και της κλωστοϋφαντουργίας για τις φυσικές χρωστικές. Αυτές ανταποκρίνονται περισσότερο στη συνείδηση των καταναλωτών στις προδιαγραφές ασφάλειας και μη τοξικότητας. Βέβαια δεν πρόκειται ποτέ να υποκαταστήσουν τα συνθετικά χρώματα, εξαιτίας της μικρότερης χρωστικής τους ισχύος, των φτωχότερων βαφικών τους ιδιοτήτων και της περιορισμένης παραγωγής τους.

Η τελευταία εξέλιξη-σταθμός στην ιστορία των χρωμάτων, που και αυτή είχε ως αποτέλεσμα αναπροσανατολισμό της έρευνας στο σχετικό πεδίο, αναφέρεται σε υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές τους: λείζερ, υγροί κρύσταλλοι, ψηφιακή εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης. Ακόμη, υπάρχουν πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην ιατρική με τη φωτοδυναμική θεραπεία για την καταπολέμηση νεοπλασιών.

Είναι φανερό λοιπόν πόσο έχουν διευρυνθεί οι ορίζοντες της χημείας και τεχνολογίας των χρωμάτων από την εποχή που ο Perkin απομόνωσε το απροσδόκητο ιώδες παραπροϊόν αντί για το φάρμακο, που προσπαθούσε να συνθέσει. Με το επίτευγμά του έθεσε σε κίνηση το μηχανισμό ανάπτυξης ενός συνεχώς εξελισσόμενου κλάδου της χημικής βιομηχανίας. Κατά τον 21ο αιώνα η χημεία του χρώματος έχει ακόμη πολλά να προσφέρει στους επιστήμονες, τους τεχνολόγους, τη βιομηχανία και γενικότερα την κοινωνία[1,4,6,7].

### ***1.2.2. ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ-Η ΑΙΣΘΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ***

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.

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  $\lambda$  ή τη συχνότητα  $\nu$ . Το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο σε ακτινοβολίες μήκους κύματος 380-750nm και αυτό το μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το ονομάζουμε ορατό φως. Το πορφυρό χρώμα δεν υπάρχει στο ορατό φάσμα, αλλά προέρχεται από μίξη κόκκινου και μπλε φωτός από τις ακραίες περιοχές του φάσματος.

**Πίνακας 1.1:** Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Κοσμικές ακτίνες	Ακτίνες $\gamma$	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
<b>Ορατό Φάσμα</b>						
400	450	500	550	600	650	700 nm
<b>Ιώδες</b>	<b>Μπλε</b>	<b>Πράσινο</b>	<b>Κίτρινο</b>	<b>Πορτοκαλί</b>	<b>Κόκκινο</b>	

Όταν ακτινοβολία ορισμένου μήκους πέσει πάνω σε ένα αντικείμενο, μέρος αυτής απορροφάται από τη μάζα του αντικειμένου. Έτσι αυτό εμφανίζεται με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά. Τα αντικείμενα/ενώσεις που στην ορατή περιοχή δεν απορροφούν, αλλά ανακλούν όλο το φως, φαίνονται λευκά/λευκές, ενώ αυτά/αυτές που απορροφούν όλη την ορατή ακτινοβολία φαίνονται μαύρα/μαύρες. Η πληθώρα των αποχρώσεων που συναντώνται στην καθημερινή ζωή, μπορεί να παραχθεί με μίξη των χρωμάτων του φάσματος [1].

Βαφή ονομάζεται ο εξευγενισμός ενός υλικού με τεχνική αλλαγή του αρχικού του χρώματος. Με τον όρο “χρώμα” εννοούνται όλες οι έγχρωμες ενώσεις που μπορούν να βάψουν ένα υπόστρωμα (ίνα, δέρμα, χαρτί, μέταλλο κλπ.). Ανάλογα με τον τρόπο συγκράτησης στο υπόστρωμα διακρίνονται σε χρώματα, που προσροφούνται ή αντιδρούν με το υπόστρωμα από το διάλυμα ή αιώρημα τους και σε πιγμέντα (χρώματα επίστρωσης, pigments), που είναι έγχρωμα λεπτά αδιάλυτα σωματίδια, τα

οποία είτε σε μορφή αιωρήματος επιστρώνονται παρουσία υλών επικαλύψεως, είτε προστίθενται στη μάζα (τήγμα) του υλικού, προσδίδοντας το χρώμα τους. Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικά ζωικά ή φυτικά, που είναι οργανικές ενώσεις, σε ορυκτά, που είναι ανόργανες και σε συνθετικά που είναι κυρίως οργανικές ή πιο σπάνια οργανομεταλλικές ενώσεις.

Στην ελληνική βιβλιογραφία, δε γίνεται διάκριση ανάμεσα στους όρους colour (το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, η αίσθηση του χρώματος) και dye (το χρώμα ως υλικό, χρώμα βαφής). Στο εξής θα χρησιμοποιείται ο όρος χρώμα για το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, ενώ για το υλικό βαφής θα χρησιμοποιείται ο ίδιος όρος ως καθιερωμένος και κατανοητός ευρύτερα, καθώς και ο όρος χρωστική (colorant) [8-12].

### **1.2.3. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**

Τα χρώματα κατατάσσονται ανάλογα με [1,9,13]:

- 1) **Τη χημική τους δομή** (αζωενώσεις, νίτρο- και νιτρωδοενώσεις, πολυμεθινικές, αζα[18], αννουλενο- τριαρυλο-καρβονικές, καρβονυλικές ενώσεις κ.α.).
- 2) **Τον τρόπο βαφής** (υδατοδιαλυτά: Όξινα, απευθείας βάφοντα, αντίδρασης, σύμπλοκα με μέταλλα, βασικά, **αδιάλυτα στο νερό**: αναγωγής, θείου, διασποράς, επίστρωσης, **χρώματα ανάπτυξης** που συντίθεται πάνω στην ίνα).
- 3) **Τη φύση της ίνας**, για την οποία είναι κατάλληλα (χρώματα για μαλλί, βαμβάκι, μετάξι, πολυεστέρα, οξική κυτταρίνη, νάιλον κ.α.).

Σχεδόν όλες οι χημικές τάξεις περιέχουν χρώματα διαφορετικά μεταξύ τους ως προς τον τρόπο βαφής και το αντίστροφο. Επίσης χρώματα που βάφουν με ένα ορισμένο τρόπο μπορεί να είναι κατάλληλα για τη βαφή περισσότερων από μια ινών.

Όλα τα χρώματα περιλαμβάνονται σε ένα πολύτομο έργο (Colour Index) [14], ταξινομημένα: α) Ανάλογα με τον τρόπο βαφής, όξινα, διασποράς, απευθείας κ.α. και τη χροιά τους κίτρινο, κόκκινο, μπλε κ.α. (1<sup>ο</sup> μέρος), και δίνονται πληροφορίες για τις βαφικές ιδιότητες και τις αντοχές του χρώματος σε διάφορες κατεργασίες. β) Ανάλογα με το χημικό τους τύπο, όταν είναι γνωστός (2<sup>ο</sup> μέρος), με πληροφορίες για τη σύνθεση, χημικές ιδιότητες κ.α. γ) Στο 3<sup>ο</sup> μέρος υπάρχει κατάλογος όλων των εμπορικών χρωμάτων.



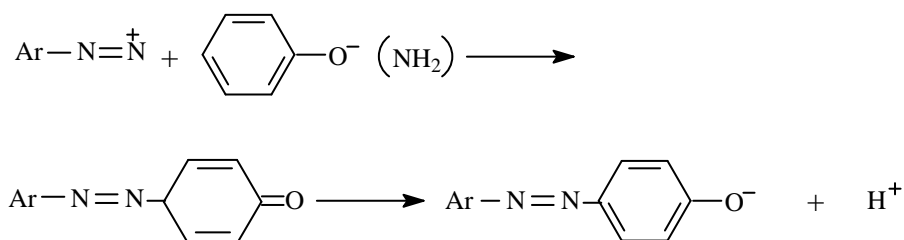
Όπως είναι φανερό η σταθερότητα των διαζωνιακών αλάτων αυξάνει γενικά με την ύπαρξη στο μόριό τους ηλεκτρονιόφιλων υποκατάστατων. Έτσι π.χ. το διαζωνιακό άλας της 2,4-δινιτρο-ανιλίνης είναι σταθερό και απομονώσιμο.

Για τη διαζώτωση αμινών σχετικά μικρής βασικότητας απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση οξέος, ενώ αμίνες πολύ μικρής βασικότητας, π.χ. 2,4-δινιτροανιλίνη διαζωτώνονται με νιτροζυλοθειικό οξύ  $\text{HSO}_4\text{NO}$  (παρουσία  $\text{H}_2\text{SO}_4$  90-96%).

Αμίνες με σουλφονικές ομάδες είναι συχνά πολύ λίγο διαλυτές σε όξινα διαλύματα. Διαζωτώνονται, αφού διαλυθούν με την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας σόδας. Στο διάλυμα προστίθεται  $\text{NaNO}_2$  και στη συνέχεια το μίγμα ρίχνεται με ισχυρή ανάδευση σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (έμμεση ή ανάστροφη μέθοδος).

### Αζωσύζευξη

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα αζωχρώματα παράγονται με σύζευξη των διαζωενώσεων με φαινόλες (ναφθόλες κ.λ.π.), ενόλες (ακετοακετανιλίδια, 3-μεθυλο-1-φαινυλο-5 - πυραζολόνη) ή αρωματικές αμίνες (σύζευξη - C, αζωσύζευξη) :



Η αντίδραση χωρεί με το μηχανισμό της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

Γενικά η σύζευξη γίνεται με προσθήκη του διαλύματος του διαζωνιακού άλατος στο διάλυμα της προς σύζευξη ένωσης με σύγχρονη ανάδευση και ψύξη.

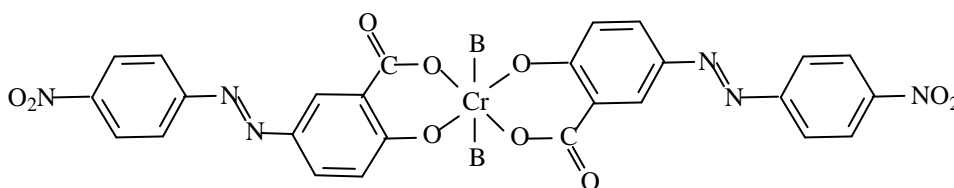
Η ταχύτητα σύζευξης εξαρτάται άμεσα από το pH, που πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε η ισορροπία να είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του διαζωιόντος και φαινολικού (ή ενολικού) ιόντος ή της αμίνης. Έτσι η σύζευξη με αρωματικές αμίνες γίνεται σε pH=4-9, με ενόλες σε pH=7-9 και με φαινόλες σε pH=9. Έτσι π.χ. το 2-αμινο-8-ναφθυλο-6-σουλφονικό οξύ συζεύγνυται σε όξινο περιβάλλον στην 1- θέση, δηλ. τον αρωματικό πυρήνα που φέρει την αμινοομάδα, ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον η σύζευξη γίνεται στην 5- και 7- θέση, δηλ. στον αρωματικό πυρήνα που φέρει την υδροξυομάδα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας σύζευξης, συγχρόνως όμως προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας διάσπασης του διαζωνιακού άλατος. Έτσι γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί τη σύζευξη.

#### 1.2.4.1. Αζωχρώματα σύμπλοκα με μέταλλα

Τα σύμπλοκα μονοαζωενώσεων κυρίως με χρώμιο και κοβάλτιο χρησιμοποιούνται για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών και ως λακκοχρώματα. Τα σύμπλοκα χρώματος-μετάλλου είτε σχηματίζονται πάνω στην ίνα, είτε φέρονται ως προμεταλλομένα (premetallised) χρώματα, που φέρονται στο εμπόριο έτοιμα από τη κατασκευάστρια εταιρία.

Παράδειγμα συμπλόκου που σχηματίζεται πάνω στην ίνα, είναι το κίτρινο του χρωμίου.



Με κατεργασία της βαμμένης με το μονοαζώχρωμα Alizarin Gelb 4R ίνας με διχρωμικό προκύπτει το σύμπλοκο του Cr<sup>+3</sup>, στο οποίο οι δύο ελεύθερες μονάδες συναρμογής του χρωμίου διατίθενται για το σχηματισμό δεσμών με ομάδες της ίνας, που φέρουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (NH<sub>2</sub>, OH) ή H<sub>2</sub>O. Στο σχηματισμό αυτών των δεσμών οφείλεται και η μεγάλη σταθερότητα των χρωμάτων αυτών στις υγρές κατεργασίες.

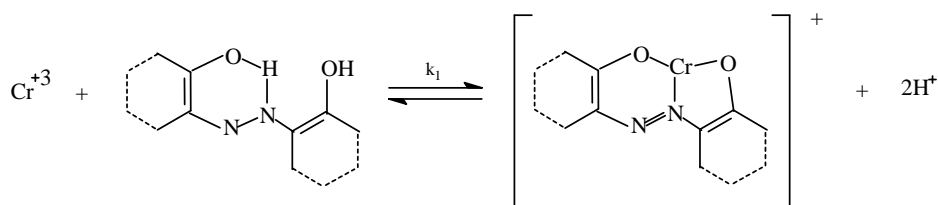
Κατά την παραπάνω κατεργασία γνωστή ως πρόστυψη γίνεται αναγωγή του Cr<sup>+6</sup> σε Cr<sup>+3</sup> πάνω στη μάλλινη ίνα, που οξειδώνεται.

Τα χρώματα πρόστυψης υπολείπονται των προμεταλλομένων χρωμάτων σε επαναληψιμότητα, ομοιομορφία και ευχέρεια βαφής καθώς και στο ότι υπερπηδάται με τα δεύτερα το μειονέκτημα της οξειδωτικής διάσπασης της ίνας. Επίσης αποφεύγεται ο σχηματισμός δεσμών μετάλλου-μάλλινης ίνας που προκαλεί θολερότητα.

Το παραπάνω σύμπλοκο χρώμα αποτελεί επίσης και παράδειγμα συμπλόκου, όπου το αζώχρωμα (ligand) περιέχει δυο άτομα ικανά να συναρμοσθούν με το μέταλλο. Τέτοια αζωχρώματα είναι αυτά που περιέχουν συζευγμένο σαλικυλικό οξύ.

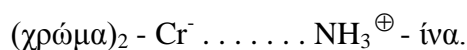
Αζωχρώματα που έχουν σε ο-θέση προς την αζωομάδα υποκαταστάτες με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (OH, NH<sub>2</sub>, COOH) μπορούν να σχηματίσουν με αυτές τις αζωενώσεις δύο ειδών σύμπλοκα, 1:1 και 1:2 (1 ιόν μετάλλου ανά 1 ή 2 αντιστοίχως ισοδύναμα χρώματος). Το σύμπλοκο σχηματίζεται με συνεισφορά ενός ζεύγους

ηλεκτρονίων από ένα άζωτο της αζωμάδας και δυο ζευγών ηλεκτρονίων από τις δύο υδροξυομάδες, όπως φαίνεται στον τύπο που ακολουθεί.



Ποιό από τα δύο άζωτα της αζωμάδας συνεισφέρει το ζεύγος των ηλεκτρονίων μπορεί να διαπιστωθεί με κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες X. Ως γενικός κανόνας ισχύει ότι συναρμόζεται με το μέταλλο το άζωτο το γειτονικό προς το λιγότερο πυρηνόφιλο σύστημα π.χ. στην περίπτωση της 1-(2-υδροξυφαινυλαζω) -2-ναφθόλης το γειτονικό προς τη φαινυλομάδα άζωτο. Στα 1:1 σύμπλοκα με συνεισφορά τριών ζευγών ηλεκτρονίων από ισάριθμα μόρια συμπληρώνεται ο αριθμός συναρμογής 6.

Πάνω στην ίνα τα ligands του νερού αντικαθίστανται από τις αμινοομάδες του μαλλιού και έτσι σχηματίζεται ένα σύμπλοκο ίνας-μετάλλου-χρώματος. Η βαφή γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (pH 2), που επιβραδύνει τη συγκράτηση του χρώματος στην ίνα και άρα η βαφή γίνεται πιο ομοιόμορφη. Η επιβράδυνση οφείλεται στην πρωτονίωση της αμινοομάδας της ίνας. Το μειονέκτημα του ισχυρώς όξινου περιβάλλοντος, στο οποίο βάφουν τα χρώματα αυτά, υπερπηδάται με τη χρησιμοποίηση 1:2-σμπλόκων, που βάφουν σε ασθενώς όξινο έως ουδέτερο περιβάλλον και προκύπτουν με κατεργασία του 1:1-σμπλόκου με ένα ακόμη μόριο αζωχρώματος. Έτσι ενώ στα 1:1 σύμπλοκα γίνεται πραγματική σμπλοκοποίηση πάνω στην ίνα, τα 1:2 σύμπλοκα συγκρατούνται στη μάλλινη ίνα μόνο με ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ του ανιόντος του χρώματος και των πρωτονιωμένων αμινοομάδων του μαλλιού:



Έτσι η διαδικασία της βαφής είναι αντιστρεπτή με αποτέλεσμα καλύτερη ομοιομορφία. Δυνάμεις Van der Waals είναι επίσης σημαντικές και υπεύθυνες για την εξαιρετική αντοχή των χρωμάτων αυτών στις υγρές κατεργασίες.

Αν και τα σύμπλοκα είναι αρνητικά φορτισμένα, η υδατοδιαλυτότητα τους είναι μικρή με αποτέλεσμα απαράδεκτα χαμηλές ταχύτητες βαφής. Όταν εισαχθούν ιονικές

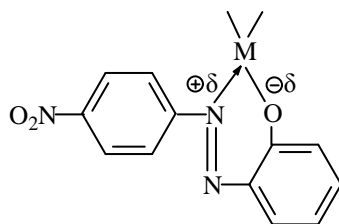
ομάδες στο μόριο, αυξάνεται η υδατοδιαλυτότητα, αλλά ελαττώνεται η αντοχή σε υγρή κατεργασία. Μια μέση λύση βρέθηκε με την εισαγωγή μη -ιονικών, αλλά πολύ πολικών υποκαταστατών, όπως αλκυλοσουλφονικών  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ , σουλφοναμιδικών  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  και  $-\text{SO}_2\text{NHR}$ , καθώς και αμιδικών ομάδων  $-\text{NHCOR}$ . Αυτές σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το  $\text{H}_2\text{O}$  και αυξάνουν την υδατοδιαλυτότητα.

Μέταλλα με αριθμό συναρμογής 4 (π.χ.  $\text{Cu}^{+2}$ ) σχηματίζουν σύμπλοκα ελάχιστα υδατοδιαλυτά, ακόμη και όταν το μόριο του μονοαζωχρώματος περιέχει μια ή δύο σουλφουομάδες. Αυτό αποδίδεται στο ότι την τέταρτη θέση συναρμογής του μετάλλου καταλαμβάνει το δεύτερο άζωτο της αζωομάδας ενός άλλου συμπλόκου μορίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό ολιγομερών. Από τα άλλα μέταλλα με αριθμό συναρμογής 6 κυρίως το  $\text{Co}^{+3}$  δίνει σύμπλοκα εμπορικής σημασίας ανάλογα με αυτά του  $\text{Cr}^{+3}$ .

Τα παραπάνω σύμπλοκα χρώματα δίνουν σταθερές, αλλά σκοτεινές αποχρώσεις. Το φάσμα τους χαρακτηρίζεται από ευρείες ζώνες απορρόφησης. Τα σύμπλοκα του χρωμίου με εξαίρεση τα σύμπλοκα με σαλικυλικό οξύ παρουσιάζουν σε σχέση με τα μη χρωμιωμένα χρώματα βαθυχρωμική μετατόπιση.

Αυτή οφείλεται στο σχηματισμό του συμπλόκου γιατί:

- i. Ο δεσμός μεταξύ του λιγότερο ηλεκτροθετικού μετάλλου Cr ή Cu με το οξυγόνο του υδροξυλίου, που δρα ως ligand, είναι μερικώς ιονικός. Έτσι το οξυγόνο είναι μερικώς φορτισμένο αρνητικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση.



- ii. Το άζωτο της αζωομάδας αποκτά μικρό θετικό φορτίο εφόσον δρα ως ligand στο μέταλλο συνεισφέροντας το μονήρες ζεύγος του και αυτό έχει ως αποτέλεσμα και πάλι μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση.

Συνδυασμός των φαινομένων i και ii σημαίνει ότι το σύμπλοκο είναι βαθυχρωμικά μετατοπισμένο σε σχέση με το αρχικό χρώμα.

Εξάλλου το χρώμα του συμπλόκου είναι μουντό (dull), γιατί:

- i. Το μόριο του συναρμοσμένου χρώματος χάνει την επίπεδη δομή του με αποτέλεσμα ευρείες ζώνες απορρόφησης.

ii. Στο σύμπλοκο συνυπάρχουν πολλά γεωμετρικά ισομερή, που διαφέρουν ελαφρά μεταξύ τους στην απορρόφηση [1,15].

Γενικά είναι αποδεκτό ότι η συμπλοκοποίηση των αζωχρωμάτων με ιόντα μετάλλων όπως  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  κ.ά, οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων αντοχής στο φως και στο πλύσιμο [16-29].

Τα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα χρησιμοποιούνται γενικά σε προϊόντα τα οποία επιθυμούμε να επιδεικνύουν εξαιρετικές αντοχές στο φως και στις υγρές κατεργασίες (πλύσιμο, ιδρώτας, θαλασσινό νερό). Μερικές από τις χρήσεις τους είναι:

- Βαφή μάλλινων, νάilon και μεταξωτών υφασμάτων (καλσόν, κολάν μαγιό, γραβάτες κ.ά.) που χρησιμοποιούμε σχεδόν όλοι στην καθημερινότητα μας.
- Βαφή και τύπωση χαλιών και μοκέτας.
- Βαφή Δερμάτινων ειδών.
- Χρωματισμός βερνικιών επίπλων.

#### **1.2.5. ΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

Περίπου 130 τόνοι χρωμάτων την ημέρα καταλήγουν στο περιβάλλον, κυρίως από τις βιομηχανίες παρασκευής τους και τα βαφεία, δεδομένου ότι 10-20 % χρώματος συγκρατείται στο υπόστρωμα. Στα χρώματα επίστρωσης(πιγμέντα/pigments) η απώλεια είναι πολύ μικρότερη 1-2 %. Αυτή η ποσότητα στα απόβλητα πρέπει να απομακρυνθεί, με επιτρεπτό όριο χρώματος κάτω του 1 p.p.m, που όμως πάλι είναι ορατό με γυμνό μάτι.

Τα συνθετικά χρώματα χρησιμοποιούνται όπως έχει ήδη αναφερθεί σε πάρα πολλές δραστηριότητες του σύγχρονου ανθρώπου, όπως λ.χ. στη βαφή των ινών για ρουχισμό γενικά (ενδύματα, κουρτίνες, κουβέρτες, χαλιά, καλύμματα επίπλων, αυτοκινήτων κλπ.) στη βαφή σκληρών υποστρωμάτων με πιγμέντα (χάρτινα είδη, τοίχους, ενδύματα, πατώματα, έπιπλα, παιγνίδια, αυτοκίνητα κ.ά.), στη βαφή τροφίμων, ποτών, καθώς επίσης την βιοχημεία και ιατρική.

Έχει λοιπόν μεγάλη σημασία η τοξικότητα των χρωμάτων ,είτε για τους εργαζόμενους των βιομηχανιών παρασκευής τους, είτε στους εργάτες βαφής των διαφόρων καταναλωτικών ειδών, είτε στους καταναλωτές, είτε τέλος στους ζωντανούς οργανισμούς των υγρών αποδεκτών που χρησιμοποιούνται ως τροφή των



ανθρώπων (ψάρια, μαλάκια), αλλά και απλώς αποτελούν κρίκους της οικολογικής αλυσίδας.

Από το διεθνή οργανισμό Οικολογίας και Τοξικολογίας των Χρωμάτων ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry), που αποτελείται από 29 κράτη-ι έλη στη Δ.Ευρώπη, Β.Αμερική, Ιαπωνία και Ινδία, έχει βρεθεί μέχρι το 1986, ότι από τις 4461 χρωστικές ουσίες που δοκιμάστηκαν, με τον προσδιορισμό LD<sub>50</sub>, μόνο οι 44 είχαν LD<sub>50</sub> < 250 mg / Kg ενώ οι 3669 δεν είχαν πρακτικά τοξικότητα δηλ. LD<sub>50</sub> > 5 g / Kg.

Από αυτές τις μελέτες προέκυψε, ότι τα πιο τοξικά χρώματα είναι συνήθως τα δις-αζω και τα κατιονικά. Τα πιγμέντα και τα χρώματα αναγωγής έχουν πολύ χαμηλή τοξικότητα, κι αυτό κυρίως γιατί είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτά σε νερό ή σε υδρόφοβα (λιπόφιλα) συστήματα. Σήμερα βέβαια η δοκιμή με LD<sub>50</sub> θεωρείται αναχρονιστική, γιατί απαιτεί μεγάλο αριθμό θηλαστικών πειραματοζώων.

Γενικώς, θεωρείται ότι οι πιθανοί χρόνιοι κίνδυνοι από συνθετικά χρώματα και τις πρόδρομες ενώσεις τους, που συνήθως συνυπάρχουν στα τελικά προϊόντα, είναι κυρίως καρκινογένεση (λ.χ. δις-αζωχρώματα, από δις-διαζωτομένη βενζιδίνη, Ερυθρό του Κογκό), και λιγότερο αλλεργίες και δερματοπάθειες. Πάντως όμως, και για τα αζωχρώματα πιστεύεται σήμερα, ότι δεν είναι αυτά καθαυτά καρκινογόνα, αλλά τα προϊόντα διάσπασης-μεταβολισμού τους, μετά τη διαπίστωση ότι στην πεπτική οδό διασπώνται από κάποια ένζυμα.

Μια πηγή ρύπανσης των αποβλήτων από τα χρώματα είναι τα μεταλλικά ιόντα, λ.χ. Cu, Cr, Al, Hg που προέρχονται είτε από τα σύμπλοκα χρώματος-μετάλλου, είτε από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ενδιάμεσων ενώσεων των χρωμάτων, λ.χ. ιόντα υδραργύρου για τη σουλφόνωση της ανθρακίνονης κλπ [1]. Πολλά από τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των αζωχρωμάτων συμπλόκων, ανήκουν στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων.

Άλατα του Cr χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή συμπλόκων χρωμάτων για τη βαφή πρωτεϊνικών ινών (μαλλιού, μεταξιού). Χάρη στις πολύ καλές ιδιότητες αντοχής και ομοιομορφίας βαφής και του λογικού κόστους, που παρουσιάζουν τα χρώματα αυτά, χρησιμοποιούνται κυρίως για την επίτευξη σκούρων αποχρώσεων (πράσινα, μπλε, μαύρα). Τα μειονεκτήματά τους εντούτοις συνδέονται κυρίως με τα περιβαλλοντικά προβλήματα, που προκαλεί η πιθανή παρουσία Cr στα απόβλητα. Τα τελευταία χρόνια έχει επιβληθεί αυστηρή νομοθεσία που αφορά τα απόβλητα (από την παρασκευή του χρώματος μέχρι την διαδικασία εφαρμογής του και την παραγωγή

των ίδιων και των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων). Έτσι η τοξικότητα μετάλλων, όπως το χρώμιο και το κοβάλτιο, τα ανέδειξε στους υπ' αριθμό 1 ρυπαντές, παρά το γεγονός ότι τα ιόντα του εξασθενούς και όχι του τρισθενούς Cr είναι η αιτία της παρατηρούμενης τοξικότητας. Η υποκατάσταση λοιπόν των χρωμάτων συμπλόκων με Cr με σύμπλοκα άλλων μετάλλων προτάθηκε ως η καλύτερη λύση.

Μέχρι σήμερα μερική απομάκρυνση των ιόντων Cr από τα απόβλητα γίνεται με καταβύθιση με άλατα ασβεστίου.

Τρισθενές χρώμιο βρίσκεται κυρίως στα απόβλητα της μεταλλουργίας. Εξασθενές χρώμιο συναντάται κυρίως σε απόβλητα βυρσοδεψείων (δέψη του δέρματος) και βαφεία-τυπωτήρια.

Ειδικά για τη χώρα μας ανησυχητικές ενδείξεις προκύπτουν στην Στερεά Ελλάδα (στην περιοχή των Οиноφύτων και στην ευρύτερη περιοχή του Ασωπού) για τα παραγόμενα προϊόντα, αφού δειγματοληπτική εξέταση των αγροτικών προϊόντων έδειξε για το χρώμιο αυξημένες τιμές και μόλυνση του πόσιμου νερού με εξασθενές χρώμιο. Φαίνεται πως τα βαριά μέταλλα, με τα οποία έχει μολυνθεί ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας περνούν και στα τρόφιμα. Έτσι το πρόβλημα δεν είναι μόνο τοπικό, αλλά πανελλήνιο, από τη στιγμή που αυτά τα τρόφιμα μεταφέρονται σε όλη την Ελλάδα.

Ο όρος «**βαρέα μέταλλα**» περιλαμβάνει τα στοιχεία της ομάδας των μετάλλων και των μεταλλοειδών που έχουν ατομικά βάρη μεταξύ 63.5 και 200.6 και ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $4000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ή ειδικό βάρος μεγαλύτερο του 5.0 (πενταπλάσιο από αυτό του νερού). Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Ωστόσο, αν και αρκετά από αυτά λειτουργούν ως σημαντικά μικρο-θρεπτικά συστατικά των ζωντανών οργανισμών, είναι πολύ βλαβερά όταν απορρίπτονται στους φυσικούς υδάτινους πόρους και θέτουν σοβαρούς κινδύνους για την υγεία [30-32]. Τουλάχιστον 20 μέταλλα χαρακτηρίζονται ως τοξικά με τα μισά από αυτά να συσσωρεύονται στο περιβάλλον σε ποσότητες που αποτελούν υγειονομικό κίνδυνο. Μερικά από τα πιο συνήθη βαρέα μέταλλα είναι Pb, Cu, Cd, Cr, Fe κ.ά [33-35]. Η ρύπανση των υδάτων εξαιτίας των τοξικών βαρέων μετάλλων αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα και απειλή για το περιβάλλον (φυτά και ζώα) και την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας της τοξικότητας και της μη-βιοαποικοδομησιμότητας των στοιχείων αυτών [36,37]. Τα βιομηχανικά και οικιακά υγρά απόβλητα είναι υπεύθυνα για την πρόκληση αρκετών βλαβών στο περιβάλλον και επηρεάζουν δυσμενώς την υγεία των ανθρώπων [38]. Η ρύπανση εξαιτίας των βαρέων μετάλλων

έχει προκαλέσει, πρόσφατα, μεγάλη ανησυχία εξαιτίας της μεγαλύτερης πληροφόρησης σχετικά με τις δυνητικές επικίνδυνες συνέπειες των αυξημένων επιπέδων αυτών των υλικών στο περιβάλλον. Σε αυτό έχουν συνεισφέρει και αρκετά επεισόδια που οφείλονται στη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα, τα οποία έχουν συμβάλλει στην υπάρχουσα γνώση σε σχέση με την τοξικότητά τους. Πολύ γνωστά παραδείγματα είναι η τραγωδία στη Minamata, εξαιτίας της δηλητηρίασης από υδράργυρο, και η ασθένεια “Itai-Itai” στην Ιαπωνία, εξαιτίας της τοξικότητας του υδραργύρου [35,38].

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να διακριθούν από άλλους τοξικούς ρύπους, όπως οι οργανικοί ρύποι, καθώς δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και τείνουν να συσσωρεύονται στους ιστούς των ζωντανών οργανισμών προκαλώντας σοβαρές διαταραχές και ασθένειες ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις και αυξάνοντας τη συγκέντρωσή τους κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας [33,39,32,38]. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους στα υδατικά περιβάλλοντα, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να απορροφηθούν από τους ζωντανούς οργανισμούς. Από τη στιγμή που θα εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα, μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών μπορούν να συσσωρευτούν στο ανθρώπινο σώμα, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα υγείας όταν η πρόσληψή τους υπερβεί τα επιτρεπόμενα όρια [40]. Οι πιο τοξικές μορφές αυτών των μετάλλων στα ιοντικά τους είδη είναι οι πιο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης, στις οποίες αυτά

αντιδρούν με τα βιομόρια του οργανισμού προς σχηματισμό εξαιρετικά σταθερών βιοτοξικών ενώσεων, που είναι δύσκολο να διασπαστούν. Επίσης, πολλά από τα μεταλλικά ιόντα είναι γνωστό ότι είναι τοξικά και καρκινογόνα [31,32]. Μεταξύ των σοβαρών ασθενειών που σχετίζονται με την παρουσία των τοξικών αυτών στοιχείων στο ανθρώπινο σώμα είναι η μειωμένη ανάπτυξη και εξέλιξη, ο καρκίνος (π.χ. ο καρκίνος του πνεύμονα), καταστροφή των οργάνων, η καταστροφή του νευρικού συστήματος, η νευροτοξικότητα, ο σοβαρός γαστρεντερικός ερεθισμός και σε ακραίες περιπτώσεις ο θάνατος. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπανόρθωτη εγκεφαλική βλάβη [37,40]. Επίσης, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που τα ορίζουν ως θρεπτικά μικροσυστατικά, μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρή δηλητηρίαση [31]. Τα παιδιά είναι δυνατόν να προσλάβουν μεγαλύτερες δόσεις των μετάλλων μέσω της τροφής σε σύγκριση με τους ενήλικες, καθώς καταναλώνουν περισσότερη τροφή αναλογικά με το σωματικό τους βάρος από τους ενήλικες [40].

Τοξικά βαρέα μέταλλα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και το περιβαλλοντικό τους περιεχόμενο είναι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το κάδμιο, το νικέλιο, και το χρώμιο [32,40]. Παρακάτω ακολουθεί μια σύντομη αναφορά στα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, τοξικά και μη.

**Ψευδάργυρος:** Ο ψευδάργυρος είναι ένα ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον άνθρωπο και τα ζώα. Είναι σημαντικό για τις φυσιολογικές λειτουργίες των ζωντανών ιστών και ρυθμίζει πολλές βιοχημικές διεργασίες. Στον άνθρωπο, ο ψευδάργυρος απαντάται σε πάνω από 20 μεταλλο-ένζυμα, συμπεριλαμβανομένων αρκετών τα οποία περιέχονται στο μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων και είναι απαραίτητο στοιχείο των ενεργοποιητών ενζύμων. Ως εκ τούτου, η έλλειψή του συνεπάγεται επιπτώσεις στην υγεία. Ωστόσο, όπως και τα άλλα βαρέα μέταλλα, όταν ο ψευδάργυρος απορρίπτεται στα φυσικά ύδατα σε αυξημένες συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές τοξικολογικές συνέπειες στον άνθρωπο και το υδατικό σύστημα. Τα ιόντα Zn περιλαμβάνονται στη λίστα των ρύπων προτεραιότητας που έχουν προταθεί από τον USEPA (US Environmental Protection Agency, EPA). Παρά τη σημασία του για την ανθρώπινη υγεία, είναι τοξικός σε επίπεδα άνω των 100 mg/day. Αυξημένη συγκέντρωση ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει σοβαρές μεταβολικές δυσλειτουργίες και σοβαρότατα προβλήματα υγείας, όπως κράμπες στο στομάχι, στομαχόπονο, αφυδάτωση, ανισορροπία ηλεκτρολυτών, ερεθισμό του δέρματος, εμετό, ναυτία, ζάλη, κατάθλιψη, λήθαργο, νευρολογικά συμπτώματα, όπως αταξία, αναιμία και έλλειψη συντονισμού των μυών [41,34,32,42,43]. Η τοξικότητα του ψευδαργύρου αφορά τόσο σε οξείες, όσο και σε χρόνιες μορφές. Η τοξικότητα λόγω χρόνιας πρόσληψης του Zn, συνήθως εμφανίζεται ως έλλειψη χαλκού. Πρόσληψη ψευδαργύρου που κυμαίνεται από 100 έως 150 mg/day, οδηγεί σε παρέμβαση στο μεταβολισμό του χαλκού και συνεπάγεται χαμηλά επίπεδα Cu, μειωμένη λειτουργία του σιδήρου, μικροκυττάρωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων, ουδετεροπενία, μειωμένη λειτουργία του ανοσοποιητικού και μειωμένα επίπεδα των λιποπρωτεϊνών υψηλής πυκνότητας. Πρόσληψη 200-800 mg/ημέρα Zn μπορεί να προκαλέσει κοιλιακό άλγος, ναυτία, εμετό και διάρροια [43].

**Χαλκός:** Αποτελεί σημαντικό συστατικό περίπου τριάντα ενζύμων και γλυκοπρωτεϊνών και είναι απαραίτητος για τη σύνθεση της αιμογλοβίνης και για κάποιες βιολογικές διεργασίες [30]. Προάγει, ακόμη, την απορρόφηση του σιδήρου από το γαστρεντερικό σύστημα, συμμετέχει στην μεταφορά του σιδήρου από του

ιστούς στο πλάσμα, βοηθά στη διατήρηση της μυελίνης στο νευρικό σύστημα, είναι απαραίτητος για το σχηματισμό των ιστών του εγκέφαλου και των οστών και για πολλές άλλες σημαντικές λειτουργίες [30]. Παίζει επίσης ουσιαστικό ρόλο στο μεταβολισμό των ζώων [32]. Όταν τα επίπεδα του Cu όμως ξεπεράσουν κάποιες τιμές, οι μηχανισμοί άμυνας καταβάλλονται και επέρχεται τοξικότητα. Η λίστα των τοξικών ειδών του Cu περιλαμβάνει, συχνά, τα  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})^{2+}$  και  $\text{CuCO}_3$ . Ωστόσο, τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  που είναι παρόντα σε πολλά διαλύματα (η παρουσία του είναι συνάρτηση του pH) θεωρούνται η πιο τοξική μορφή των διαλυμένων ειδών του Cu [30]. Η υπερβολική πρόσληψη χαλκού επιφέρει σοβαρές οξείες και χρόνιες τοξικολογικές διαταραχές, όπως δερματοχρωμάτωση, γαστρεντερική καταρροή, εμετό, κράμπες στις γάμπες, δερματίτιδα, που συνήθως συνοδεύεται από υψηλό πυρετό, σπασμούς, καταστροφή του ήπατος, την νόσο Wilson, αϋπνία ή ακόμη και θάνατο [32,42,44]. Για παράδειγμα, η συνεχής εισπνοή σπρέι που περιέχουν χαλκό συνδέεται με αύξηση των κρουσμάτων καρκίνου του πνεύμονα σε εκτεθειμένους εργαζόμενους [45]. Ωστόσο, η υπερβολική ποσότητα χαλκού στο νερό δεν είναι μόνο βλαβερή για τα ανθρώπινα όντα, αλλά επεμβαίνει και στον αυτοκαθαρισμό του νερού και έχει δυσμενείς συνέπειες και στη μικροβιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων [30].

**Νικέλιο:** Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στη Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου, ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Όταν το νικέλιο υπερβαίνει το κρίσιμο επίπεδό του είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στους πνεύμονες και τα νεφρά πέρα από γαστρεντερική δυσφορία, πνευμονική ίνωση, δερματίτιδα, χρονικό άσθμα, ναυτία και βήχα. Επίσης, είναι γνωστό ότι το νικέλιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο [32,42].

**Χρώμιο:** Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των μεταβατικών στοιχείων. Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον εξαιτίας του εμποτισμού πετρωμάτων με υδατικά διαλύματα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. Η σχέση μεταξύ του  $\text{Cr}^{+3}$  και του  $\text{Cr}^{+6}$  εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το  $\text{Cr}^{+3}$  υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι  $\text{Cr}^{+6}$ . Το χρώμιο εμφανίζεται στο υδάτινο περιβάλλον σε δύο κυρίως μορφές:  $\text{Cr}^{+3}$  και  $\text{Cr}^{+6}$ . Γενικά, το  $\text{Cr}^{+6}$  είναι πιο τοξικό από το  $\text{Cr}^{+3}$ . Το τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ) απαιτείται σε ελάχιστες ποσότητες για το μεταβολισμό των λιπιδίων στους ανθρώπους και η απώλειά του μπορεί να προκαλέσει αρρώστια ονομαζόμενη “απώλεια χρωμίου”. Αντίθετα το εξαθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{6+}$ ) είναι πολύ τοξικό και η κατάποσή του μπορεί να προκαλέσει μεταλλάξεις. Το  $\text{Cr}^{6+}$  δεν έχει αποδειχθεί ως καρκινογόνο σε διάλυμα, παρόλο που μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα εξαιτίας κάποιας αλλεργίας.

Η χρήση διατροφικών συμπληρωμάτων με χρώμιο είναι αμφιλεγόμενη εξαιτίας των περίπλοκων αποτελεσμάτων των συγκεκριμένων συμπληρωμάτων. Κάποιες περίπλοκες οργανικές ενώσεις του χρωμίου προκαλούν ζημιά στα χρωμοσώματα των κυττάρων των χάμστερ. Στις Ηνωμένες Πολιτείες οι διατροφικές οδηγίες για την ημερήσια κατανάλωση χρωμίου μειώθηκαν από τα 50-200 μg για έναν ενήλικα στα 35 μg (για τους άντρες) και 25 μg (για τις γυναίκες). Το Cr(VI) επιδρά στην ανθρώπινη φυσιολογία, συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα και προκαλεί σοβαρά προβλήματα υγείας τα οποία ποικίλλουν από ερεθισμό του δέρματος, πονοκέφαλο, ναυτία και διάρροια μέχρι καρκίνωμα του πνεύμονα [32,42].

**Κοβάλτιο:** Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των μεταβατικών στοιχείων. Δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά ενώσεις του κοβαλτίου είναι συνήθεις υπό μορφή ορυκτών. Μικρές ποσότητες κοβαλτίου μπορούν να βρεθούν στις πέτρες, το χρώμα, τα φυτά και τα ζώα. Στη φύση συχνά σχετίζεται με το νικέλιο. Τα θηλαστικά απαιτούν μικρή ποσότητα κοβαλτίου που είναι η βάση για τη βιταμίνη  $\text{B}_{12}$ . Το  $^{60}\text{Co}$ , ένα τεχνητά παραγόμενο ραδιενεργό ισότοπο του κοβαλτίου, αποτελεί σημαντικό ραδιενεργό «ανιχνευτή» και βοηθό στη θεραπεία του καρκίνου (βόμβα κοβαλτίου). Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στον άνθρωπο ως αναπόσπαστο κομμάτι της βιταμίνης

B<sub>12</sub>. Οι απαιτήσεις του ανθρώπου σε βιταμίνη B<sub>12</sub> καλύπτονται από τη διαίτα. Το κοβάλτιο βρίσκεται στις περισσότερες τροφές και απορροφάται εύκολα από το γαστρεντερικό σωλήνα. Έκθεση σε κοβάλτιο ή εισπνοή σκόνης κοβαλτίου σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματίτιδα, άσθμα και συμπτώματα από τους πνεύμονες. Τοξικές επιδράσεις κοβαλτίου περιλαμβάνουν υπερπλασία θυρεοειδούς, μυξοίδημα, μυοκαρδιοπάθεια, πολυκυτταραιμία.

**Σίδηρος:** Είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα του πλανήτη Γη και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της, μετά το Οξυγόνο (O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al). Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα μέταλλο, αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Ο σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοχημεία, σχηματίζοντας σύμπλοκα με το μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) στην αιμογλοβίνη και στη μυογλοβίνη, δυο συνηθισμένες μεταφορικές πρωτεΐνες οξυγόνου, που το μεταφέρουν στα σπονδυλωτά. Ο σίδηρος είναι ακόμη το μέταλλο που βρίσκεται στο ενεργό κέντρο πολλών σημαντικών οξειδοαναγωγικών ενζύμων που ασχολούνται με την κυτταρική αναπνοή και την οξειδοαναγωγή πολλών βιοχημικών ενώσεων σε φυτά και ζώα.

Ο σίδηρος (ως Fe<sup>2+</sup>, κατιόν σιδήρου (II)) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι μερικοί οργανισμοί που ζουν σε περιβάλλον φτωχό σε σίδηρο και έχουν εξελιχθεί, ώστε να χρησιμοποιούν διαφορετικά στοιχεία στις μεταβολικές τους διαδικασίες, όπως μαγγάνιο αντί για σίδηρο για την κατάλυση, ή την αιμοκυανίνη αντί για την αιμογλοβίνη. Ένζυμα που περιέχουν σίδηρο συμμετέχουν στην κατάλυση οξειδωτικών αντιδράσεων στη βιοχημεία, και στις μεταφορές διάφορων ευδιάλυτων αερίων.

Ο σίδηρος θεωρείται απαραίτητο ανόργανο συστατικό για όλους τους οργανισμούς, καθώς έχει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό και είναι απαραίτητα προσθετική ομάδα για εκατοντάδες ένζυμα και πρωτεΐνες, όπως οι πρωτεΐνες που μεταφέρουν οξυγόνο. Στον ενήλικα άνθρωπο η φυσιολογική ποσότητα σιδήρου που βρίσκεται στον οργανισμό είναι περίπου 4 γραμμάρια, από τα οποία το 75% είναι δεσμευμένο στην αιμοσφαιρίνη. Ο σίδηρος που βρίσκεται στον οργανισμό ανακυκλώνεται, όμως μικρή ποσότητα αποβάλλεται με τα ούρα, τα κόπρανα, την έμμηνου ρύση στις γυναίκες και μέσω του δέρματος. Αυτή η απώλεια αντισταθμίζεται με την απορρόφηση σιδήρου που προέρχεται από τη διατροφή στο λεπτό έντερο. Η έλλειψη σιδήρου (σιδηροπενία)

είναι η πιο κοινή διατροφική έλλειψη στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ το πρόβλημα είναι πολύ έντονο στις αναπτυσσόμενες χώρες. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, 600 με 700 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως έχουν σιδηροπενία. Παρ' όλο που ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Ο άνθρωπος δεν διαθέτει μηχανισμούς με τους οποίους μπορεί να απομακρύνει σίδηρο από τον οργανισμό του. Έχει αποδειχθεί ότι η υπερφόρτωση του οργανισμού με σίδηρο μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κυκλοφορικό σύστημα, στην καρδιά και εγκεφαλικά επεισόδια, ενώ έχει βρεθεί ότι προκαλεί βλάβες και σε άλλα όργανα, όπως το ήπαρ, οι πνεύμονες, ο μυελός των οστών και ενδοκρινή όργανα, με κίνδυνο εκδήλωσης θανάσιμων ασθενειών, όπως η κίρρωση ήπατος και η καρδιακή ανεπάρκεια, εξαιτίας της οξειδωτικής του δράσης.

**Αργίλιο:** Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο (3<sup>ο</sup>) πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά, ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Οι αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι γνώριζαν τη στυπτηρία (διπλό θεικό άλας αργιλίου και καλίου) και την χρησιμοποιούσαν. Επίσης, χρησιμοποιούσαν αργιλοπυριτικές ενώσεις στην κεραμική. Οι ιδιότητες που κάνουν το αργίλιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του ειδικό βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αργίλιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές του ιδιότητες. Το αργίλιο υφίσταται εύκολα κατεργασία με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει, επίσης, πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

**Μαγγάνιο:** Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως ελεύθερο στοιχείο το μαγγάνιο είναι μέταλλο και έχει σημαντική βιομηχανική χρήση, όταν είναι σε κράματα, ειδικά στο ανοξείδωτο ατσάλι. Το μαγγάνιο βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα φυτά και τα ζώα, αλλά δεν ισχύει το ίδιο και στους ανθρώπινους ιστούς. Στην πραγματικότητα η σημασία του μαγγανίου για την ανθρώπινη υγεία δεν είχε αξιολογηθεί έως την δεκαετία του 70, οπότε και καταγράφηκε και η πρώτη έλλειψη μαγγανίου σε άνθρωπο. Αν και η αξία του ιχνοστοιχείου αυτού ακόμη μελετάται από τους



ερευνητές, σήμερα ξέρουμε ότι το μαγγάνιο έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες και είναι αναγκαίο για την ενεργοποίηση ενός αριθμού ενζύμων που επιτρέπουν στο σώμα να πέψει την τροφή. Το μαγγάνιο βοηθά στην απορρόφηση της βιταμίνης B1 (θειαμίνη) και της βιταμίνης E από τον οργανισμό και συνεργάζεται με όλες τις βιταμίνες του συμπλέγματος B για την καταπολέμηση της κατάθλιψης, του άγχους και άλλων διαταραχών του νευρικού συστήματος.

Μελέτες για τη σημασία του μαγγανίου εμπλέκουν το ιχνοστοιχείο αυτό σε διεργασίες όπως: η μετατροπή πρωτεΐνης και λίπους σε ενέργεια, η ρύθμιση του σακχάρου του αίματος, η δημιουργία χόνδρου και λιπαντικού υγρού για τις αρθρώσεις, η πήξη του αίματος (δημιουργία προθρομβίνης μαζί με τη βιταμίνη K), η σύνθεση της αιμογλοβίνης, η αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης του ενζύμου SOD (δυσμουτάση του υπεροξειδίου), η χρήση γλυκόζης από τον εγκέφαλο, ο έλεγχος των νευροδιαβιβαστών.

Η έλλειψη μαγγανίου δεν είναι πολύ συχνή αλλά έχει συνδεθεί με διάφορες καταστάσεις όπως: υπογονιμότητα, αδυναμία, απώλεια μνήμης, σύγχυση, τρέμουλο, μυασθένεια Gravis, οστεοπόρωση, οστική παραμόρφωση, επιληπτικά επεισόδια, αθηροσκλήρωση, καρδιακές δυσλειτουργίες, υπερβολική εφίδρωση, ταχυκαρδία, υψηλή αρτηριακή πίεση και χοληστερίνη ορού, καταστροφή παγκρεατικού ιστού, προβληματικός μεταβολισμός της γλυκόζης, μειωμένη παραγωγή ινσουλίνης. Πολύ χαμηλά επίπεδα μαγγανίου έχουν παρατηρηθεί σε επιληπτικούς ασθενείς στους οποίους η συχνότητα και η ένταση των επιληπτικών επεισοδίων ήταν οι πιο αυξημένες.

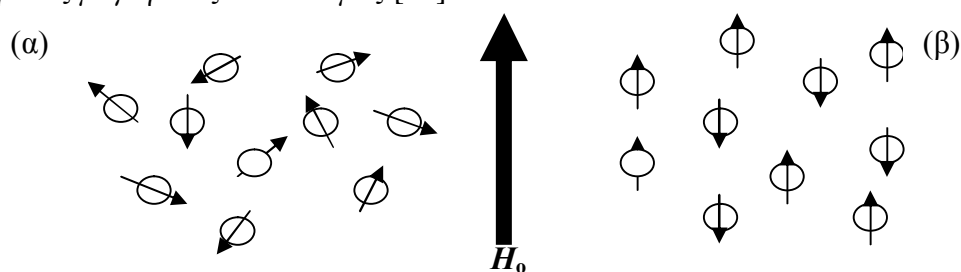
### 1.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

#### 1.3.1. ΟΡΙΣΜΟΙ-ΕΝΝΟΙΕΣ

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι η χρησιμότερη φασματοσκοπική τεχνική μέθοδος που έχουν στη διάθεσή τους οι οργανικοί χημικοί. Είναι η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων, προς την οποία στρέφονται για την άντληση πληροφοριών. Η φασματοσκοπία NMR παρέχει έναν «χάρτη» του όλου ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σε ένα οργανικό μόριο.

Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σα να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα. Δεδομένου ότι είναι θετικά φορτισμένοι, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που συμβολίζεται ως  $H_0$ . Δεν συμπεριφέρονται όλοι οι πυρήνες κατ' αυτό τον τρόπο, αλλά ευτυχώς για τους οργανικούς χημικούς τόσο το πρωτόνιο ( $^1H$ ) όσο και ο πυρήνας του  $^{13}C$  διαθέτουν spin. Τα πυρηνικά spin των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κατά τυχαίο τρόπο. Όταν, όμως, ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς (σχ. 1.1).

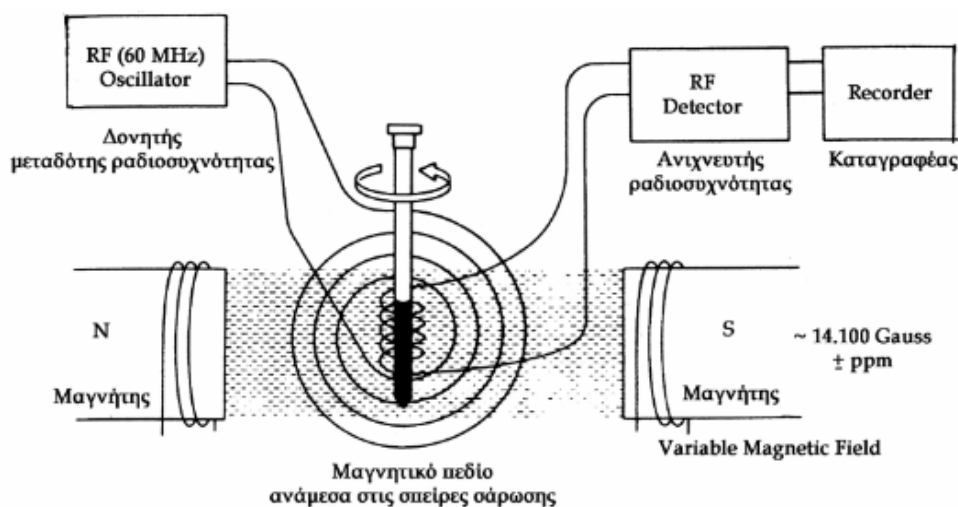
Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν τώρα με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ ου και ο όρος *πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός* [46].



**Σχήμα 1.1:** Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (α), τα πυρηνικά spin προσανατολίζονται τυχαία, ενώ με την εφαρμογή ενός τέτοιου πεδίου (β) αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Μερικά spin προσανατολίζονται παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο ( $H_0$ ), ενώ κάποια αντιπαράλληλα. Η παράλληλη διάταξη του spin έχει μικρότερη ενέργεια.

### 1.3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ NMR

Τα φασματόμετρα NMR που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι δύο ειδών: τα συνεχούς κύματος (CW, continuous wave) και τα φασματόμετρα παλμικής τεχνικής μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR, Pulse Fourier Transform Spectrometer). Τα βασικά συστατικά για όλα τα φασματόμετρα **υψηλής διαχωριστικής ικανότητας** (High-resolution NMR) στον NMR είναι η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (RF) με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα και ένας ισχυρός μαγνήτης που πρέπει να έχει μεγάλο βαθμό σταθερότητας και ομοιογένειας (αντικατάσταση με υπεραγώγιμους) (σχ.1.2) [47].



Σχήμα 1.2: Φασματόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

## 1.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR

### 1.4.1. ΟΡΙΣΜΟΙ-ΕΝΝΟΙΕΣ

Τα φάσματα υπέρυθρου 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,  $\lambda=0.75-1000\mu\text{m}$ . Υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο ( $\lambda=0.75-2.5\mu\text{m}$ ), τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο ( $\lambda=2.5-25\mu\text{m}$ ), και το άπω υπέρυθρο ( $\lambda=25-1000\mu\text{m}$ ). Η μονάδα που χρησιμοποιείται κυρίως στα φάσματα υπέρυθρου είναι ο κυματαριθμός,  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), ο οποίος ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος σε εκατοστά του μέτρου. Οι κυριότερες διεγέρσεις δόνησης-παραμόρφωσης συμβαίνουν στην μέση υπέρυθρη περιοχή μεταξύ  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . 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 μόρια συζυγίας, επαγωγικά ή συντονισμού και στερεοχημικές παρεμποδίσεις.

Τα φάσματα υπέρυθρου ενός υλικού απεικονίζονται γραφικώς ως μεταβολή της διαπερατότητας του συναρτήσεως του κυματαριθμού σε  $\text{cm}^{-1}$ . 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 ( $4000-2500\text{cm}^{-1}$ ).
- Περιοχή τάσεως τριπλού δεσμού ( $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ ).
- Περιοχή τάσεως διπλού δεσμού ( $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ ).
- Περιοχή τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού ( $1500-700\text{ cm}^{-1}$ ).

#### **1.4.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ**

Για τη μέτρηση της απορρόφησης στο υπέρυθρο χρησιμοποιούνται τα **φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου**. 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. 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 υπέρυθρου. 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. Το συμβολόγραμμα, δηλαδή η ανιχνευόμενη ένταση σε συνάρτηση με τη μετατόπιση του κινητού κατόπτρου, μετασχηματίζεται σε τυπικό φάσμα υπέρυθρου (εκατοστιαία διαπερατότητα συναρτήσει κυματαριθμού) με χρήση του μαθηματικού μετασχηματισμού Fourier. Για το λόγο αυτό η τεχνική ονομάζεται φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (**Fourier Transform Infrared, FTIR**).

#### **1.4.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ**

##### ***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 υπέρυθρου απαιτεί τα δείγματα να

είναι σε μορφή σκόνης, αναμειγμένα με KBr που δεν απορροφά στο υπέρυθρο και συμπιεσμένα προς σχηματισμό δισκίου υψηλής διαπερατότητας.

### ***Ανάκλαση υπέρυθρου***

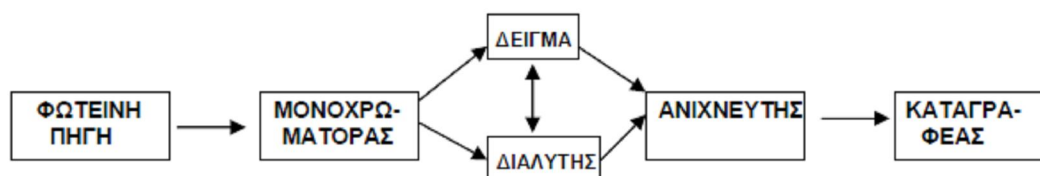
Οι τεχνικές ανάκλασης που εφαρμόζονται στα στερεά δείγματα διακρίνονται σε αυτές της κατοπτρικής, της ανάκλασης-απορρόφησης, της διαχεόμενης και της εσωτερικής ανάκλασης. Απαιτούν μικρότερη προετοιμασία το δείγματος αλλά η ερμηνεία των φασμάτων που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο είναι δυσκολότερη. Η **κατοπτρική ανάκλαση** λαμβάνει χώρα όταν η στιλπνή και επίπεδη επιφάνεια του δείγματος ανακλά την υπέρυθρη ακτινοβολία σε ίση γωνία με την προσπίπτουσα. Για τη λήψη καλής ποιότητας φάσματος απαραίτητη προϋπόθεση είναι η λεία και ιδιαίτερα ανακλαστική επιφάνεια. Με ένα μαθηματικό μετασχηματισμό, γνωστό ως Kramers-König, 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. 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 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  $\mu\text{m}$ ) και υφίσταται μικρή απορρόφηση δίνοντας έτσι το ανάλογο φάσμα. Αυξάνοντας τον αριθμό των ανακλάσεων, αυξάνεται και η ένταση της απορρόφησης [3].

## 1.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

Οι Bamberger και Bordt παρατήρησαν το 1889 ότι το φάσμα διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας είναι χαρακτηριστικό της χημικής της δομής. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη 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 είναι 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 φωτοκύτταρο, φωτοδίοδος ή φωτοπολλαπλασιαστής. Τα φασματοφωτόμετρα ορατού είναι κατάλληλα για τη μέτρηση χρώματος μόνο σε διαφανή υλικά ή υγρά.

Παρακάτω στο σχήμα 1.3 δίνεται η σχηματική διάταξη φασματοφωτομέτρου απορρόφησης διπλής δέσμης.



**Σχήμα 1.3:** Διάταξη φασματοφωτομέτρου απορρόφησης διπλής δέσμης

### 1.5.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ-ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (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:

$$I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd} \quad \text{ή} \quad \log I_0 / I = A = \epsilon cd$$

όπου I, η ένταση διερχόμενης ακτινοβολίας

$I_0$ , η ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

c, η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/L

d, το πάχος του διαλύματος όπου διέρχεται η ακτινοβολία σε cm

$\epsilon$ , ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης σε L/mol·cm, για ορισμένο μήκος κύματος ( $\lambda_{\max}$ ), και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε ένωσης.

Το A καλείται **οπτική πυκνότητα (Optical Density)** ή **απορρόφηση (Absorbance)** και δίνεται απευθείας από το φασματοφωτόμετρο.

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  $\epsilon$  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.

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer η συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα διάλυμα είναι ανάλογη της απορρόφησης A, που εμφανίζει το διάλυμα για ορισμένο πάχος d της στοιβάδας, από την οποία διέρχεται το φως και σε ορισμένο μήκος κύματος (χρησιμοποιείται το  $\lambda_{\max}$ ). Έτσι είναι δυνατό να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του χρώματος σε ένα άγνωστο διάλυμα με βάση τη καμπύλη αναφοράς, η οποία γίνεται με μια σειρά προτύπων διαλυμάτων του χρώματος γνωστής συγκέντρωσης στον ίδιο διαλύτη.

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 ( $A = \log I_0 / I$ ), μπορούμε να μετατρέψουμε τη μια στην άλλη [1,2,3,48-53].

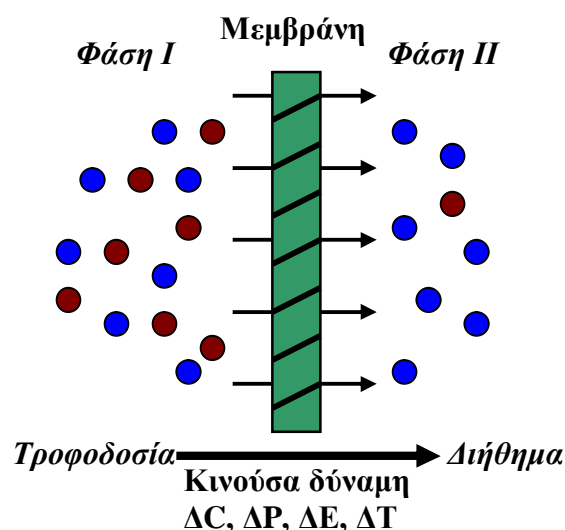


## 1.6. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ-ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

### 1.6.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι διεργασίες μεμβρανών είναι μία σχετικά νέα τεχνολογία, μιας και η εμπορική τους χρήση ξεκίνησε κατά την δεκαετία του 70. Σήμερα, χαρακτηρίζονται από ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών που συνεχώς αυξάνεται. Η ταξινόμηση τους μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με α) το υλικό κατασκευής της μεμβράνης, β) τη φύση της κινούσας δύναμης, γ) τον μηχανισμό διαχωρισμού, δ) το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κ.α. Με τον όρο μεμβράνη χαρακτηρίζεται το ημιπερατό υλικό που επιτρέπει την εκλεκτική διέλευση του υγρού διαλύτη, ενώ παράλληλα εμποδίζει τη διέλευση (ανάλογα με τη διεργασία) των διεσπαρμένων κolloειδών ή ενυδατωμένων ιόντων. Για την περίπτωση της αφαλάτωσης, από ενεργειακής σκοπιάς ο διαχωρισμός με μεμβράνες εμφανίζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των θερμικών μεθόδων. Σε αντίθεση με την εξάτμιση και την απόσταξη, δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης και έτσι αποφεύγεται η κατανάλωση ενέργειας, που απαιτείται για την λανθάνουσα θερμότητα.

Σε μία διεργασία μεμβρανών, το σημαντικότερο στοιχείο της, η μεμβράνη απεικονίζεται στο σύστημα διαχωρισμού που ακολουθεί (σχήμα 1.4).

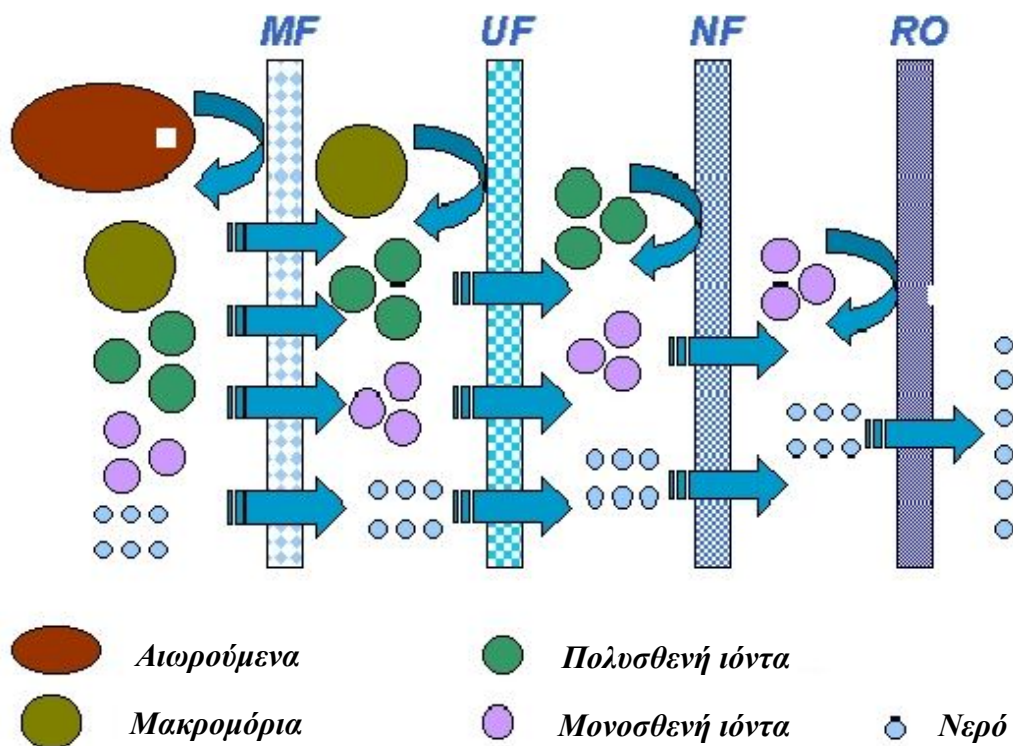


**Σχήμα 1.4:** Σχηματική απεικόνιση ενός διφασικού συστήματος διαχωριζόμενου από μεμβράνη.

Η φάση I είναι συνήθως η τροφοδοσία, ενώ η φάση II περιλαμβάνει το παραγόμενο προϊόν των μεμβρανών, που καλείται διήθημα. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω της ιδιότητας που εμφανίζει η μεμβράνη, να επιτρέπει τη μεταφορά ενός συστατικού (συνήθως του διαλύτη) πιο εύκολα από ό,τι τα υπόλοιπα, εξαιτίας των φυσικο-χημικών διαφορών μεταξύ της μεμβράνης και των συστατικών του διηθήματος. Συγκεκριμένα, η μεταφορά είναι αποτέλεσμα της κινούσας δύναμης που επιδρά στα συστατικά της τροφοδοσίας. Η δύναμη αυτή, μπορεί να είναι η διαφορά της πίεσης ( $\Delta P$ ), της συγκέντρωσης ( $\Delta C$ ), της θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ), ή του ηλεκτρικού δυναμικού ( $\Delta E$ ).

Οι μεμβράνες με τις περισσότερες και σημαντικότερες εμπορικές εφαρμογές σήμερα είναι οι μεμβράνες των οποίων η λειτουργία στηρίζεται στη διαφορά πίεσης. Το βασικό χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών είναι ότι ο διαλύτης αποτελεί την συνεχή φάση και ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι σχετικά μικρή. Σημειώνεται επίσης πως τα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης (π.χ. ενεργός στοιβάδα, μέγεθος και κατανομή μεγέθους των πόρων) που επιλέγονται για μια διεργασία, καθορίζονται με βάση το μέγεθος και τις χημικές ιδιότητες του διαλύτη, αλλά και των διαλυμένων στερεών που πρόκειται να διαχωριστούν.

Οι μεμβράνες μπορούν να επιτύχουν τον διαχωρισμό ενώσεων, που ανήκουν σε μια μεγάλη περιοχή μεγεθών και μοριακών βαρών, από μακρομοριακά συστατικά, όπως το άμυλο και οι πρωτεΐνες, μέχρι μονοσθενή ιόντα. Σε έναν διαχωρισμό υγρού/στερεού, το βασικό κριτήριο για την επιλογή της κατάλληλης μεμβράνης αποτελεί το μέγεθος των σωματιδίων του συστατικού, που επιδιώκεται να διαχωριστεί. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας που συγκρατείται και συνεπώς ανάλογα με το μέγεθος πόρων της μεμβράνης, οι διεργασίες μεμβρανών διακρίνονται: στην *μικροδιήθηση (microfiltration)*, στην *υπερδιήθηση (ultrafiltration)*, στην *νανοδιήθηση (nanofiltration)* και στην *αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis)*. Την τελευταία δεκαετία έχει δημιουργηθεί μία νέα κατηγορία διεργασιών μεμβρανών, οι λεγόμενοι *βιοαντιδραστήρες (membrane bioreactors)*, η λειτουργία των οποίων αποτελεί συνδυασμό βιοαντιδράσεων και διαχωρισμού με μεμβράνες. Το είδος των σωματιδίων που απομακρύνονται σε κάθε μία από τις παραπάνω διεργασίες, αναπαρίστανται σχηματικά στο σχήμα 1.5 [58].



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών μικροδιήθησης (MF), υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης ώσμωσης (RO).

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών, των οποίων η λειτουργία οφείλεται στη διαφορά πίεσης.

**Πίνακας 1.2:** Σύγκριση των διεργασιών με μεμβράνες βασιζόμενων στη διαφορά πίεσης.

Διεργασία μεμβρανών	Ανηγγμένη ροή, $(L/m^2 \cdot h \cdot bar)$	Μέγεθος πόρων, (nm)	Πίεση λειτουργίας, (kPa)	Μέγεθος σωματιδίων, (μm)
Μικροδιήθηση	>50	> 50	7-100	0.08- 20
Υπερδιήθηση	10-50	2-50	70-700	0.005-0.2
Νανοδιήθηση	1.4-12	< 2	500-1000	0.001-0.01
Αντίστροφη ώσμωση	0.05-1.4	Χωρίς πόρους	850-7000	0.0001-0.001

Οι σημαντικότερες κατηγορίες εφαρμογών των μεμβρανών είναι:

- Η αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού.
- Η αποσκλήρυνση επιφανειακών νερών.
- Η επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.

- Η επεξεργασία υγρών λυμάτων στη χημική βιομηχανία, στη βιομηχανία χάρτου, τροφίμων και υφασμάτων, κ.α.
- Η παραγωγή υπερκαθαρού νερού.

### **1.6.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗΣ**

Η μικροδιήθηση είναι η διεργασία που παρουσιάζει τις περισσότερες ομοιότητες με μια συμβατική διήθηση. Το μέγεθος των πόρων στις μεμβράνες μικροδιήθησης κυμαίνεται από 0.05 έως 10 μm καθιστώντας τη διεργασία κατάλληλη για την κατακράτηση αιωρημάτων και γαλακτωμάτων [54].

### **1.6.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ**

Η υπερδιήθηση ως διεργασία μεμβρανών, κατατάσσεται μεταξύ της μικροδιήθησης και της νανοδιήθησης. Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών υπερδιήθησης κυμαίνεται μεταξύ 2-50nm. Συνήθως χρησιμοποιείται, για τη συγκράτηση μακρομορίων και κολλοειδών σωματιδίων με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από μερικές εκατοντάδες Daltons. Η υπερδιήθηση, όπως και η μικροδιήθηση, θεωρείται διεργασία, η απόδοση της οποίας στην απόρριψη των συστατικών εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα των διαλυμένων στερεών. Όπως και στη μικροδιήθηση, η μεταφερόμενη ποσότητα του διαλύτη είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης. Μολονότι για τις μεμβράνες υπερδιήθησης ισχύει η ίδια αρχή διαχωρισμού με τις μεμβράνες μικροδιήθησης, εντούτοις λόγω της ασύμμετρης δομής τους (με ένα πολύ πιο πυκνό άνω στρώμα), παρουσιάζουν αρκετά υψηλότερη υδροδυναμική αντίσταση. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης μπορούν να κατασκευαστούν από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών υλικών βασιζόμενες είτε σε οργανικά υλικά (πολυμερικές μεμβράνες), είτε σε ανόργανα υλικά (κεραμικές μεμβράνες). Για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και νερού χρησιμοποιούνται κυρίως οι πολυμερικές μεμβράνες, οι οποίες ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους διακρίνονται σε υδρόφοβες και υδρόφιλες. Τυπικά υλικά κατασκευής μεμβρανών υπερδιήθησης, κατάλληλων για επεξεργασία νερού είναι η πολυαιθεροσουλφόνη (Polyethersulfone - PES), το πολυακρυλονιτρίλιο (Polyacrylonitrile-PAN) και η πολυσουλφόνη (Polysulfone -PS) [58, 60, 62].

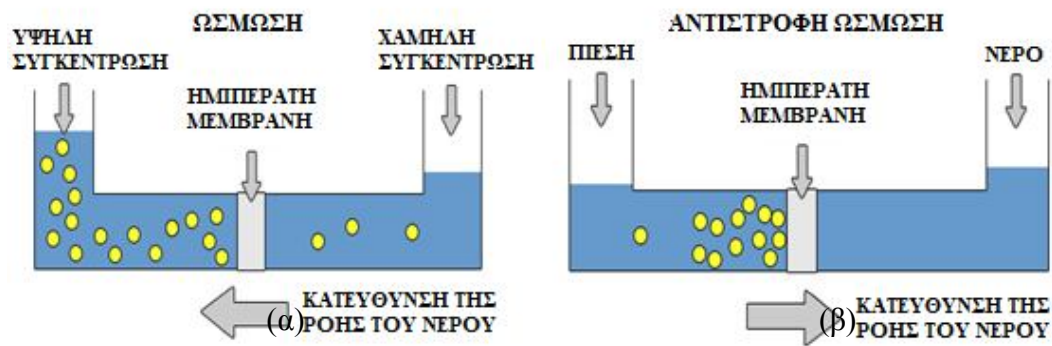
Η υπερδιήθηση οδηγεί στην παρασκευή χρωμάτων-συμπλόκων τα οποία διαθέτουν πλέον τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Καθαρότερα
- Μεγάλη χρωστική ικανότητα
- Αυξημένη διαλυτότητα
- Σταθερά υδατικά διαλύματα
- Μεγάλη ελάττωση περιεχομένου ελεύθερων βαρέων μετάλλων
- Απουσία ή περιορισμένη χρήση οργανικών διαλυτών
- Άοσμα
- Λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον
- Συμβατά με τη νομοθεσία της ΕU
- Οικονομία στην αποθήκευση και στη μεταφορά

#### ***1.6.4. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ***

Οι διεργασίες της νανοδιήθησης και της αντίστροφης ώσμωσης χαρακτηρίζονται από τις ίδιες βασικές αρχές λειτουργίας, γι' αυτό συχνά αντιμετωπίζονται και ως μία διεργασία. Η βασική διαφορά μεταξύ υπερδιήθησης και των διεργασιών αυτών, έγκειται στο μέγεθος των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας που η κάθε μεμβράνη συγκρατεί. Εξαιτίας επίσης της μεγαλύτερης αντίστασης που παρουσιάζουν οι μεμβράνες αυτές, απαιτείται η εφαρμογή υψηλότερων πιέσεων λειτουργίας. Παράλληλα, θα πρέπει να υπερνικηθεί η ωσμωτική πίεση, που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μεμβρανών λόγω της απόρριψης και συσσώρευσης αλάτων στην πλευρά της τροφοδοσίας [58, 59, 63].

Η αρχή λειτουργίας των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης περιγράφεται στο σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση α) της ωσμωτικής ροής και β) της αντίστροφης ώσμωσης.

### 1.6.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Η απόδοση μιας διεργασίας μεμβρανών εκτιμάται ανάλογα με την ικανότητα της να παράγονται μεγάλες ποσότητες διηθήματος σε μικρό χρονικό διάστημα και ανάλογα με το βαθμό καθαρότητας του διηθήματος σε σχέση με την τροφοδοσία. Κάποιοι όροι που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία μεμβρανών για την εκτίμηση της απόδοσής τους είναι οι παρακάτω:

- *Διήθημα* (Permeate): Το κλάσμα που περνά μέσα από τη μεμβράνη
- *Κατακράτημα ή συμπύκνωμα* (Retentate ή concentrate): Το κλάσμα που δεν περνά μέσα από τη μεμβράνη (κατακρατείται)
- *Ρυθμός ροής διηθήματος* (Permeate flux): η μάζα (ή όγκος) του διηθήματος που περνά διαμέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειάς της στη μονάδα του χρόνου και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$J = \frac{1}{A_m} \cdot \frac{dm}{dt}$$

όπου

J: ο ρυθμός ροής του διηθήματος [ $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ sec}$  ή  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ sec}$ ]

$A_m$ : η επιφάνεια της μεμβράνης [ $\text{m}^2$ ]

$dm/dt$ : η ποσότητα του διηθήματος που περνά διαμέσου της μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου [ $\text{kg}/\text{sec}$  ή  $\text{m}^3/\text{sec}$ ]

- *Κατακράτηση/Απορρίψη* (Retention/rejection): Η χαρακτηριστική δυνατότητα της μεμβράνης να κατακρατεί (απορρίπτει) διαλυτά συστατικά.

- *Συντελεστής κατακράτησης/Απόρριψης* (Retention/Rejection coefficient): Η ποσοτική έκφραση της χαρακτηριστικής αυτής ικανότητας της μεμβράνης, όταν λειτουργεί κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Ορίζεται ως η ποσότητα των διαλυμένων ουσιών που κατακρατούνται από τη μεμβράνη ως ποσοστό της ποσότητας τους στην τροφοδοσία, δηλαδή:

$$R=1- \frac{C_p}{C_f}$$

όπου

R: ο συντελεστής κατακράτησης/ απόρριψης

C<sub>p</sub>: η συγκέντρωση των διαλ. ουσιών στο διήθημα [kg/m<sup>3</sup>]

C<sub>f</sub>: η συγκέντρωση των διαλ. ουσιών στην τροφοδοσία [kg/m<sup>3</sup>]

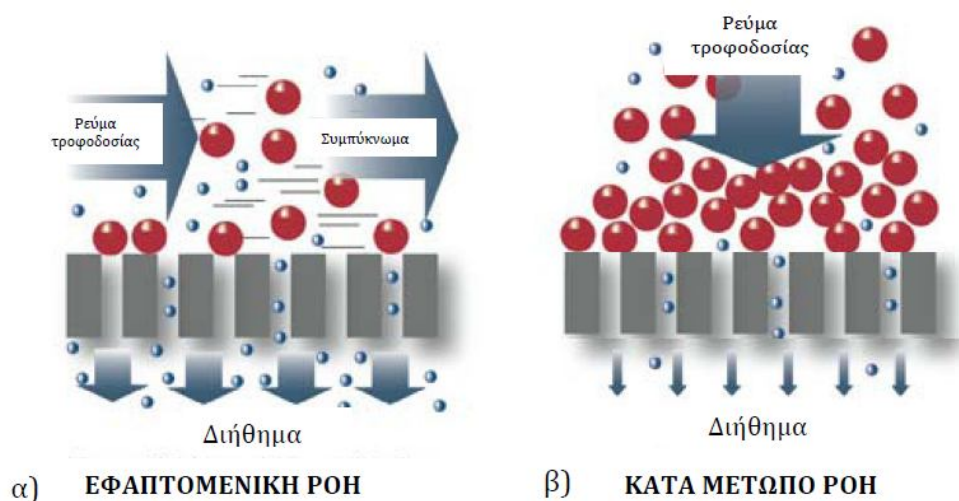
- *Υδραυλική πίεση στη μεμβράνη* (Transmembrane pressure - TMP): Στην πράξη υπολογίζεται ως μια μέση τιμή πίεσεως ανάμεσα στην είσοδο και την έξοδο της μεμβράνης.
- *Μοριακό όριο διαχωρισμού μεμβράνης* (Molecular weight cut-off, MWCO): το μοριακό βάρος τυπικών διαλυτών (πολυαιθυλενογλυκόλη ή δεξτράνες) που απορρίπτονται σε ποσοστό 90% από τη μεμβράνη [59, 61].

#### **1.6.6. ΤΡΟΠΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος διήθησης χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποικιλία λόγω του μεγάλου αριθμού των εφαρμογών, αλλά και των τρόπων διάταξης των στοιχείων μεμβράνης. Ο σχετικά απλούστερος τρόπος λειτουργίας ενός στοιχείου μεμβράνης είναι η *κατά μέτωπο διήθηση* (*dead end filtration*), η οποία και απαντάται κυρίως στη μικροδιήθηση [55]. Στην κατά μέτωπο διήθηση το ρεύμα τροφοδοσίας λόγω της εφαρμοζόμενης πίεσης κινείται κάθετα προς την επιφάνεια της μεμβράνης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.7, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μόνο δύο ρεύματα, αυτό της τροφοδοσίας και του διηθήματος. Τα σωματίδια που συγκρατούνται, συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της μεμβράνης σχηματίζοντας μία στοιβάδα επικαθήσεων (cake), ενώ το παραγόμενο διήθημα συλλέγεται και απομακρύνεται.

Με σκοπό τον περιορισμό των επικαθήσεων και του φαινομένου της συγκέντρωσης των διαφόρων σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης αναπτύχθηκε η *διήθηση εφαπτομενικής ροής* (*cross-flow filtration*). Κατά τον τρόπο αυτόν, το ρεύμα τροφοδοσίας ρέει παράλληλα προς της επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ μόνο ένα

κλάσμα του διαλύτη διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη (διήθημα). Η παρουσία των σχετικά ισχυρών διατμητικών τάσεων λόγω της εφαπτομενικής ταχύτητας ευνοεί την αποκόλληση και απομάκρυνση μέρους των επικαθήσεων, που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια της μεμβράνης και τείνει να μειώσει την πόλωση συγκέντρωσης [54, 58, 59].



**Σχήμα 1.7:** Τρόποι λειτουργίας στοιχείων μεμβρανών: α) διήθηση εφαπτομενικής ροής και β) κατά μέτωπο διήθηση.

### 1.6.7. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η διαμόρφωση ενός στοιχείου μεμβρανών που χρησιμοποιείται σε μια διεργασία διαχωρισμού στερεού/υγρού, καθορίζεται από τις απαιτήσεις του εκάστοτε διαχωρισμού και είναι συνάρτηση παραγόντων, όπως το ιξώδες, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών, το μέγεθος των σωματιδίων και η θερμοκρασία. Γενικά στις διεργασίες μεμβρανών συναντώνται τέσσερις τύποι στοιχείων:

- Τα στοιχεία επίπεδης διαμόρφωσης (Plate and frame)
- Τα σωληνοειδή στοιχεία (Tubular)
- Τα στοιχεία σπειροειδούς διαμόρφωσης (Spiral wound)
- Και τα στοιχεία κοίλων λεπτών ινών (Hollow fine fiber)

Μία συνοπτική σύγκριση των τεσσάρων τύπων στοιχείων περιλαμβάνεται στον πίνακα 1.3. Πάντως στη συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών για την επεξεργασία του νερού χρησιμοποιούνται στοιχεία σπειροειδούς διαμόρφωσης αφού

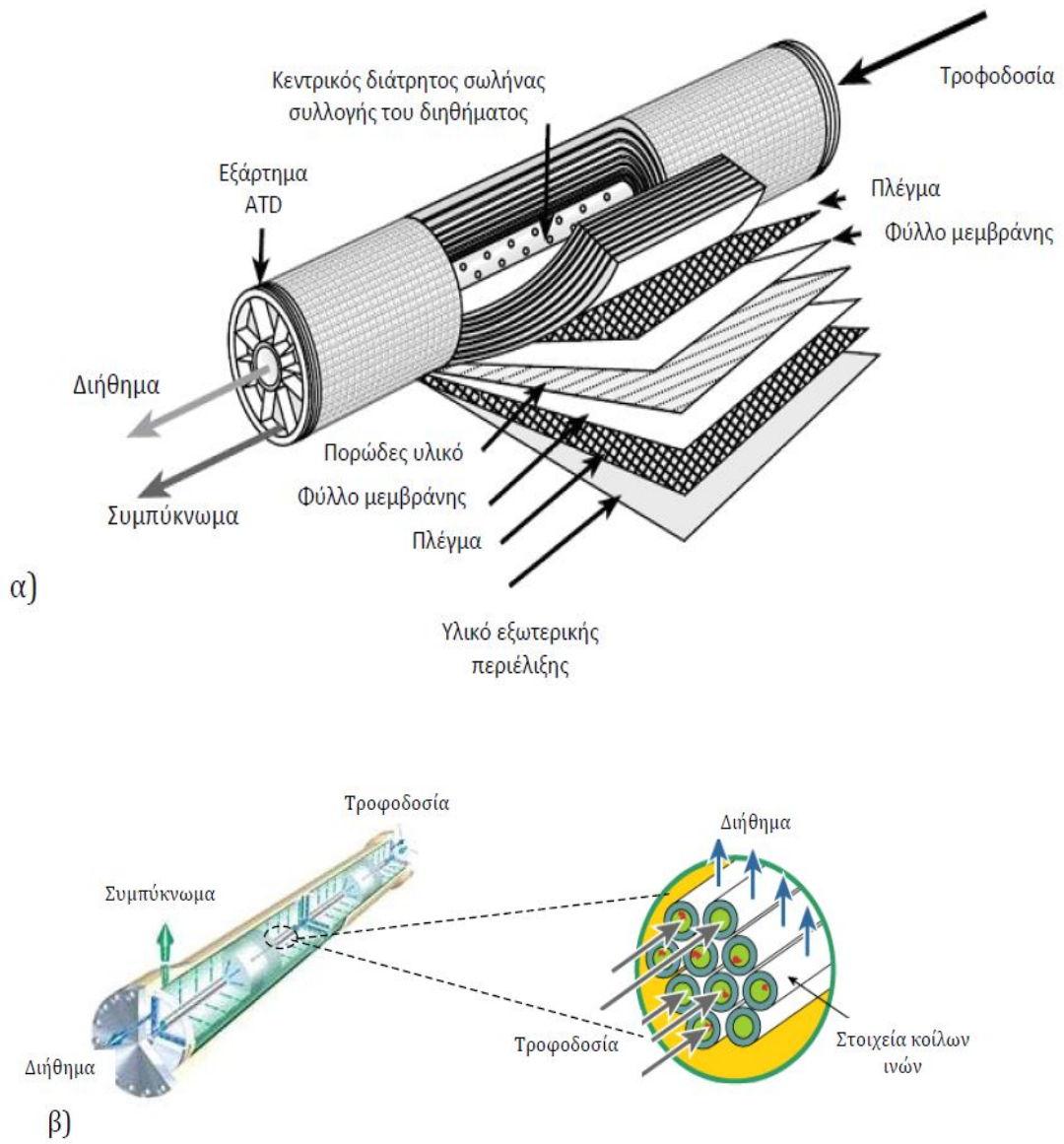


παρουσιάζουν μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο και σε μικρότερο βαθμό τα στοιχεία κοίλων ινών. Τα στοιχεία σπειροειδούς διαμόρφωσης αποτελούνται από επαλληλία διπλωμένων “φακέλων”. Κάθε φάκελος απαρτίζεται από δυο επάλληλα φύλλα μεμβράνης, τα οποία είναι καλά σφραγισμένα με κόλλα κατά τις τρεις πλευρές τους και ενδιάμεσα περικλείουν ένα ένθετο πολυμερικό υλικό με τη μορφή πλέγματος (spacer). Η τέταρτη πλευρά του φακέλου εφαρμόζεται κατά το μήκος ενός διάτρητου σωλήνα και στη συνέχεια ο φάκελος περιτυλίγεται γύρω από αυτόν τον κεντρικό διάτρητο σωλήνα. Η τροφοδοσία γίνεται κατά την αξονική διεύθυνση και το διήθημα, δηλαδή το ποσό της τροφοδοσίας που καταφέρνει να διαπεράσει τους πόρους της μεμβράνης, συγκεντρώνεται σε ένα υφασμάτινο πορώδες υλικό και διαγράφοντας μια ελικοειδή πορεία καταλήγει στον κεντρικό διάτρητο σωλήνα του στοιχείου και απομακρύνεται. Το συμπύκνωμα, έχοντας υψηλή συγκέντρωση αλάτων συνεχίζει να ρέει μέσω του πλέγματος και τελικά οδηγείται στην έξοδο του στοιχείου. Η χρησιμοποίηση του ένθετου αφενός εξασφαλίζει τον διαχωρισμό μεταξύ των φύλλων της μεμβράνης και αφετέρου συμβάλλει στην δημιουργία συνθηκών ασταθούς ή και τυρβώδους ροής, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές μεταφοράς μάζας [56-59].

Στα στοιχεία των λεπτών κοίλων ινών η τροφοδοσία συνήθως γίνεται υπό πίεση από την εξωτερική πλευρά των ινών. Κάθε ίνα σωληνοειδούς διαμόρφωσης είναι καλυμμένη με λεπτή ημιπερατή μεμβράνη πάχους 0.1-1 μm. Το καθαρό νερό αφού διαπεράσει το τοίχωμα της ίνας, συλλέγεται στο εσωτερικό κοίλο μέρος της. Αντίθετα, το συμπυκνωμένο ρεύμα ρέει παράλληλα προς την εξωτερική επιφάνεια των κοίλων ινών προς την έξοδο του στοιχείου και με τη βοήθεια ενός αγωγού απομακρύνεται από το στοιχείο.

**Πίνακας 1.3:** Συγκριτικός πίνακας των στοιχείων μεμβρανών.

Παράμετρος	Είδος στοιχείου			
	Επίπεδο	Σωληνοειδές	Κοίλων ινών	Σπειροειδούς διαμόρφωσης
Ειδική επιφάνεια ( $m^2/m^3$ )	300-500	30-200	500-9000	200-800
Ανθεκτικότητα σε ρύπανση	Καλή	Πολύ καλή	Χαμηλή	Μέτρια
Ευκολία καθαρισμού	Καλή	Εξαιρετική	Χαμηλή	Χαμηλή
Σχετικό κόστος	Υψηλό	Υψηλό	Χαμηλό	Χαμηλό



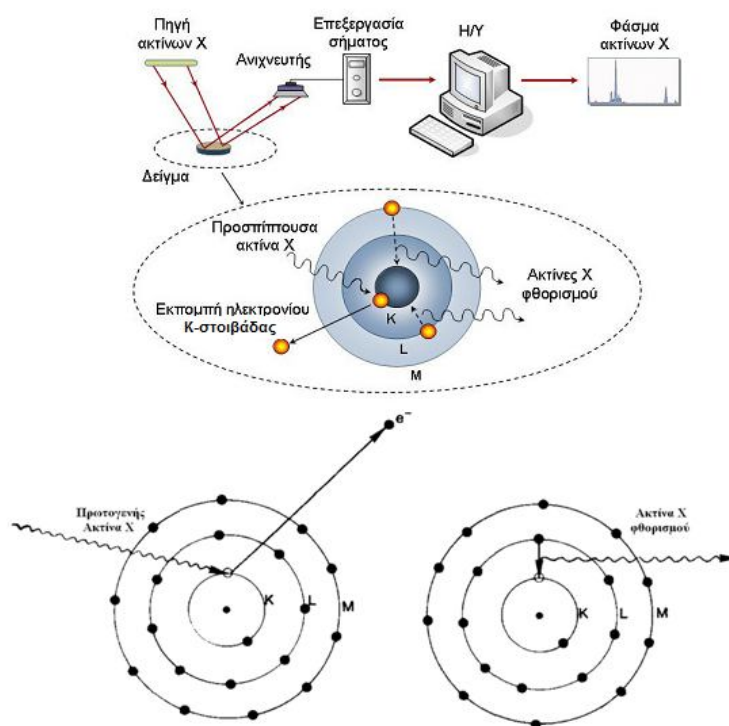
**Σχήμα 1.8:** Στοιχεία μεμβρανών: α) σπειροειδούς διαμόρφωσης και β) κίλων τινών

## 1.7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

### 1.7.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή (σχήμα 1.9) [64-67].

Η μέθοδος στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (σχήμα 1.9) που εκδηλώνεται, όταν τα άτομα ενός στοιχείου διεγερθούν από μία πρωτογενή πηγή ακτίνων X [68-73].



**Σχήμα 1.9:** Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Με τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X είναι δυνατή η ανάλυση κυρίως των στοιχείων, που βρίσκονται μεταξύ του Na και του U στον περιοδικό πίνακα. Για τα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ Na και Pr χρησιμοποιούνται οι K-γραμμές φθορισμού, ενώ για τα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ Pr και U χρησιμοποιούνται οι L-γραμμές. Η ανάλυση των στοιχείων που βρίσκονται μεταξύ Be και F περιορίζεται σε λίγες μόνο εξειδικευμένες εφαρμογές. Ο λόγος για αυτό είναι το βάθος της ανάλυσης. Οι χαρακτηριστικές γραμμές φθορισμού των στοιχείων αυτών είναι πολύ ασθενείς και μπορούν να απορροφηθούν εύκολα από τον αέρα ή από ένα λεπτό φιλμ πολυμερούς. Η ανίχνευση στοιχείων ελαφρύτερων από το Be δεν είναι δυνατή με τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X [72].

### **1.7.2. ΛΥΧΝΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X**

Οι ακτίνες X παράγονται πρωτογενώς από ηλεκτρόνια, που εκπέμπει στον κενό χώρο μίας λυχνίας ένα πυρακτωμένο νήμα βολφραμίου, το οποίο αποτελεί την κάθοδο της λυχνίας. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται στο κενό χώρο από ένα ισχυρό ηλεκτρικό δυναμικό και προσκρούουν στην επιφάνεια ενός μεταλλικού στόχου, ο οποίος αποτελεί την άνοδο της λυχνίας. Ορισμένα από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια προκαλούν ιονισμό στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων του στόχου, οδηγώντας στην εκπομπή χαρακτηριστικών γραμμών φθορισμού με τον ίδιο μηχανισμό, που περιγράφηκε προηγουμένως. Ωστόσο τα ενεργητικά ηλεκτρόνια επιβραδύνονται επί-σης από αλληλεπιδράσεις με ηλεκτρόνια, που ανήκουν στις εξωτερικές στοιβάδες των ατόμων του στόχου. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, από τη λυχνία να εκπέμπεται ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας X με μήκη κύματος, τα οποία εκτείνονται από το μηδέν μέχρι την τιμή που αντιστοιχεί στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό (φαινόμενο Bremsstrahlung) [72].

### **1.7.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ XRF**

Η μέθοδος XRF βρίσκει εφαρμογή σε πολλά πεδία, όπως:

- Επιστήμη των Υλικών: στοιχειακός χαρακτηρισμός φυσικών και συνθετικών υλικών.
- Γεωλογία και ορυκτολογία: ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών, πετρωμάτων, ορυκτών κλπ.

- Οικολογία και διαχείριση περιβάλλοντος: προσδιορισμός των επιπέδων βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα κλπ.
- Μεταλλουργία: στοιχειακή ανάλυση και διασφάλιση ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών, διαδικασιών παραγωγής και τελικών προϊόντων.
- Αρχαιομετρία: προσδιορισμός της σύστασης αρχαιολογικών ή/και νεότερων ευρημάτων με σκοπό τη μελέτη της προέλευσης και των τεχνικών κατασκευής τους.
- Επιστήμες της Τέχνης: ανάλυση έργων τέχνης (πινάκων ζωγραφικής, γλυπτών κλπ.) με σκοπό την πιστοποίηση της αυθεντικότητας και τη συντήρησή τους.
- Βιομηχανία χρωμάτων και χημική βιομηχανία: έλεγχος συγκεντρώσεων βαρέων και τοξικών μετάλλων σε προϊόντα.
- Χρυσοχοΐα και κοσμηματοποιία: μέτρηση περιεκτικότητας των προϊόντων σε πολύτιμα μέταλλα.
- Βιομηχανία καυσίμων: προσδιορισμός της καθαρότητας καυσίμων υλών.
- Αγροτική παραγωγή: ανάλυση ιχνοστοιχείων σε καλλιεργούμενα εδάφη και γεωργικά προϊόντα [74, 75].

## **1.8. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (Atomic Absorption Spectroscopy)**

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφηση (Atomic Absorption Spectroscopy) είναι ακόμα η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Περίπου 70 στοιχεία είναι δυνατό να προσδιοριστούν σε ποικίλα δείγματα, όπως τα βιολογικά και τα περιβαλλοντικά.

Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και του χημικού υπόβαθρου του δείγματος. Γενικά, με τη χρήση των δύο τεχνικών ατομοποίησης, φούρνου γραφίτη και φλόγας, μπορούμε να καλύψουμε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από μικρότερες του 11 g/l για το φούρνο γραφίτη μέχρι μερικών δεκάδων mg/l για τη φλόγα. Αυτά τα δύο όρια συγκεντρώσεων είναι συνήθως επαρκή για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σε ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων, όπως χρώματα, ιζήματα, λάσπες και πετρώματα [76, 77].

Η δυνατότητα εισαγωγής βιολογικών και περιβαλλοντικών δειγμάτων σε μορφή αιωρήματος ή στερεού, που αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια έχει σκοπό τον περιορισμό των επίπονων διαδικασιών διαλυτοποίησης του δείγματος με χρήση επικίνδυνων αντιδραστηρίων, κατά την οποία είναι εύκολο να συμβεί απώλεια πτητικών συστατικών. Η ανάγκη διαλυτοποίησης αποτελούσε μέχρι σήμερα ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου πρέπει να συμπεριληφθεί και η αδυναμία ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων. Όμως και αυτό τα τελευταία χρόνια αντιμετωπίζεται με τη δημιουργία αναλυτικών οργάνων πολλαπλών καναλιών, με σύνθετα οπτικά και δυνατότητα προσδιορισμού μέχρι τεσσάρων στοιχείων, με φλόγα [78, 79]. Η διάδοση των παραπάνω οργάνων είναι ακόμα περιορισμένη, αφού μόλις το 1995 διατέθηκε στην αγορά το πρώτο εμπορικό όργανο ταυτόχρονων πολυστοιχειακών προσδιορισμών (SIMAA 6000 από τον οίκο Perkin Elmer).

### **1.8.1. ΑΡΧΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)**

Τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστική των απορροφούμενων ειδών. Έτσι η ακτινοβολία από την πηγή που παράγεται από τον ατμό του προς ανάλυση στοιχείου, απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος από τα άτομα του στοιχείου του ατομοποιητή. Σαν συνέπεια, η ένταση της ακτινοβολίας ελαττώνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου στον ατομοποιητή. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που συνήθως μετρείται στην AAS, υπακούει στο νόμο του Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abC$$

Όπου το  $I_0$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων,  $I$  η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων,  $a$  μια σταθερά χαρακτηριστική του οργάνου,  $b$  το μήκος της οπτικής δέσμης (που μπορεί να διατηρηθεί σταθερό) και  $C$  η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Η παραπάνω εξίσωση προβλέπει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση και τη συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου.

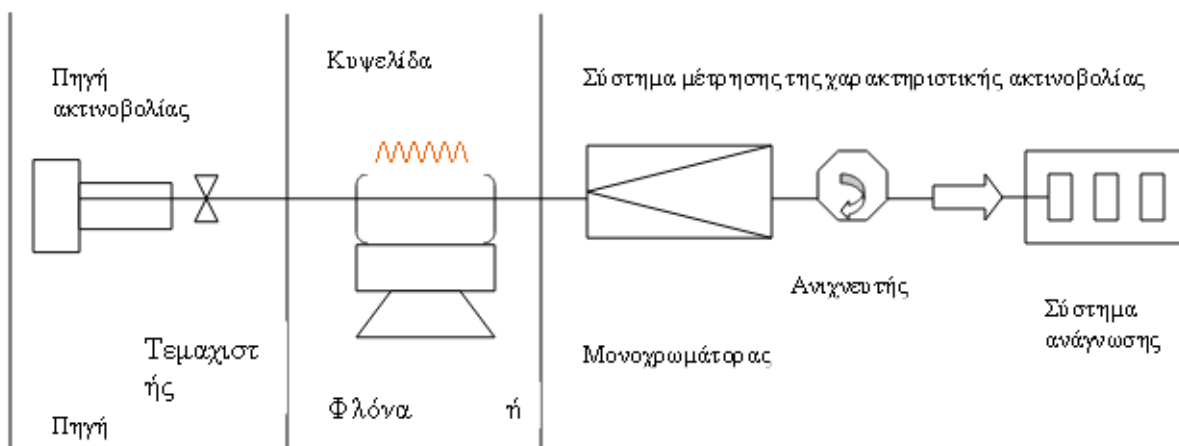
Η παραγωγή του νόμου του Lambert–Beer γίνεται με την προϋπόθεση ότι η δέσμη φωτός, που διέρχεται από το διάλυμα είναι απόλυτα μονοχρωματική. Στην πράξη όμως είναι αδύνατο να πετύχει κανείς απόλυτα μονοχρωματική δέσμη [80].

### 1.8.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- πηγή ακτινοβολίας
- σύστημα ατομοποίησης (φλόγα ή φούρνος γραφίτη)
- οπτικό σύστημα
- σύστημα μέτρησης και καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας

Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε απλής και διπλής δέσμης. Στα απλής δέσμης φασματοφωτόμετρα όλες οι μετρήσεις βασίζονται στη μεταβολή της έντασης της μοναδικής δέσμης φωτός (σχήμα 1.10). Τα διπλής δέσμης φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν επιπλέον οπτικά για να διαιρέσουν το φως από την πηγή της ακτινοβολίας στη δέσμη του δείγματος (που διασχίζει το νέφος των ατόμων του δείγματος) και τη δέσμη αναφοράς, που περνάει έξω από το νέφος.



Σχήμα 1.10: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής απορρόφησης απλής δέσμης

## 1.9. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

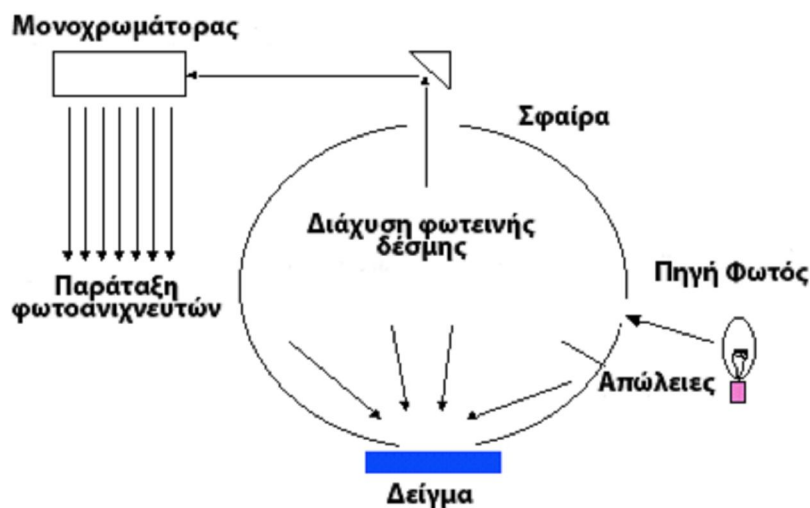
### 1.9.1. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (Νόμος Kubelka-Munk)

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 μήκη κύματος 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 μήκη κύματος και έτσι μετράται 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 μήκη κύματος 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



Σχήμα 1.11: Διάταξη φασματοφωτομέτρου ανάκλασης

Ο άμεσος προσδιορισμός της ποσότητας της χρωστικής 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:

$$K/S=A.c,$$

όπου  $K$ = 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,

$$\text{ή } K/S= (1-R)^2/2R,$$

όπου  $R$ = ανάκλαση (% reflectance).

Η εξίσωση Kubelka-Munk εφαρμόζεται για μήκη κύματος της μέγιστης απορρόφησης του χρώματος ( $\lambda_{max}$ ). Η αγνώστη συγκέντρωση  $c$  στο υπόστρωμα προσδιορίζεται από πρότυπη καμπύλη αναφοράς, που γίνεται από μετρήσεις της %R στο  $\lambda_{max}$  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 βάζουν 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.

### **1.9.2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΕΝΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ-ΣΥΣΤΗΜΑ CIELAB**

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 αντιληπτό 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.

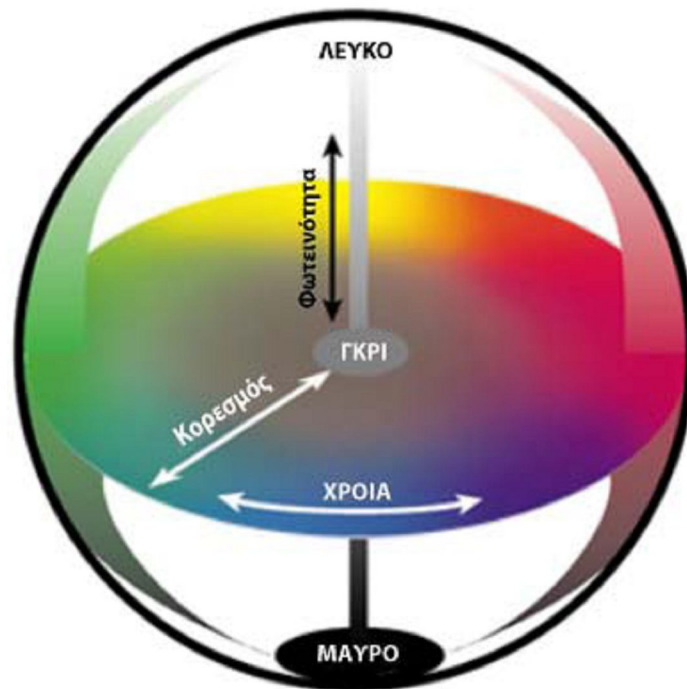
Η υποκειμενική αίσθηση ενός χρώματος εξαρτάται από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας (π.χ. κίτρινη) ή από τη συμβολή των μηκών κύματος διαφόρων ακτινοβολιών του ηλιακού φάσματος που δέχεται ο οφθαλμός. Έτσι η εμφάνιση ενός υποστρώματος λ.χ. ως κίτρινου, οφείλεται στην απορρόφηση του συμπληρωματικού 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 υπόλοιπων ανακλώμενων χρωμάτων δίνει στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ματιού (φωτοευαίσθητα 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, με μέγιστη τη φωτεινότητα του λευκού (100%) και ελάχιστη του μαύρου (0%) 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 1.12, όπου η χροιά και ο κορεσμός βρίσκονται πάντα στο ίδιο επίπεδο και κάθετα σε αυτό είναι ο άξονας της φωτεινότητας L (μαύρο-λευκό).



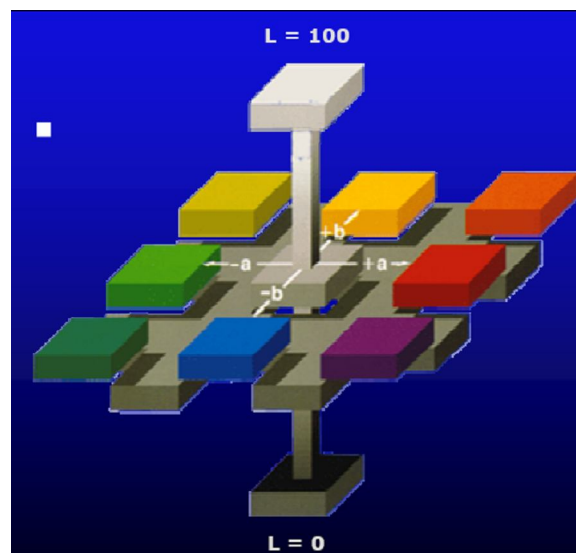
**Σχήμα 1.12:** Τρισδιάστατος χρωματικός χώρος

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

Συνήθως το χρώμα χαρακτηρίζεται με τη βοήθεια αρκετών λέξεων, δηλαδή α) με βασικά ονόματα χρωμάτων π.χ. κόκκινο, μπλε κλπ., β) με επίθετα που δηλώνουν αποχρώσεις όπως κοκκινίζον, κιτρινίζον κ.ά. και γ) με επίθετα ανοιχτό, σκούρο, φωτεινό, μουντό, ζοηρό κλπ. 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, 2, 3].

**Σύστημα CIELAB.** Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  παρουσιάστηκε από την CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 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 με τρεις 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. 1.13). Αρνητικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.



**Σχήμα 1.13:** Σύστημα CIELAB

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 CIE Lab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB (Red Green Blue) και του CMYK (Cyan Magenta Yellow black) 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 CIE Lab 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 CIE Lab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό σύστημα πολικών συντεταγμένων με το μοντέλο CIE  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13 [1, 2, 3].

- ◆ 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  $0^\circ$  για το κόκκινο-πορφυρό,  $90^\circ$  για το κίτρινο,  $180^\circ$  για το γαλαζοπράσινο και  $270^\circ$  για το μπλε.

Ο παράγοντας  $C^*$  υπολογίζεται από την εξίσωση:

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

Για τον υπολογισμό του παράγοντα  $h$  διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

$$h = \text{τοξ.εφ}(b^*/a^*), \text{ όταν } a^* > 0 \text{ και } b \geq 0$$

$$h = 0^\circ, \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b = 0$$

$$h = 90^\circ, \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b > 0$$

$$h = 180^\circ + \text{τοξ.εφ}(b^*/a^*), \text{ όταν } a^* < 0$$

$$h = 270^\circ, \text{ όταν } a^* = 0 \text{ και } b < 0$$

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

## 1.10. ΜΕΛΑΝΕΣ-ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

### 1.10.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ

Η βασική σύσταση των υδατογενών μελανών είναι η ακόλουθη:

- 70-80% v/v Νερό απιονισμένο
- 20-30% v/v Οργανικός Διαλύτης
- Χρωστική / Πιγμέντο w/v μέχρι και 10%
- 1-1.5% v/v ή w/v Πρόσθετα (παράγοντες διαβροχής, αντιαφριστικά)

Ο διαλύτης είναι συνήθως μια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους, ώστε να επιτευχθεί μερική διάλυση των μη υδατοδιαλυτών χρωστικών. Χρησιμοποιούνται συνήθως αλκοόλες που αναμειγνύονται πλήρως με το νερό. Η επιλογή των σωστών διαλυτών αποτρέπει τη δημιουργία διαβρωτικών μελανών, οι οποίες επιδρούν στα ελαστομερή ή στα άκαμπτα πλαστικά μέρη του εκτυπωτή.

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται ανήκουν στις συνήθεις κατηγορίες ανάλογα με το προς εκτύπωση υπόστρωμα. Έτσι έχουμε τις παρακάτω κατηγορίες υδατογενών μελανών [82-89].

**Πίνακας 1.4:** Κατηγορίες υδατικών μελανών

Υδατογενείς μελάνες			
Χρώματα	Υφασμα	Μετακατεργασία	Εφαρμογές
Όξινα	Μετάξι, νάιλον, μαλλί	Άτμισμα/ Πλύσιμο	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα
Διασποράς	Πολυεστέρας, οξική κυτταρίνη, νάιλον, πολυακρυλικό	Θερμοφιξάρισμα/ θερμομεταφορά	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα, σημαίες, πανό, τέντες
Αντίδρασης	Βαμβάκι, μετάξι, βισκόζη, νάιλον, μαλλί	Άτμισμα/ Πλύσιμο	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα
Επίστρωσης	Όλα τα υφάσματα	Θερμοφιξάρισμα	Όλα τα παραπάνω

Οι μελάνες εκτύπωσης έχουν σημαντικό ρόλο στη ψηφιακή εκτύπωση. Οι χρωστικές θα πρέπει να έχουν μεγάλη ένταση και κορεσμό, ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλο χρωματικό εύρος (gamut) και ένταση χρώματος με όσο το δυνατό μικρότερη

ποσότητα χρωστικής ή χρωστικών. Επίσης, όσο καλύτερης ποιότητας είναι οι μελάνες που χρησιμοποιούνται, τόσο καλύτερη είναι η ανάλυση της εικόνας του υφάσματος, αλλά και η διάρκεια ζωής της εκτυπωτικής κεφαλής. Ακόμα μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι το αποτέλεσμα της εκτύπωσης πρέπει να είναι ανθεκτικό χωρίς να απαιτούνται μετακατεργασίες για λόγους οικονομίας, αλλά και για συντόμευση της διαδικασίας. Οι μελάνες θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας, ώστε να αποκλείονται επικαθήσεις ή επιρυπάνσεις που πιθανόν να δημιουργήσουν κηλίδες και ανωμαλίες στην εκτυπωμένη επιφάνεια. Με τη χρήση πολύ καθαρών συστατικών αποφεύγεται η εμπλοκή και η απόφραξη των ακροφυσίων του εκτυπωτή [90-92].

Συνοψίζοντας για να γίνει η εκτύπωση θα πρέπει:

- Η μελάνη να αποτελείται από σωματίδια ορισμένης διαμέτρου, ώστε να μην συσσωματώνονται, ούτε να επικάθονται μεταξύ τους.
- Το μέγεθος να είναι κατά μέσο όρο 0.5 $\mu$ m και με κατανομή που εξασφαλίζει ότι το 99% του κλάσματος είναι μικρότερο του 1 $\mu$ m για να μη μπλοκάρουν τα ακροφύσια.
- Να επιτυγχάνεται πλήρης αντίδραση/ σταθεροποίηση των χρωστικών των όξινων, διασποράς και αντίδρασης μελανών, πριν το στάδιο της θερμικής σταθεροποίησης γιατί μπορεί να υπάρχουν αλλοιώσεις στη χροιά.

### **1.10.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΛΑΝΩΝ**

Η επιλογή της βέλτιστης συνταγής σε μια μελάνη γίνεται με βάση κάποια κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά είναι η αντοχή της μελάνης στο χρόνο, η εκτυπωτική ικανότητα, η ευκολία παρασκευής αλλά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν τις βασικές ιδιότητες της μελάνης και παίζουν σημαντικό ρόλο για να γίνει η εκτύπωση [93-96]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες χαρακτηρίζουν μια μελάνη είναι το pH, η επιφανειακή τάση, το ιξώδες, η αγωγιμότητα και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Τα αποδεκτά όρια που πρέπει να έχει μια μελάνη ώστε να μπορεί να εκτυπώσει δίνονται στον πίνακα 1.5 [97-105].



**Πίνακας 1.5:** Αποδεκτά όρια της μελάνης για ψηφιακή εκτύπωση

Παράμετρος	Αποδεκτά όρια
pH	6-8
Επιφανειακή Τάση (mN/m)	30-60
Ιξώδες (cps)	2-3
Αγωγιμότητα (μS/cm)	<6000
Μέγεθος σωματιδίων (i m)	<0,5

Η σταθερότητα μιας μελάνης αξιολογείται με μέτρηση αυτών των ιδιοτήτων συναρτήσει του χρόνου [99, 102]. Μια μελάνη θεωρείται ικανοποιητική όταν διατηρείται σταθερή για περίπου 1 χρόνο.

#### 1.10.2.1. pH

Τα ιόντα που υπάρχουν στο σύνολο της μελάνης, προέρχονται κυρίως από τα συστατικά της μελάνης και ιδιαίτερα από το νερό, που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία, αλλά και από τις διάφορες ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια της μελάνης, όπως το διοξείδιο του άνθρακα που διαλύεται στην υδατική φάση.

Το pH θα πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6-8, δηλαδή από ελαφρώς όξινο μέχρι ελαφρώς αλκαλικό, ώστε να αποφεύγονται οι οξειδωτικές δράσεις μέσα στην εκτυπωτική κεφαλή [106, 107]. Η μέτρηση του pH γίνεται με ηλεκτρόδιο υάλου σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς.

#### 1.10.2.2. Επιφανειακή Τάση

Ως διεπιφάνεια ορίζεται το όριο ανάμεσα σε δύο μη αναμειγνύμενες φάσεις. Τα αέρια αναμειγνύονται πλήρως σε κάθε αναλογία, επομένως μία μόνο αέρια φάση μπορεί να υφίσταται σε ένα σύνθετο σύστημα. Αντιθέτως οι υγρές και οι στερεές φάσεις μπορεί να είναι περισσότερες από μία. Ωστόσο έχει επικρατήσει να ορίζεται ως επιφάνεια το όριο ανάμεσα σε ένα υγρό και τον αέρα, ενώ ως διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται το όριο ανάμεσα σε δύο φάσεις όπως υγρό-υγρό, στερεό-υγρό,

στερεό-στερεό. Η επιφανειακή τάση συνδέεται με την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια με την εξής σχέση:

$$E = \gamma A$$

όπου  $E$ , η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια,

$\gamma$ , ο συντελεστής επιφανειακής τάσης

$A$ , η μονάδα επιφάνειας

Η τιμή της επιφανειακής τάσης δίνεται σε dyn/cm ή σε mN/m.

Η μέτρηση της επιφανειακής τάσης γίνεται με τις εξής μεθόδους:

- **Ring Method** (μέθοδος του δακτυλίου)

Έγινε γνωστή από τον Lecompte du Nouy το 1919. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

1. Εύκολη στο χειρισμό
2. Σύντομη
3. Αρκετά ακριβής
4. Μικρή επίδραση της γωνίας διαβροχής
5. Δίνει επιπλέον πληροφορίες για τη μορφή της καμπύλης

Ένας δακτύλιος από πλατίνα (επιλέγεται αυτό το υλικό γιατί εμφανίζει καλή διαβροχή, χημική αντίσταση, σταθερότητα έναντι της θερμοκρασίας, μεγάλη μηχανική σταθερότητα) κατεβαίνει οριζόντια και βυθίζεται μέσα στο υγρό του οποίου την επιφανειακή τάση θέλουμε να υπολογίσουμε. Κατόπιν ανεβαίνει στην επιφάνεια μέχρι να σχηματιστεί μία μεμβράνη πάνω από την επιφάνεια, χωρίς όμως να σπάσει. Σε αυτό το σημείο μετράται και η δύναμη που θέλουμε [108-110].

- **Loop method**

Μέθοδος παρόμοια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για δακτύλιο, ένα πλατινένιο σύρμα σε σχήμα ορθογωνίου, βυθίζεται μέσα στο υγρό του οποίου θέλουμε να υπολογίσουμε την επιφανειακή τάση. Η μέθοδος αυτή είναι πιο γνωστή στη Γαλλία [108, 110].

- **Plate method** (Μέθοδος του πλακιδίου του Wilhelmy)

Η μέθοδος ανακαλύφθηκε από τον Wilhelmy το 1863, ωστόσο όμως έγινε γνωστή τα τελευταία 40 χρόνια. Ως μέθοδος έχει πολλά κοινά με την προηγούμενη, με το πλεονέκτημα ότι δεν χρειάζονται διορθώσεις. Και σε αυτήν την περίπτωση η πλακέτα που είναι από πλατίνα (ή γυαλί) βυθίζεται αργά μέσα στο υγρό και μετά ανεβαίνει στην επιφάνεια όπου και μετράται η επιφανειακή τάση [108, 110].

Με τις παραπάνω τεχνικές μετράται και η διεπιφανειακή τάση  $\gamma$ , ανάμεσα σε νερό και οργανικό διαλύτη.

- **Pendant Drop** (Μέθοδος της κρεμάμενης σταγόνας)

Λόγω της βαρύτητας η σταγόνα επιμηκύνεται και με τη βοήθεια των αντίστοιχων πινάκων που υπάρχουν υπολογίζεται η επιφανειακή τάση [108-110].

### 1.10.2.3. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης που προβάλλει ένα ρευστό στη διατμητική παραμόρφωση, δηλαδή η μέτρηση του λόγου μεταξύ της εφαρμοζόμενης διατμητικής δύναμης και του ρυθμού ροής του ρευστού. Το ιξώδες συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ( $\eta$ ). Η αρχική μονάδα μέτρησης του ιξώδους ήταν βασισμένη στο σύστημα cgs, όπου η μονάδα μέτρησης του ιξώδους ήταν  $\text{dyne}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ . Αυτή η μονάδα ορίζεται ως ένα poise (πουάζ) και συμβολίζεται με το γράμμα P. Σύμφωνα με το σύστημα SI, το ιξώδες δίνεται σε όρους  $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ , ή εφόσον ένα pascal είναι ίσο με  $\text{N}/\text{m}^2$ , το ιξώδες αναφέρεται ως Pa·s. Αφού  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}=10 \text{ P}$ , η μετατροπή των δεδομένων ιξώδους από το ένα σύστημα στο άλλο γίνεται απευθείας.

Ανάλογα με τη ρεολογική τους συμπεριφορά τα ρευστά μπορούν να χωριστούν σε δυο κατηγορίες στα Νευτώνεια και τα μη Νευτώνεια.

Νευτώνεια είναι τα ρευστά, στα οποία το ιξώδες παραμένει αμετάβλητο ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Ελάχιστα υγρά έχουν αυτή τη συμπεριφορά, παρόλο που το νερό και τα περισσότερα έλαια βαθμονόμησης των ιξωδομέτρων συμπεριφέρονται με αυτό τον τρόπο. Για τα Νευτώνεια υγρά η δύναμη ιξώδους δίνεται από τη σχέση:

$$F_u = \eta S d U / dx$$

όπου  $F_u$ , η δύναμη του ιξώδους (τριβή)

$\eta$ , ο συντελεστής ιξώδους του υγρού

$S$ , η κοινή επιφάνεια των θεωρούμενων στρωμάτων, στα οποία εμφανίζεται η δύναμη ιξώδους ή διατμητική τάση

$dU/dx$ , η βαθμίδα της ταχύτητας.

Μη Νευτώνεια υγρά είναι τα υγρά των οποίων το ιξώδες επηρεάζεται από την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Ανάλογα με το αν το ιξώδες μειώνεται ή αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης διακρίνονται στα:

- Ψευδοπλαστικά
- Διασταλτικά
- Πλαστικά Bingham

Όταν υπάρχει εξάρτηση από το χρόνο και από τη διατμητική τάση, τότε ονομάζονται θιξοτροπικά ρευστά.

Το ιξώδες δίνεται από την εξίσωση Einstein-Stokes, όπου ο συντελεστής ιξώδους εξαρτάται από τη συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων και δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \eta_d(1 + KV)$$

όπου  $\eta_d$ , ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη

$K$ , σταθερά η οποία εξαρτάται από το μέγεθος και τον όγκο των διαλυμένων σωματιδίων

$V$ , ο όγκος της διαλυμένης φάσης.

Οι μελάνες αν και είναι αρκετά αραιά υδατικά συστήματα, θεωρούνται μη Νευτώνεια ρευστά λόγω της ύπαρξης επιφανειοδραστικών ενώσεων, αλλά και της παρουσίας του διαλύτη στη συνολική τους σύσταση.

Η μέτρηση του ιξώδους σε εργαστηριακό επίπεδο γίνεται με διάφορα είδη ιξωδομέτρων:

- Τα ιξωδομέτρα περιστροφής, στα οποία χρησιμοποιείται γνωστό χαρακτηριστικό γεωμετρικό σχήμα (σφαιρικό, κυλινδρικό, κωνικό, πλακιδίου ή συνδυασμού αυτών) με γνωστή ταχύτητα περιστροφής και γνωστή διατμητική τάση, μετράται η απόκριση του δείγματος.

- Τα ιξωδόμετρα κυπέλλου, στα οποία γνωστός όγκος δείγματος αφήνεται να αδειάσει και μετράται ο χρόνος απορροής. Βρίσκει εφαρμογή σε πολύ αραιής συγκέντρωσης δείγματα και η μέτρηση δεν είναι ακριβής.
- Τριχοειδείς σωλήνες ιξωδομετρίας [111-114].

#### 1.10.2.4. Αγωγιμότητα

Η αντίσταση ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος ορίζεται από τη σχέση:

$$R = \rho(l/A)$$

όπου  $l$ , η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων

$A$ , η διατομή του ηλεκτροδίου

$\rho$ , η ειδική αντίσταση η οποία είναι το αντίστροφο της αγωγιμότητας και δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa = 1/\rho = l/RA$$

όταν το  $l$  είναι σε cm, το  $A$  είναι  $\text{cm}^2$  και το  $R$  σε ohms ( $\Omega$ ),

οι μονάδες του  $\kappa$  είναι  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ή S/cm. Επιπλέον χρησιμοποιείται και το  $\mu\text{S/cm}$ .

Η αγωγιμότητα ορίζεται ως το μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η μέτρηση της αγωγιμότητας δίνει το σύνολο της παρουσίας ιόντων σε ένα διάλυμα. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της αγωγιμότητας ενός δείγματος (μελάνης), τόσο λιγότερα ιόντα θα υπάρχουν στο δείγμα και επομένως θα είναι καλύτερο, γιατί θα είναι αρκετά λεπτόρρευστο, έτσι ώστε να μπορεί να περνάει από τα ακροφύσια κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τη σύσταση του συστήματος. Η θερμοκρασία επηρεάζει την κινητικότητα και τη διαλυτότητα των ηλεκτρολυτών. Επομένως, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η αγωγιμότητα.

Πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητο να γίνεται η βαθμονόμηση του οργάνου με διάλυμα γνωστής αγωγιμότητας. Ανάλογα με την περιοχή που αναμένεται να βρίσκεται η αγωγιμότητα των διαλυμάτων, επιλέγεται και το κατάλληλο πρότυπο διάλυμα για τη βαθμονόμηση. Το συνηθέστερο πρότυπο διάλυμα είναι των 1413  $\mu\text{S/cm}$  [115].

### **1.10.3. ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ**

#### **1.10.3.1. Ιστορική Αναδρομή**

Η ψηφιακή εκτύπωση μετρά λίγες δεκαετίες ύπαρξης [116] και αποτελεί μια από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνολογίες. Συγκρινόμενη με τις συμβατικές μεθόδους εκτύπωσης παράγει λιγότερα απόβλητα και απαιτεί μικρότερες ποσότητες ενέργειας και νερού. Επίσης όλη η ποσότητα του χρώματος προσροφάται πάνω στο ύφασμα και δεν υπάρχουν απόβλητα στο περιβάλλον [99, 102, 117-123]. Εμπορικά η πρώτη εφαρμογή της ψηφιακής εκτύπωσης έγινε σε χαλιά [124]. Άρχισε στη δεκαετία του 70 και από τότε υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη [125-127]. Ενώ η συμβατική τύπωση παρουσιάζει ρυθμό ανάπτυξης 2% κάθε χρόνο, η ψηφιακή εκτύπωση προς το παρόν αναπτύσσεται με ρυθμό 13% ετησίως και αναμένεται να φτάσει το 20% τα επόμενα χρόνια [128-130].

Σήμερα οι εφαρμογές της ψηφιακής εκτύπωσης βρίσκουν εφαρμογή σε ανδρικά και γυναικεία είδη ρουχισμού, σε αθλητικά είδη, σε είδη κολύμβησης και σε είδη οικιακής χρήσης όπως κουρτίνες και σεντόνια, σε σημαίες, σε T shirt και σε διαφημιστικά είδη [130]. Σύμφωνα με την έρευνα της Dupont [129], το βαμβακερό ύφασμα κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό στα εκτυπωμένα υφάσματα (48% της συνολικής παραγωγής), ακολουθούν τα σύμμεικτα βαμβάκι/πολυεστέρα (19%), πολυεστέρας (15%) και βισκόζη (13%). Τα υπόλοιπα υφάσματα πολυαμιδικά, πολυακρυλικά, μάλλινα και μεταξωτά παίζουν μικρότερο ρόλο. Οι περισσότεροι κατασκευαστές μηχανημάτων για ψηφιακή εκτύπωση κατευθύνονται στην απευθείας εκτύπωση όλων των τύπων, υφαντών και πλεκτών. Στην απευθείας εκτύπωση στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται προκατεργασία των υφασμάτων, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση των χρωμάτων, ενώ στην εκτύπωση με χρώματα θερμομεταφοράς (Sublimation, εξάχνωσης) δεν απαιτείται προκατεργασία.

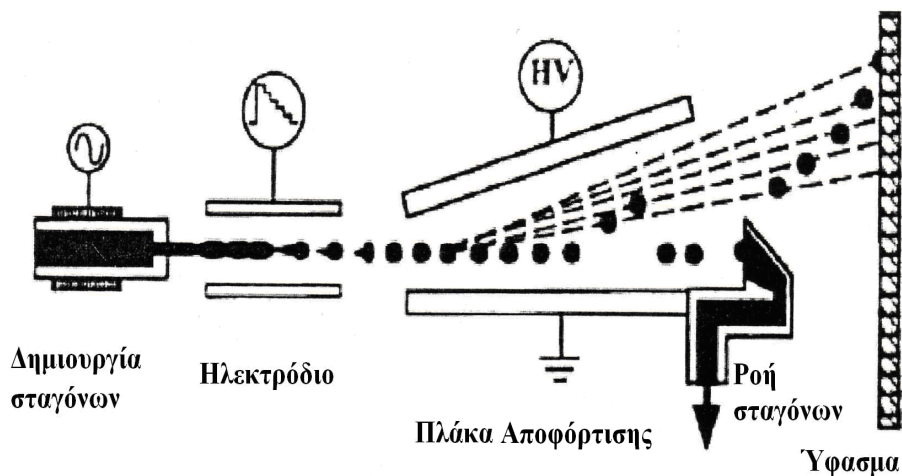
Τα πλεονεκτήματα της υιοθέτησης της νέας αυτής τεχνολογίας στον τομέα εκτύπωσης των υφασμάτων είναι η μείωση του χρόνου και του κόστους παραγωγής των δειγμάτων. Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται είναι απεριόριστα και η ποιότητα της εκτύπωσης είναι άριστη. Η ταχύτητα των εκτυπωτών έχει ξεπεράσει τα 150 μέτρα την ώρα με προοπτικές ταχύτατης εξέλιξης χρόνο με το χρόνο. Το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι μικρό, αφού η κατανάλωση της ενέργειας είναι ελάχιστη, δεν απαιτείται πολυάριθμο προσωπικό, ούτε μεγάλες κτιριακές εγκαταστάσεις και

επιπλέον η μέθοδος είναι φιλική προς το περιβάλλον, αφού δεν δημιουργεί ή ελαχιστοποιεί τα απόβλητα. Έτσι το ενδιαφέρον για ψηφιακή εκτύπωση στον τομέα του υφάσματος αυξάνεται συνεχώς [130, 131].

Η ψηφιακή εκτύπωση είναι μια διαδικασία δημιουργίας τυπωμένων σχεδίων, που σχεδιάζονται και παράγονται από ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή και μεταφέρονται με εκτύπωση πάνω σε χαρτί ή σε κάποιο άλλο υπόστρωμα. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει απ' ευθείας εκτύπωση ενός ψηφιακού σχεδίου από ένα σύστημα CAD (computer aided design), χωρίς τη χρησιμοποίηση τελάρων. Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται περισσότερο σήμερα είναι η εκτύπωση με εκτυπωτές ink-jet. Όλες οι τεχνικές με ink-jet εκτυπωτές δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα, αλλά διαφέρει ο τρόπος με τον οποίο δημιουργείται η σταγόνα και η πορεία της πάνω στο ύφασμα.

Έτσι υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων εκτύπωσης η εκτύπωση συνεχούς ροής (Continuous ink-jet CIJ) (σχήμα 1.14) και η εκτύπωση ροής κατά απαίτηση (Drop on Demand DOD) (σχήμα 1.15). Και στις δυο τεχνικές χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ακροφυσίων, διαμέτρου 10 έως 100μm, επιτρέποντας μια ανάλυση τουλάχιστον 720 dpi. Και οι δυο τεχνικές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα [117, 132, 133].

**Εκτύπωση συνεχούς ροής(CIJ):** Στη μέθοδο συνεχούς ροής, οι σταγόνες παράγονται συνεχώς με μια συνεχόμενη ροή υπό πίεση μέσω τουλάχιστον ενός στομίου ή ακροφυσίου. Η ροή είναι διαταρασόμενη, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταγονίδια σε συγκεκριμένη απόσταση από το στόμιο. Στο σημείο θραύσης, τα σταγονίδια φορτίζονται σε συμφωνία με τα σήματα των ψηφιακών δεδομένων και περνούν μέσω ενός ηλεκτροστατικού πεδίου που προσαρμόζει την τροχιά κάθε σταγονιδίου με σκοπό να το κατευθύνει σε ένα αυλάκι για ανακυκλοφόρηση ή σε μια ειδική θέση στο καταγραφικό μέσο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η ακρίβεια καθώς γίνεται μια συνεχόμενη διεργασία, παρουσιάζει μεγάλες ταχύτητες που φτάνουν έως και 1000000 κύκλους το δευτερόλεπτο. Ωστόσο υπάρχουν και μειονεκτήματα, με κυριότερα το υψηλό κόστος του συστήματος και την πολυπλοκότητα. Επίσης, η απόφραξη των ακροφυσίων είναι ένα συχνό φαινόμενο επειδή είναι μικρότερης διαμέτρου και επομένως μπλοκάρουν ευκολότερα.



Σχήμα 1.14: Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της συνεχούς ροής

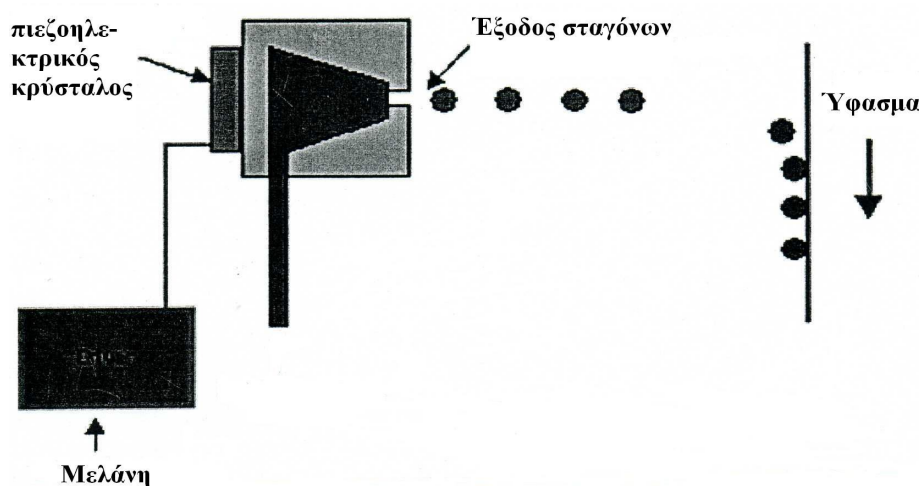
Η μέθοδος της συνεχούς ροής χωρίζεται σε δυο επιμέρους τεχνικές:

- **Το δυαδικό (Binary) CIJ ή σύστημα Hertz.** Η αρχή λειτουργίας είναι η εξής κάθε σταγόνα μπορεί να είναι φορτισμένη ή αφόρτιστη και επομένως οι αφόρτιστες σταγόνες δεν επηρεάζονται από τις πλάκες αποφόρτισης και πηγαίνουν στο ύφασμα για τη δημιουργία του σχεδίου. Οι φορτισμένες συλλέγονται για ανακύκλωση με τη βοήθεια των πλακών αποφόρτισης. Αποτελεί το πιο σύνθετο σύστημα εκτύπωσης, αποτρέπει την απόφραξη των ακροφυσίων και επιτρέπει την εφαρμογή μεγάλων ταχυτήτων στην εκτύπωση. Είναι μια ιδιαίτερα ακριβή τεχνολογία η οποία λόγω του υψηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης δεν έχει αναπτυχθεί για απευθείας ψηφιακή εκτύπωση στο υπόστρωμα.
- **Το σύστημα απόκλισης αποφόρτισης (Multideflection CIJ).** Η κύρια διαφορά της από την προηγούμενη τεχνική είναι ότι κάθε φορτισμένη σταγόνα έχει διαφορετικό δυναμικό με αποτέλεσμα να έχει και διαφορετικό φορτίο όταν περνά από τις πλάκες αποφόρτισης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απόθεση των σταγόνων σε πολλά σημεία του υποστρώματος έως και 30 και εκτύπωση από ένα και μόνο ψεκασμό. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή τυπωμάτων σε μπλουζάκια και για βιομηχανικό μαρκάρισμα. Παρόλο που είναι μια δύσκολη και περίπλοκη τεχνική, δεν παύει ωστόσο να είναι μια αξιόπιστη τεχνική, γιατί παράγονται μεγάλες σταγόνες με μεγάλες ταχύτητες. Τέλος, έχει χαμηλό κόστος συντήρησης και κατασκευής [133].

**Εκτύπωση ροής κατά απαίτηση (DOD):** Στη μέθοδο ροής κατά απαίτηση παράγονται μόνο οι σταγόνες που πρόκειται να τυπωθούν. Ένα σταγονίδιο απωθείται από το στόμιο κατευθείαν σε μια θέση στο καταγραφικό μέσο. Αυτό το σύστημα είναι



περισσότερο συμβατό οικολογικά, καθώς όλη η ποσότητα του χρώματος πηγαίνει πάνω στο ύφασμα και έτσι δεν υπάρχουν απώλειες.



**Σχήμα 1.15:** Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της ροής κατά απαίτηση

Η μέθοδος της ροής κατά απαίτηση χωρίζεται σε δυο επιμέρους τεχνικές:

- **Η τεχνική bubble-jet ή τεχνική φυσαλίδας ή θερμικού jet.** Είναι η παλιότερη τεχνική και η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στο βρασμό του υδατικού περιεχομένου της μελάνης με αποτέλεσμα η πίεση ατμών να δημιουργεί μια σταγόνα, η οποία εξατμίζεται και στη συνέχεια εξέρχεται από το ακροφύσιο. Αυτό συμβαίνει με τη βοήθεια ενός τρανζίστορ που βρίσκεται στα ακροφύσια της και ορίζεται από το λογισμικό σύστημα. Στη συνέχεια η σταγόνα ψύχεται πριν επικαθήσει στο ύφασμα, ακολουθεί αναπλήρωση της μελάνης στον υποδοχέα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται κατά μέσο όρο 10000 σταγόνες ανά δευτερόλεπτο και ο όγκος της σταγόνας κυμαίνεται μεταξύ 150 με 200 pL. Χρησιμοποιείται κυρίως για μικρού όγκου εκτυπώσεις. Ωστόσο όμως, θεωρείται αργή τεχνική και δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν μελάνες επίστρωσης (pigments). Κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το χαμηλό κόστος των ακροφυσίων, τα οποία έχουν μικρό χρόνο ζωής λόγω της γρήγορης θερμικής εναλλαγής.
- **Η τεχνική piezo.** Η αρχή λειτουργίας αυτής της τεχνικής στηρίζεται στη δημιουργία σταγόνας μέσω πιεζο-ηλεκτρικού σήματος. Χρησιμοποιούνται δηλαδή ηλεκτροστατικές δυνάμεις για τη δημιουργία και τον ψεκασμό των σταγόνων, με την εφαρμογή υψηλού δυναμικού σε ένα πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο. Η διόγκωση

του κρυστάλλου προκαλεί μια σταγόνα, που εκτοξεύεται με επαναφορά του δυναμικού, ο κρύσταλλος αποκτά τις αρχικές του διαστάσεις και ο κύκλος επαναλαμβάνεται λόγω επαναπλήρωσης του δοχείου μελάνης του ακροφυσίου μέσω τριχοειδών φαινομένων. Επομένως, η ταχύτητα της μελάνης ορίζεται από την ταχύτητα επαναπλήρωσης του δοχείου και είναι κατά μέσο όρο 14000 σταγόνες το δευτερόλεπτο και όγκου σταγόνων 150 pL. Ο μικρός όγκος της σταγόνας επιτρέπει εκτύπωση υψηλής ανάλυσης 1440 dpi και ταυτόχρονα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της εκτυπωτικής κεφαλής ακόμα και 100 φορές από τη τεχνική bubble-jet. Τέλος, η τεχνική piezo μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλου όγκου βιομηχανική παραγωγή [133].

### **1.10.3.2. Πλεονεκτήματα της ψηφιακής εκτύπωσης**

Σε σύγκριση με τις διαδικασίες συμβατικής εκτύπωσης, η ψηφιακή εκτύπωση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία συνοψίζονται στα παρακάτω [133]:

- Δεν απαιτείται η χρήση των πλακών εκτύπωσης και συνεπώς η χρονοβόρα διαδικασία εργασία δημιουργίας και τοποθέτησης της πλάκας. Επομένως, η χρονοβόρα διαδικασία διαχωρισμού των χρωμάτων παύει να υφίσταται.
- Αφού επιτρέπεται η απευθείας εκτύπωση από λογισμικό σχεδίασης γραφικών (μέσω μικροϋπολογιστών) στον εκτυπωτή, δεν απαιτείται το παραδοσιακό τυπογραφικό δοκίμιο για διόρθωση. Επιπλέον, κάθε τροποποίηση που γίνεται στην εικόνα μπορεί να ενσωματωθεί στην τελική εκτύπωση εύκολα.
- Οι εκτυπωτές ψεκασμού είναι συνήθως πολύ φθηνότεροι σε σύγκριση με τις παραδοσιακές πρέσες εκτύπωσης.
- Επιτρέπει σε πολύ υψηλό βαθμό τη δυνατότητα αναπαραγωγής. Συνήθως, υπάρχει πολύ μικρή διαφοροποίηση της ποιότητας της εικόνας στις εκτυπώσεις από την αρχή έως το τέλος της εκτύπωσης.
- Καθώς οι σταγόνες ψεκασμού δημιουργούνται μόνο όταν είναι απαραίτητο (στην εκτύπωση κατά απαίτηση), υπάρχει πολύ χαμηλή απώλεια μελάνης που σχετίζεται με το ψεκασμό. Ακόμη και η συνεχής εκτύπωση με ψεκασμό έχει ελάχιστη απώλεια μελάνης, αφού οι σταγόνες που δε φτάνουν στο υπόστρωμα συλλέγονται, συμπληρώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.

- Επειδή η όλη διαδικασία της εκτύπωσης είναι σχετικά απλή, οι εκτυπωτές ψεκασμού δεν απαιτούν συνήθως παρακολούθηση, δεδομένου ότι στους περισσότερους τυποποιημένους εκτυπωτές ψεκασμού πλατιάς τυποποίησης έχει ενσωματωθεί επαρκής μηχανισμός διόρθωσης σφαλμάτων.

### 1.10.3.3. Ψηφιακοί εκτυπωτές

Οι εκτυπωτές με ροή κατά απαίτηση (DOD) είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι στη ψηφιακή εκτύπωση. Οι ψηφιακές εκτυπώσεις γίνονται με τεχνικές μη επαφής, όπου οι σταγόνες της μελάνης μεταφέρονται είτε απευθείας πάνω στο υπόστρωμα, είτε πάνω στο χαρτί μεταφοράς [117, 133, 134].

Μια συσκευή ψηφιακού εκτυπωτή αποτελείται από τα παρακάτω εξαρτήματα:

- Ένα μηχανισμό μεταφοράς υποστρώματος.
- Ένα σύστημα αφύγρανσης/στεγνώματος που επιτρέπει την εκτύπωση σε ελαφριά υφάσματα ή σε διαφανή υποστρώματα. Καθώς η μελάνη εκτυπώνεται, στεγνώνει μηχανικά. Ο θερμός αέρας που παράγεται, διοχετεύεται κάτω από τον κύλινδρο περιέλιξης του εκτυπωμένου φάσματος με τη βοήθεια λεπτών, μικρών σωλήνων.
- Λογισμικό, το οποίο περιλαμβάνει σύστημα διαχείρισης του χρώματος (Color Management System), ραστεροποιητή (RIP, Raster Image Processor) ή ψηφιοποιητή εικόνας ή μοτίβου, το λειτουργικό πρόγραμμα του εκτυπωτή, καθώς και προγράμματα σχεδιασμού και γραφικών τεχνών (CAD).
- Ισχυρό υπολογιστή ή δίκτυο υπολογιστών που είναι σε θέση να διαχειριστούν τα παραπάνω προγράμματα.
- Μια αυτόματης λειτουργίας και ελέγχου εκτυπωτική συσκευή στην οποία το σύστημα ελέγχου περιλαμβάνει τόσο την εκτυπωτική κεφαλή και τα επιμέρους στοιχεία της, όσο και τα συστήματα των μελανών (θερμοκρασία, ιξώδες, περιεκτικότητα, αντλίες, φιλτράρισμα).
- Ένα λειτουργικό διασύνδεσης όλων των εμπλεκόμενων με το σύστημα μηχανημάτων και συστημάτων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ανταλλαγή των δεδομένων σε υψηλή ταχύτητα και ταυτόχρονη επεξεργασία αυτών, ώστε να διατηρείται η ακεραιότητα του χρώματος. Ταυτόχρονα είναι αναγκαίο κάθε παράμετρος να μπορεί να ρυθμιστεί στις επιθυμητές τιμές για κάθε περίπτωση.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ

#### 2.1.1. Υλικά-Αντιδραστήρια-Διαλύτες

1-διαζω-2-ναφθολ-4-σουλφονικό οξύ (Yorkshire Chemicals, France)

(6-νιτρο)-1-διαζω-2-ναφθολ-4-σουλφονικό οξύ (Yorkshire Chemicals, France)

β-ναφθόλη (Yorkshire Chemicals, France)

Υδροξείδιο του νατρίου NaOH (Riedel de Haen, Seelze, Germany)

Οξικό οξύ CH<sub>3</sub>COOH (Merck KGaA, Germany)

Υδροχλωρικό οξύ HCl (Chem-Lab NV, Belgium)

Χλωριούχο αμμώνιο NH<sub>4</sub>Cl (Merck KGaA, Germany)

Χλωριούχο νάτριο NaCl (Merck KGaA, Germany)

Διχρωμικό νάτριο Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Θειικό χρώμιο Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (Yorkshire Farben GmbH)

Θειικό κοβάλτιο CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Θειικός σίδηρος FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Merck KGaA, Germany)

Θειικός χαλκός CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Θειικό νικέλιο NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Θειικό αργίλιο Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar GmbH & Co KG Germany)

Θειικός ψευδάργυρος ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Θειικό μαγγάνιο MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Merck KGaA, Germany)

Οξικός βουτυλεστέρας C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (Merck KGaA, Germany)

Ακετόνη C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (Chem-Lab NV, Belgium)

Πυριδίνη C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (Riedel de Haen, Seelze, Germany)

Διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου NH<sub>4</sub>OH (Chem-Lab NV Belgium)

Πεντανόλη C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O (Alfa Aesar GmbH & Co KG Germany)

Αιθυλενογλυκόλη C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Merck KGaA, Germany)

Προπανάλη-2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (Carl Erba Reagents, Italy)

d-γλυκόζη (μονοϋδρική) (Duchefa Biochemie, Haarlem, The Netherlands)

Νάιλον 6.6, εμπορικό ύφασμα, 78F68 (KYKE Hellas, Greece)  
Μάλλινο (από τρίχωμα προβάτου), εμπορικό ύφασμα, 190gm<sup>-2</sup> (KYKE Hellas, Greece)  
Ανιονικό απορρυπαντικό (AATCC, χωρίς οπτικό υπερλευκαντικό, ISO 105: C06-B2S)  
Πολύινοσ μάρτυρας (multifibre fabric, τύπου DW, ISO 105-F10)  
Μπλε μάλλινοι μάρτυρες (Reference Standards No.1-No.8, British Standard 1006:1978, B01:1978)  
Μεμβράνες υπερδιήθησης πολυαιθεροσουλφόνης ES404 (PCI Membranes, UK)  
Πλάκες ανάπτυξης TLC (Polygram SIL G, Fluka Chemie GmbH Bunchs, Switzerland).  
Κλίμακες Γκρι (Color Change:ISO 105-AO2:1987, BS 1006-AO2:1990, SDC Standard Methods, 5<sup>th</sup> Edition AO2. Color Staining: ISO 105-AO3:1987, BS1006-AO3:1990, SDC Standard Methods, 5<sup>th</sup> Edition AO3)

### **2.1.2. Συσκευές**

Αναλυτικός ζυγός APX-100 (Denver Instruments GmbH, Germany)  
Αναδευτήρας (IKA-WERK, Janke & Kunkel GmbH & CoKG, Germany)  
Θερμοστατούμενο λουτρό (Julabo F12 GmbH, Germany)  
Πυριαντήριο (W.C. Heraeus Holding GmbH, Hanau, Germany)  
Συσκευή υπερήχων Sonicator UP100H (Hielscher Ultrasonics GmbH, Germany)  
Συσκευή βαφής κλειστού τύπου Rotadyer (Rochdale- Banbury, UK)  
Συσκευή υπερδιήθησης εργαστηριακής κλίμακας (Gamma Filters, France)  
Λάμπα τεχνητής γήρανσης Q-SUN Xenon Test Chamber Model Xe-1-B (Q-Lab Europe Ltd, UK)  
Συσκευή μέτρησης αντοχής στην ξηρή και υγρή τριβή ASDL (Shirley Developments Ltd, UK)  
Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού UV-2101 (Shimadzu Europa GmbH, Germany)  
Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης Macbeth Color Eye 3000 με ενσωματωμένο λογισμικό Matchprobe 3000 (Macbeth, Kollmorgen Instruments, U.S.A.)  
Θάλαμος παρατήρησης Verivide, υπό πρότυπο φωτισμό D<sub>65</sub> (Leslie Huble Ltd, UK)  
Φασματοφωτόμετρο NMR Bruker AVANCE III 300 (Bruker Corporation, Germany)

Φασματοφωτόμετρο FT-IR Spectrum One Perkin Elmer (Perkin Elmer, USA)  
Φασματοφωτόμετρο XRF SPECTRO-XEPOS και λογισμικό SPECTRO-X-LAB<sup>PRO</sup>  
(SPECTRO A.I. GmbH, Germany)  
Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 5100 PC (Perkin Elmer, USA)  
Συσκευή σημείου τήξεως Kofler hot-plate  
Πεχάμετρο, Micropressor pH Meter pH535 multical (WTW GmbH, Germany)  
Αγωγιμόμετρο, Conductimeter Basic 30 (Crison Instruments SA, Barcelona, Spain)  
Τενσιόμετρο KSV70 (KSV Instruments, Finland)  
Ιξωδόμετρο Brookfield, ViscoStar plus H (Fungilab, Barcelona, Spain)  
Εκτυπωτής Epson Stylus SX110 (Epson Corporation)

### **2.1.3. Σύνθεση του Αζωχρώματος I**

Η σύνθεση του αζωχρώματος I ( $C_{20}H_{14}N_2O_5S$ ) περιλαμβάνει τα παρακάτω τρία στάδια:

1<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία του 1-διαζω-2-ναφθολ-4σουλφονικού οξέος (MB=250)

Σε 28.5ml απιονισμένου νερού που βρίσκεται στους 0°C προστίθενται 0.1 mol (25gr) 1-διαζω-2-ναφθολ-4σουλφονικού οξέος υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια και σε διάστημα 1 ώρας προστίθενται 11ml διαλύματος 29% NaOH υπό συνεχή ανάδευση και με προσοχή ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους 20°C (pH~2.6).

2<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία της β-ναφθόλης (MB=144)

Σε 40ml απιονισμένου νερού που βρίσκεται στους 50°C προστίθενται υπό συνεχή ανάδευση 16gr β-ναφθόλης και ακολουθεί η προσθήκη 11ml διαλύματος 29% NaOH. Η ανάδευση συνεχίζεται στους 50°C μέχρι την πλήρη διάλυση της β-ναφθόλης (pH~12). Στη συνέχεια και σε διάστημα 1-2 ώρες προστίθενται 6.4ml διαλύματος 30% HCl στην ίδια θερμοκρασία και σε pH~11.2.

Πριν την σύζευξη προστίθενται 1.25gr γλωριούχου αμμωνίου ( $NH_4Cl$ ) και 2.5gr γλωριούχου νατρίου (NaCl).

3<sup>ο</sup> στάδιο: σύζευξη

Μέσα σε διάστημα ~1 ώρας προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα της β-ναφθόλης το διάλυμα του 1-διαζω-2-ναφθολ-4σουλφονικού οξέος διατηρώντας τη θερμοκρασία στους 50°C και σε pH~9-9.5. Η ανάδευση συνεχίζεται για 3 ώρες ώστε

να ολοκληρωθεί η σύζευξη. Μετά την ολοκλήρωση της σύζευξης η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 75-80°C και παραμένει για 1 ώρα. Στη συνέχεια το προϊόν σύζευξης ξηραίνεται στους ~100°C για ~24 ώρες και προκύπτει το αζώχρωμα I.

#### 2.1.4. Σύνθεση Συμπλόκων Χρωμάτων-Συμπλοκοποίηση του Αζωχρώματος I

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλοκοποίηση του αζωχρώματος I παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 2.1:** Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλοκοποίηση του αζωχρώματος I και ο αριθμός αναφοράς που αντιστοιχεί στο κάθε ένα.

No	Άλας
1	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Η σύνθεση των συμπλόκων χρωμάτων έγινε σε ένα στάδιο (one pot-one stage method) χωρίς να απομονωθεί το αζώχρωμα I. Έτσι μετά το στάδιο της σύζευξης (πριν την ξήρανση) ακολουθούν τα παρακάτω στάδια:

4<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία του άλατος

Σε 12ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0.05 mol του άλατος υπό συνεχή ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυσή του. Στη συνέχεια προστίθενται 6.5gr γλυκόζης. Το μίγμα φέρεται σε ουδέτερο pH~7-7.5 με την προσθήκη ~5.4ml διαλύματος 29% NaOH χωρίς να ξεπεραστεί pH 7.5.

5<sup>ο</sup> στάδιο: συμπλοκοποίηση

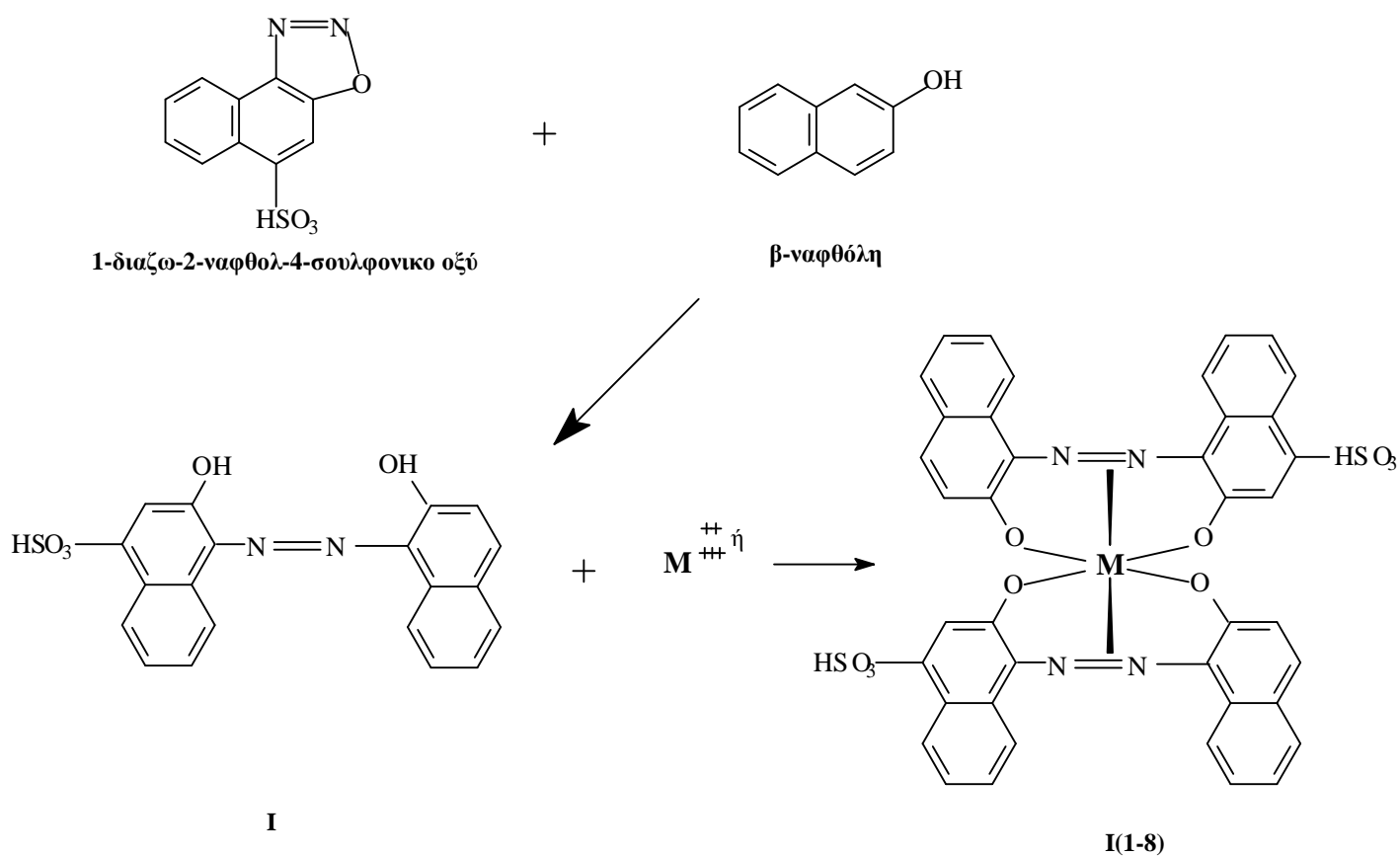
Στο προϊόν σύζευξης (3<sup>ο</sup> στάδιο), δηλαδή στο αζώχρωμα, που βρίσκεται στους 80°C και αφού φτάνει σε pH~11-12 με την προσθήκη 10.7ml διαλύματος 29% NaOH, προστίθεται το διάλυμα του άλατος σε διάστημα 30 λεπτών. Το μίγμα θερμαίνεται στους 90-92 °C και διατηρείται σε αυτή τη θερμοκρασία ως το τέλος της συμπλοκοποίησης ~3 ώρες. Το τελικό μίγμα (pH~10.4) φέρεται στην ουδέτερη περιοχή pH~7-7.5 με την προσθήκη 10ml διαλύματος 30% HCl.

Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία TLC.

Τα εκλουστικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

εκλουστικό α: οξικός βουτυλεστέρας/ακετόνη/νερό:28/64/8

εκλουστικό β: πυρυδίνη/25% NH<sub>4</sub>OH/πεντανόλη :vol 1/1/1





### 2.1.5. Σύνθεση του Αζωχρώματος II

Η σύνθεση του αζωχρώματος II ( $C_{20}H_{13}N_3O_7S$ ) περιλαμβάνει τα παρακάτω τρία στάδια:

1<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία του (6-νιτρο)-1-διαζω-2-ναφθολο-4-σουλφονικού οξέος (MB=295)

Σε 120ml απιονισμένου νερού που βρίσκεται στους  $5^{\circ}C$  προστίθενται 0.1 mol (29.5gr) (6-νιτρο)-1-διαζω-2-ναφθολο-4-σουλφονικού οξέος υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια και σε διάστημα 1 ώρας προστίθενται 15ml διαλύματος 29% NaOH υπό συνεχή ανάδευση και με προσοχή ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους  $15^{\circ}C$ .

2<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία της β-ναφθόλης (MB=144)

Σε 60ml απιονισμένου νερού που βρίσκεται στους  $50^{\circ}C$  προστίθενται υπό συνεχή ανάδευση 15gr β-ναφθόλης και ακολουθεί η προσθήκη 10ml διαλύματος 29% NaOH. Η ανάδευση συνεχίζεται στους  $50^{\circ}C$  μέχρι την πλήρη διάλυση της β-ναφθόλης.

3<sup>ο</sup> στάδιο: σύζευξη

Μέσα σε διάστημα 30 λεπτών προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα της β-ναφθόλης το διάλυμα του (6-νιτρο)-1-διαζω-2-ναφθολο-4-σουλφονικού οξέος διατηρώντας τη θερμοκρασία στους  $50^{\circ}C$  και σε pH~9. Η ανάδευση συνεχίζεται για 2-3 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί η σύζευξη. Μετά την ολοκλήρωση της σύζευξης η θερμοκρασία ανεβαίνει στους  $75-80^{\circ}C$ . Στη συνέχεια το προϊόν σύζευξης ξηραίνεται στους  $\sim 100^{\circ}C$  για  $\sim 24$  ώρες και προκύπτει το αζώχρωμα II.

### 2.1.6. Σύνθεση Συμπλόκων Χρωμάτων-Συμπλοκοποίηση του Αζωχρώματος II

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλοκοποίηση του αζωχρώματος II είναι τα ίδια με αυτά της συμπλοκοποίησης του αζωχρώματος I με εξαίρεση το άλας του Cr που αντικαθίσταται από το  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ .

Και πάλι η σύνθεση των συμπλόκων χρωμάτων έγινε σε ένα στάδιο (one pot-one stage method) χωρίς να απομονωθεί το αζώχρωμα II. Έτσι μετά το στάδιο της σύζευξης (πριν την ξήρανση) ακολουθούν τα παρακάτω στάδια:

4<sup>ο</sup> στάδιο: παρασκευή οξικού νατρίου ( $CH_3COONa$ )

Σε 6ml απιονισμένου νερού προστίθενται 1.7gr διαλύματος 80% οξικού οξέος και  $\sim 1.8$ ml διαλύματος 29% NaOH μέχρι να φτάσει το pH~5-5.5.

5<sup>ο</sup> στάδιο: προετοιμασία του άλατος

Σε 8.5ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0.05 mol του άλατος. Ακολουθεί ανάδευση και θέρμανση στους 50°C.

6<sup>ο</sup> στάδιο: συμπλοκοποίηση

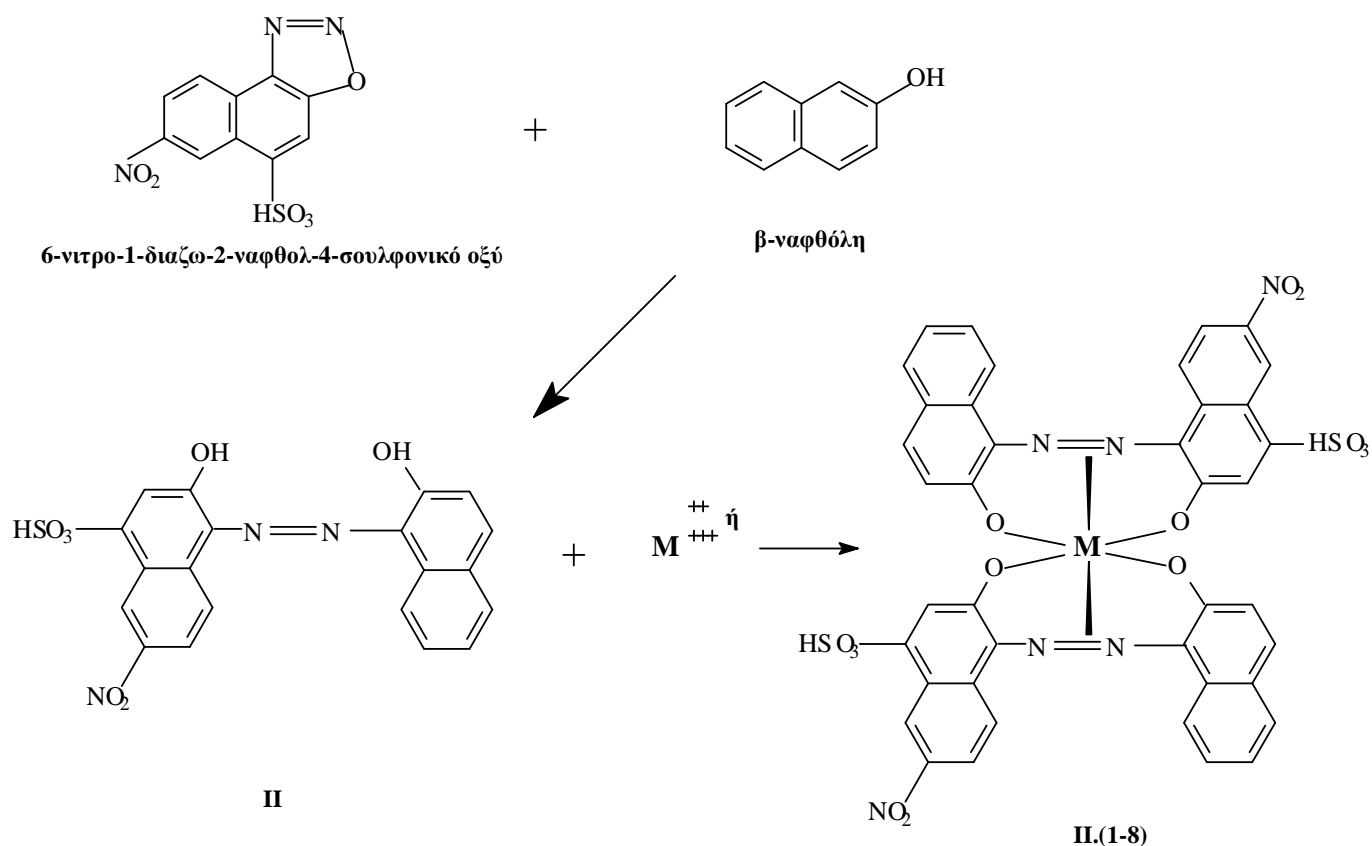
Στο προϊόν σύζευξης (3<sup>ο</sup> στάδιο), δηλαδή στο αζώχρωμα, που βρίσκεται στους 80°C και αφού φτάνει σε pH~5-5.5 με την προσθήκη 2.9ml διαλύματος 80% οξικού οξέος (CH<sub>3</sub>COOH), προστίθεται το διάλυμα του οξικού νατρίου και κατόπιν το διάλυμα του άλατος. Η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 95°C και το μίγμα συνεχίζει να αναδεύεται για ~10 ώρες. Διατηρείται pH~4 με τη βοήθεια του διαλύματος 29% NaOH.

Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία TLC.

Τα εκλουστικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

εκλουστικό α: οξικός βουτυλεστέρας/ακετόνη/νερό:28/64/8

εκλουστικό β: πυριδίνη/25% NH<sub>4</sub>OH/πεντανόλη :vol 1/1/1

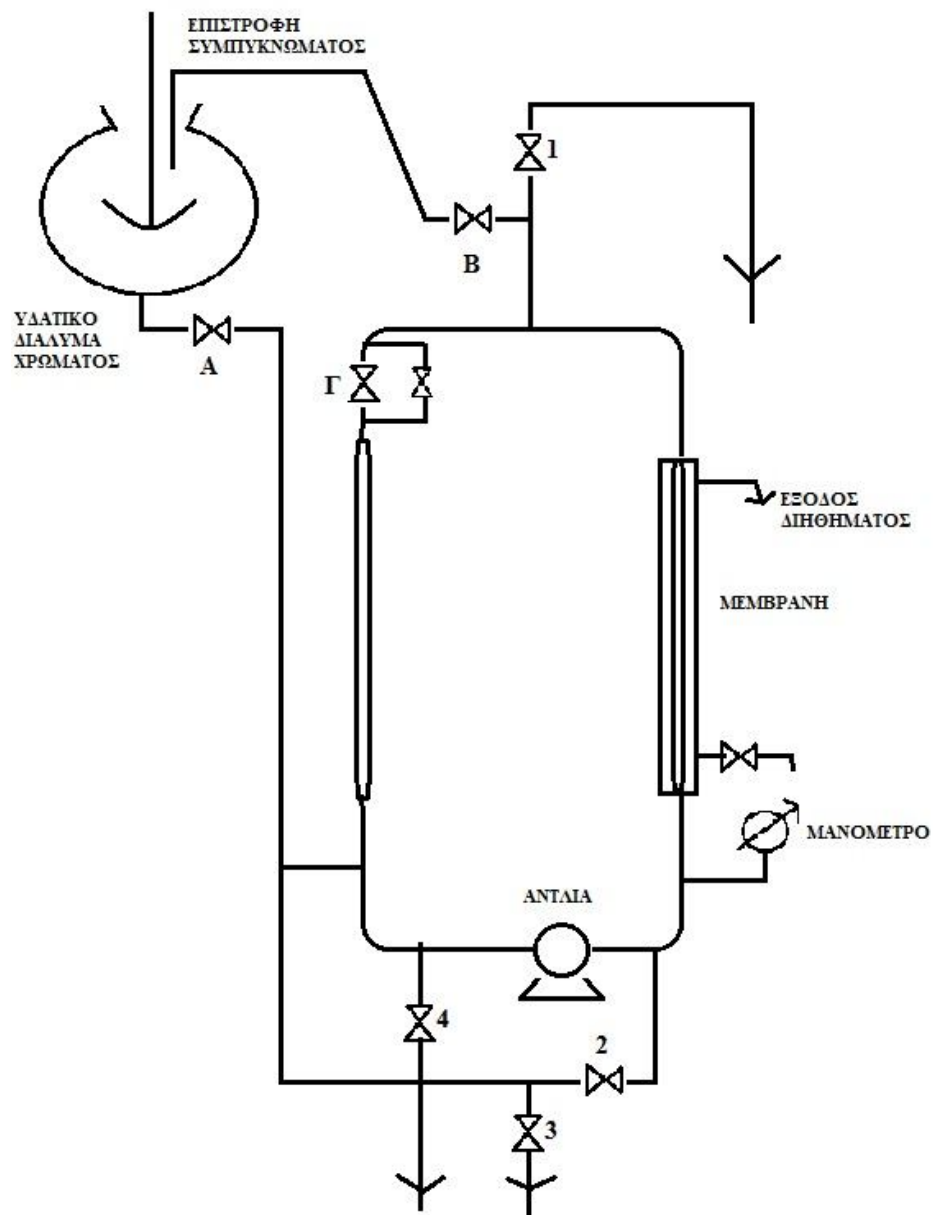


## 2.2. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

Τα σύμπλοκα χρώματα υποβλήθηκαν σε υπερδιήθηση. Για τη διαδικασία της υπερδιήθησης των χρωμάτων συμπλόκων στη διάταξη εργαστηριακής κλίμακας χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές μεμβράνες πολυαιθεροσουλφόνης ES404. Παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα των στερεών χρωμάτων συμπλόκων κατάλληλης συγκέντρωσης, ώστε να είναι δυνατή η διέλευση τους από τους πόρους της μεμβράνης (οπές μεμβράνης  $0.031\mu\text{m}^2$ ). Ο όγκος του διαλύματος πρέπει να είναι τουλάχιστον 1.5lt, ώστε να είναι δυνατή η πλήρωση της διάταξης. Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάζονται από καλά ομογενοποιημένο και μικρόκοκκο στερεό δείγμα και με τη βοήθεια θέρμανσης, ώστε να είναι πλήρως διαλυμένο όταν θα ξεκινήσει η διαδικασία της υπερδιήθησης. Ξεκινάει η διαδικασία με το υδατικό διάλυμα του χρώματος θερμό. Παρακάτω στο σχήμα 2.1 φαίνεται ένα σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε.

Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Κλείνουν οι βάνες 3 και 4
2. Τοποθετείται το υδατικό διάλυμα του χρώματος στη φιάλη θερμό ( $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) και υπό συνεχή ανάδευση κρατώντας το ιξώδες χαμηλό αν είναι δυνατό
3. Ανοίγει η βάνα Α για να τρέξει το διάλυμα του χρώματος και να γεμίσει όλη η διαδρομή της διάταξης. Αυτό έχει γίνει όταν βλέπουμε να τρέχει διάλυμα από τη βάνα 1 και τότε κλείνει
4. Κλείνει η βάνα 2 (δημιουργία πίεσης)
5. Ξεκινάει η λειτουργία της συσκευής
6. Με τη βάνα Γ ρυθμίζεται η πίεση σε  $\sim 15\text{-}20\text{bar}$
7. Ρυθμίζεται η ροή με τη βάνα Β έτσι ώστε  $\sim 80\%$  διαλύματος να επιστρέφει στη φιάλη και  $\sim 20\%$  να απορρέει από την έξοδο της μεμβράνης



Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη της υπερδιήθησης

8. Αφού τελειώσει η προσθήκη των όγκων νερού, ξεκινάει η συμπύκνωση (concentration) του διαλύματος, δηλαδή παύει η προσθήκη νερού και συνεχίζεται μόνο η απορροή του διηθήματος. Η συμπύκνωση συνεχίζεται μέχρι να μείνει περίπου η μισή ποσότητα από το αρχικό διάλυμα
9. Μηδενίζεται τότε η πίεση από τη βάνα Γ
10. Ανοίγουν οι βάνες 3 και 4 για τη συλλογή του συμπυκνώματος. Το συμπύκνωμα που υπάρχει και στα σωληνάκια της βάνας 1 συλλέγεται επίσης
11. Συλλέγεται τέλος και από την κάτω έξοδο της μεμβράνης το τελευταίο διήθημα
12. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε και ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής με άφθονο νερό και απορρυπαντικό.

Το συμπύκνωμα θερμαίνεται στο πυριαντήριο μέχρι ξηρού και λαμβάνεται το καθαρό χρώμα-σύμπλοκο απαλλαγμένο από προσμίξεις.

Όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν αλλά και αυτές που προέκυψαν μετά τη διαδικασία της υπερδιήθησης, χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά:

- Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό-υπεριώδες (UV-Vis) των ενώσεων ελήφθησαν από υδατικά διαλύματα αυτών.
- Τα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  ελήφθησαν στα 300 MHz με τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS) ως πρότυπο σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο.
- Για τα φάσματα διαπερατότητας FT-IR ακολουθείται η μέθοδος των δισκίων KBr. Τα δισκία KBr παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας με KBr. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20mg ουσίας με 200mg KBr και ανακατεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού ιγδίου από αχάτη. Το μίγμα πιέζεται σε 10-14 tonnes. Το δισκίο έχει διάμετρο ~13 mm και πάχος ~0.3 mm (διακριτική ικανότητα  $4\text{ cm}^{-1}$ , 32 σαρώσεις, περιοχή υπερύθρου  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ).
- Τα σημεία τήξεως προσδιορίστηκαν σε συσκευή Kofler (θερμαινόμενη πλάκα).

### 2.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRF)

Για τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με τη φασματοσκοπία XRF απαιτείται η πλήρης κονιορτοποίησή τους (~4gr) και η ανάμειξή τους με κατάλληλο συνδετικό υλικό (binder). Τα προς εξέταση υλικά πρέπει να είναι ομοιογενή, συμπαγή και να έχουν λεία, στιλπνή και επίπεδη επιφάνεια και με τη βοήθεια πρέσας με κατάλληλους υποδοχείς δημιουργούνται τα δείγματα με μορφή ταμπλέτας (χάπι). Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων έγινε με το φασματοφωτόμετρο διασποράς ενέργειας XEPOS της εταιρείας SPECTRO (SPECTRO A.I. GmbH, Germany). Για την παραγωγή των ακτινών X πρωτογενώς η συσκευή διαθέτει λυχνία τυπού VF50, με άνοδο από Pd, η οποία αποδίδει μέγιστη ισχύ ίση με 40 Watt. Μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος παρεμβάλλεται πολωτικός κρύσταλλος ή δευτερογενής στόχος, σε απόσταση 20mm από το τερματικό παράθυρο της λυχνίας. Το φασματοφωτόμετρο, περιλαμβάνει ένα κρύσταλλο περίθλασης HOPG για τη διέγερση των στοιχείων με μικρό ατομικό αριθμό, ένα δευτερογενή στόχο από Mo για τη διέγερση των στοιχείων με ενδιάμεσο ατομικό αριθμό και ένα κρύσταλλο σκέδασης Barkla από Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τη διέγερση των βαρύτερων στοιχείων.

Η ανίχνευση της ακτινοβολίας φθορισμού που εκπέμπεται από το δείγμα, πραγματοποιείται με τον πολυκάναλο αναλυτή Xflash-LT, ο οποίος βρίσκεται τοποθετημένος σε απόσταση 14mm από τη φθορίζουσα επιφάνεια του δείγματος. Τα 1024 κανάλια του αναλυτή καταγράφουν ισάριθμα σημεία του φάσματος διασποράς ενέργειας σε κάθε μέτρηση. Ο μέγιστος ρυθμός καταγραφής ηλεκτρικών σημάτων ανέρχεται στα  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή είναι ίση με 210eV για ολόκληρο το εύρος των ρυθμών καταγραφής.

Τα αποτελέσματα παρελήφθησαν μέσω του ειδικού λογισμικού προγράμματος (SPECTRO-X-LAB<sup>PRO</sup>). Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0.3 ÷ g/g για Ge, 0.2 ÷ g/g για As, Se, Br, Rb, Sr και Y, 0.8 ÷ g/g για Zr, Nb και Mo, 0.6 ÷ g/g για Cu και U, 0.7 ÷ g/g Cr, Mn, Ni και Hg, 1.4 ÷ g/g για Cl, V και Hf, 0.4 ÷ g/g για Ga και Th, 1.7 ÷ g/g για Cd, 14 ÷ g/g για Ba, 2.5 ÷ g/g για Sb, 0.5 ÷ g/g για Zn, Tl, Pb και Bi, 2.4 ÷ g/g για Co, 2.1 ÷ g/g για Sn, 1 ÷ g/g για W, 1.2 ÷ g/g για Ta, 10 ÷ g/g για Cs, 30 ÷ g/g για Ce και 22 για La.

## 2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Με τη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίζεται η ποσότητα ελεύθερου μετάλλου, που περιέχεται στο δείγμα που προέκυψε από τη διαδικασία της υπερδιήθησης. Ο προσδιορισμός των μετάλλων γίνεται μέσω της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης, με χρήση του φασματομέτρου Perkin Elmer 5100 PC. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιείται φλόγα αέρα-ασετυλίνης. Για τη μέτρηση απαιτείται ο καθορισμός των συνθηκών που προβλέπονται μέσω του προγράμματος του υπολογιστή και ακολουθούν παρακάτω:

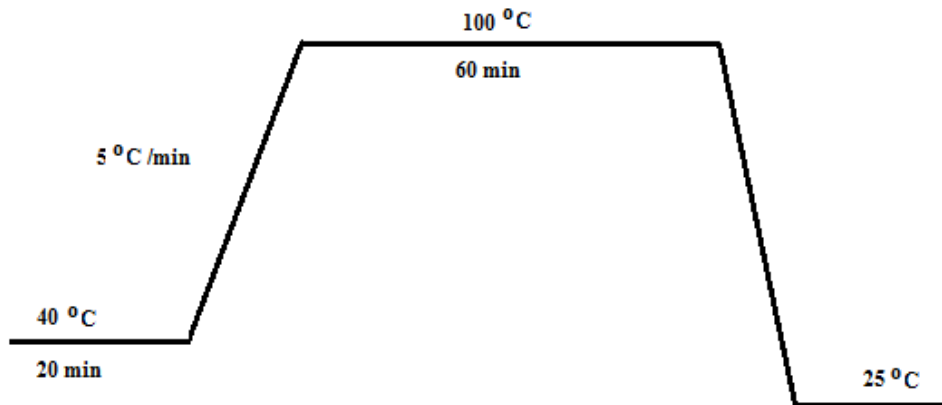
1. Επιλογή και ενεργοποίηση της κατάλληλης για κάθε μέτρηση λυχνίας.
2. Επιλογή από τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων, των μετάλλων που πρόκειται να μετρηθούν κάθε φορά. Αυτόματα, ορίζονται οι παράμετροι (μήκος κύματος, ανοίγματα παραθύρων μονοχρωμάτορας, γωνία κλίσης πρισμάτων).
3. Καθορισμός της γραμμικής συνάρτησης της καμπύλης.
4. Παροχή των κατάλληλων αερίων, όπως ορίζεται από τις απαραίτητες συνθήκες και άναμμα της φλόγας.
5. Έλεγχος της απορρόφησης του στοιχείου και καθορισμός των τελικών συνθηκών της μέτρησης.
6. Καθορισμός της καμπύλης αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων
7. Μέτρηση του άγνωστου διαλύματος.

## 2.5. ΒΑΦΗ

Η βαφή γίνεται στη συσκευή βαφής κλειστού τύπου Rotadyer (Rochdale- Banbury). Τα υφάσματα τοποθετούνται μαζί με το διάλυμα του χρώματος μέσα σε μεταλλικές φύσιγγες.

Πραγματοποιείται βαφή μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος. Η βαφή ξεκινάει στους 40 °C και παραμένει εκεί για 20 λεπτά. Στη συνέχεια η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 100°C και συνεχίζεται σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 ώρα. Στη συνέχεια η θερμοκρασία πέφτει στους 25 °C και τα δείγματα αφαιρούνται από τις μεταλλικές φύσιγγες, ξεπλένονται με άφθονο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε σκοτεινό περιβάλλον.

Η βαφή γίνεται με τόνο 3% o.m.f. (on the mass of the fibre), σε λουτρό βαφής 1:20 και με pH~4.5 (McIlvaine buffer).



**Σχήμα 2.2:** Διαδικασία βαφής των μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων

## 2.6. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

Η μέτρηση του χρώματος γίνεται στα βαμμένα μάλλινα και πολυαμιδικά υφάσματα. Οι μετρήσεις χρώματος πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο Macbeth CE3000 (UV and specular component included, large area view, 25.4 mm diameter, Kollmorgen Instruments, U.S.A.). Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το σύστημα CIELAB 1976 και CIELCH (D65/10°). Η επαναληψιμότητα ελέγχθηκε λαμβάνοντας τέσσερις μετρήσεις και καταγράφοντας την % ανάκλαση στα 400-800nm.



## 2.7. ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ

### 2.7.1. Αντοχή στο Πλύσιμο (*Wash Fastness*)

Η αντοχή στο πλύσιμο (wash fastness) έγινε στους 40°C για 30 min (BS 1006:1990 CO2) στη συσκευή βαφής Rotadyer (Rochdale-Banbury). Χρησιμοποιήθηκε σαπωνοδιάλυμα συγκέντρωσης 5gr/lit με ποσότητα λουτρού 80ml 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), πολυαμιδίου(pol), 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 βαθμίδων 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) [81].

### **2.7.2. Αντοχή στην Ακτινοβολία (*Light Fastness*)**

Η αντοχή στην ακτινοβολία (light fastness) έγινε σύμφωνα με το BS 1006:1990 BO2 σε συσκευή τεχνητής γήρανσης Q-Sun (Xe-1-B) Xenon test chamber (Q-LAB, Europe Ltd, UK) σε θερμοκρασία 50°C. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τις κλίμακες των Γκρι 1-5 και τα blue standards 1-8 (1 πολύ μικρή αντοχή, 8 άριστη αντοχή) στο θάλαμο παρατήρησης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σταθερά πάνω σε ειδική πλάκα μαζί με ίδιων διαστάσεων μάλλινους μπλε μάρτυρες και τοποθετήθηκαν στη συσκευή όπου ήταν συνεχώς εκτεθειμένη σε ακτινοβολία η μισή τους επιφάνεια και σε μήκος κύματος 340nm [81].

### **2.7.3. Αντοχή στην Τριβή (*Rubbing Test*)**

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 [81].

## **2.8. ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ**

### **2.8.1. Μέτρηση pH**

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό πεχάμετρο, Microprocessor pH Meter pH535 multical. Αρχικά έγινε η βαθμονόμηση με δυο ρυθμιστικά διαλύματα γνωστής σύστασης στην όξινη και στην αλκαλική περιοχή. Η κλίση της καμπύλης του οργάνου είναι -53 slope mV και το ασύμμετρο δυναμικό ηλεκτροδίου είναι 2 mV.

### **2.8.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας**

Η μέτρηση της αγωγιμότητας έγινε με το αγωγιμόμετρο Conductimeter Basic 30. Κάθε φορά πριν από τη χρήση απαιτείται βαθμονόμηση με πρότυπο διάλυμα γνωστής αγωγιμότητας. Η βαθμονόμηση έγινε με πρότυπο διάλυμα 1431  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Η μέτρηση γίνεται αυτόματα σε θερμοκρασία αναφοράς 25°C επειδή η αγωγιμότητα επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό το αγωγιμόμετρο φέρει ενσωματωμένο θερμόμετρο.

### **2.8.3. Μέτρηση Επιφανειακής Τάσης**

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα τενσιόμετρο 70 KSV και το λογισμικό ήταν το Wilhelmy continuous run. Η φάση αναφοράς ήταν ο αέρας και το απιονισμένο νερό. Πάντοτε πριν από κάθε μέτρηση απαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου με τη μέτρηση της επιφανειακής τάσης του νερού. Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από ίχνη υγρασίας και λιπαρότητας, γι' αυτό πάντα μετά από κάθε χρήση καθαρίζονται με διάλυμα χρωμοθειϊκού οξέος, ξεπλένονται με νερό βρύσης και στη συνέχεια με απεσταγμένο και στεγνώνονται σε φλόγα προπανίου. Η ίδια διαδικασία απαιτείται και για το πλακίδιο πλατίνας του οργάνου.

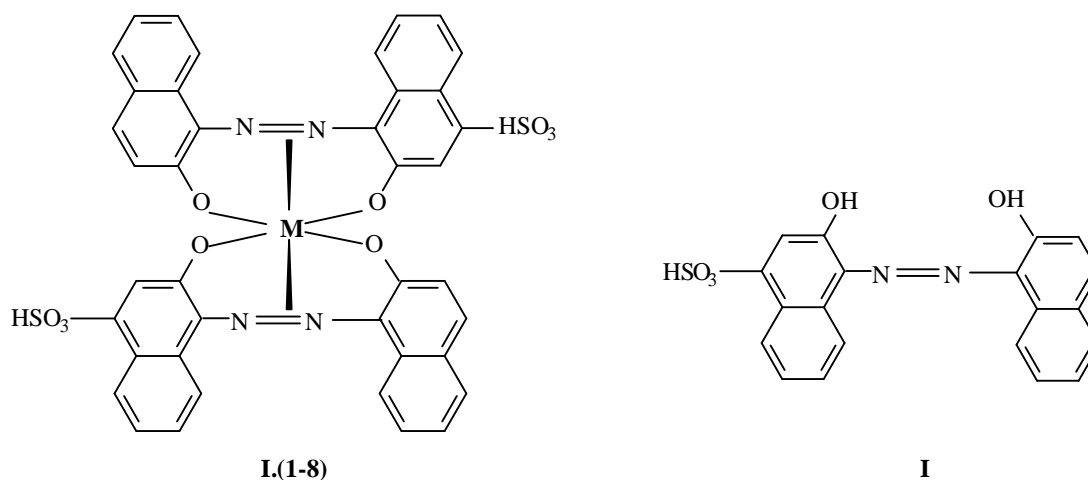
#### **2.8.4. Μέτρηση Ιξώδους**

Η μέτρηση του ιξώδους έγινε με τη βοήθεια κώνου γνωστού όγκου και ταχύτητας κίνησης (μέθοδος μέτρησης κατά Brookfield) και χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο τύπου Visco Star Plus. Σύμφωνα με τη μέθοδο ένας κωνικός άξονας (spindle) κατασκευασμένος από AISI 316 ανοξείδωτο ατσάλι περιστρέφεται γύρω από ομόκεντρο κυλινδρικό περιέκτη με συγκεκριμένη ταχύτητα και η αντίσταση που συναντά στα τοιχώματα του είναι και το ιξώδες του υγρού συστήματος, για δεδομένη θερμοκρασία. Η περιοχή μέτρησης είναι από 20-200000 cP και ταχύτητες περιστροφής 0.3-200 r.p.m. Οι μετρήσεις έγιναν με 5 r.p.m. (στροφές ανά λεπτό).

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ I.(1-8)

Στην ομάδα αυτή ανήκει το εμπορικό χρώμα Neutrilan Navy MBR (Acid Blue 193), 1:2 σύμπλοκο με Cr του αζωχρώματος I. Το Neutrilan Navy MBR είναι ένα χρώμα με εξαιρετικές ιδιότητες αντοχής, το σημαντικότερο όξινο μπλε χρώμα, γι' αυτό χρησιμοποιείται ως μάρτυρας και τα αποτελέσματά του δίνονται προς σύγκριση.



**Σχήμα 3.1:** Δομές των συμπλόκων χρωμάτων I.(1-8) και του αζωχρώματος I.

Ακολουθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της σύνθεσης, της διαδικασίας υπερδιήθησης, του χαρακτηρισμού των χρωμάτων, της βαφής μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος και των ιδιοτήτων αντοχής των βαμμένων υφασμάτων τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση.

##### 3.1.1. Σύνθεση—Χαρακτηρισμός του Αζωχρώματος I και των Συμπλόκων Χρωμάτων I.(1-8)

Τα χρώματα χαρακτηρίζονται φασματοσκοπικά (μετά από ανακρυστάλλωση μικρής ποσότητας από μίγμα ακετόνης-νερού). Στον πίνακα 3.1 δίνονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζωχρώματος I.

**Πίνακας 3.1:** Φασματοσκοπικά δεδομένα <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζώχρωματος I.

Σ.τ. (°C)	UV-Vis	FT-IR	<sup>1</sup> H-NMR
>350	Απορ=0.226 λ <sub>max</sub> =525.5	Naphthalene:1512 cm <sup>-1</sup> -N=N- :1629 cm <sup>-1</sup> OH:3423 cm <sup>-1</sup>	SO <sub>3</sub> H,C-OH(αρωματικά):9.80ppm C-H(ναφθαλενικά):6.49-8.79ppm

Στον πίνακα 3.2 δίνονται για κάθε αζώχρωμα-σύμπλοκο το Μοριακό βάρος του συμπλόκου, το άλας που χρησιμοποιείται στη σύνθεση (0.05mol αυτού), το βάρος του συμπλόκου που συντίθεται/mol διαζωοξέος καθώς και η θεωρητική απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης μετά την απομάκρυνση διάφορων πτητικών προσμίξεων.

Το βάρος του συμπλόκου είναι αυτό που προκύπτει μετά από την ξήρανση του προϊόντος σύνθεσης. Η ξήρανση γίνεται στους ~100 °C για ~24 ώρες και λαμβάνεται σε στερεή μορφή το αζώχρωμα-σύμπλοκο.

**Πίνακας 3.2:** Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις για τις συνθέσεις των αζωχρωμάτων συμπλόκων I.

ΑΖΩΧΡΩΜΑ ΣΥΜΠΛΟΚΟ	MB	ΑΛΑΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ	ΒΑΡΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ (gr)/mol ΔΙΑΖΩΟΞΕΟΣ	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (%)
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> CrN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	836.0	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	62.00	74.16
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	843.0	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	59.00	69.99
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> FeN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	840.0	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	55.90	66.55
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	847.5	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	55.70	65.72
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> AlN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	811.0	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	68.80	84.83
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> ZnN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	849.4	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	55.93	65.85
C <sub>40</sub> H <sub>24</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	842.7	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	57.40	68.11
C <sub>40</sub> H <sub>22</sub> MnN <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	839.0	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	58.45	69.67

Στα σύμπλοκα αζωχρώματα I.(1-8) γίνεται ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ, προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα και η χρωστική ισχύς τους. Στον πίνακα 3.3 παρατίθενται οι συνθήκες λειτουργίας της διάταξης της υπερδιήθησης: η διάρκεια, η θερμοκρασία, ο όγκος νερού που προστίθεται και η παροχή του διηθήματος. Επίσης δίνονται και οι αρχικές ποσότητες και συγκεντρώσεις των προς διήθηση χρωμάτων. Η ξήρανση του συμπυκνώματος γίνεται στους ~100 °C για ~24 ώρες. Στον πίνακα 3.4 δίνονται οι συνθήκες υπερδιήθησης για το εμπορικό σύμπλοκο χρώμα Neutrilan Navy MBR.

**Πίνακας 3.3:** Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των συμπλόκων I.(1-6)

Χρώμα	Συγκέντρωση (%w/v)	Αρχικός όγκος (lt)	Διάρκεια (h)	Θερμοκρ. (°C)	Όγκος προσθ. (lt)	Παροχή (lt/h/m <sup>2</sup> )
I.1	1.50	1.5	~2	34-45	3.0	58-73
I.2	0.75	3.0	~2	34-44	3.0	56-65
I.3	1.50	1.5	~2	33-42	1.5	32-36
I.4	0.75	3.0	~3	30-41	1.5	28-29
I.5	1.50	1.5	~1	32-39	1.5	61-76
I.6	1.50	1.5	~1.5	32-39	1.5	28-37

**Πίνακας 3.4:** Συνθήκες διεξαγωγής της υπερδιήθησης του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR

Συγκέντρωση (%w/v)	Αρχικός όγκος (lt)	Διάρκεια (h)	Θερμοκρ. (°C)	Όγκος προσθ. (lt)	Παροχή (lt/h/m <sup>2</sup> )
1.5	1.5	~1	33-44	3.0	123-130

Στους πίνακες 3.5 και 3.6 βλέπουμε την τελική ποσότητα σε gr που προέκυψε μετά το τέλος της υπερδιήθησης και μετά την ξήρανση του συμπυκνώματος καθώς και την απόδοση της διαδικασίας της υπερδιήθησης. Η αρχική ποσότητα του αζωχρώματος συμπλόκου που χρησιμοποιείται είναι για όλα τα χρώματα 22.5gr.

**Πίνακας 3.5:** Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των συμπλόκων χρωμάτων I.(1-6)

Χρώμα	Τελικό συμπύκνωμα (gr)	Απόδοση (%)
I.1	12.70	56.44
I.2	12.10	53.78
I.3	13.08	58.13
I.4	15.23	67.69
I.5	14.60	64.89
I.6	16.50	73.33

**Πίνακας 3.6:** Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.

Τελικό συμπύκνωμα (gr)	Απόδοση (%)
12.60	56.00

Στον πίνακα 3.3 φαίνεται ότι δεν προστέθηκαν ίδιοι όγκοι νερού στα αζωχρώματα σύμπλοκα I και δεν έχουν όλα τον ίδιο αρχικό όγκο. Αυτό γίνεται, γιατί προέκυψαν διάφορες δυσκολίες κατά το πέρασμά τους από τη μεμβράνη και έτσι χρειάστηκαν αυτές οι διαφοροποιήσεις, για να καταστεί δυνατή η διέλευσή τους από τη συσκευή υπερδιήθησης. Στον ίδιο πίνακα φαίνεται επίσης ότι υπάρχει αναλογική σχέση μεταξύ της παροχής και της χρονικής διάρκειας της υπερδιήθησης λαμβάνοντας βέβαια υπόψη και τους όγκους (αρχικούς και προσθήκης).

Τα σύμπλοκα χρώματα I.(1-8) δεν δίνουν φάσμα  $^1\text{H}$  NMR λόγω των παραμαγνητικών τους ιδιοτήτων [15]. Όλα τα σύμπλοκα χρώματα παρουσιάζουν σημεία τήξεως  $>350^\circ\text{C}$ . Αυτά τα υψηλά σημεία σημεία τήξεως συμφωνούν με το υψηλό σημείο τήξεως του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR και μπορούν να αποδοθούν στην υψηλή συμμετρία του μορίου των 1:2 συμπλόκων με δύο σουλφονικές ομάδες.

Στον πίνακα 3.7 δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{\text{max}}$ ) και οι απορροφήσεις στο ορατό φάσμα των συμπλόκων χρωμάτων I.(1-8) πριν και μετά την υπερδιήθηση, που ακολούθησε για τον καθαρισμό τους. Δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος του υπερδιηθημένου χρώματος (UF) σε σχέση με το αρχικό, δείγμα του επιτυχούς καθαρισμού τους (απομάκρυνση περισσειας ελεύθερου μετάλλου, ανόργανων προσμίξεων) με την υπερδιήθηση.



**Πίνακας 3.7:** Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων I.(1-8) μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	$\lambda_{max}$ (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος (%)
I.1	575.5	0.679	47.42
UF I.1	575.0	1.001	
I.2	573.0	0.168	56.55
UF I.2	573.5	0.263	
I.3	496.5	0.185	45.41
UF I.3	513.0	0.269	
I.4	548.0	0.630	13.97
UF I.4	548.0	0.718	
I.5	564.0	0.929	49.09
UF I.5	564.0	1.385	
I.6	530.5	0.893	11.31
UF I.6	532.5	0.994	
I.7	549.5	0.453	-
I.8	480.5	0.344	-
	750.5	0.432	

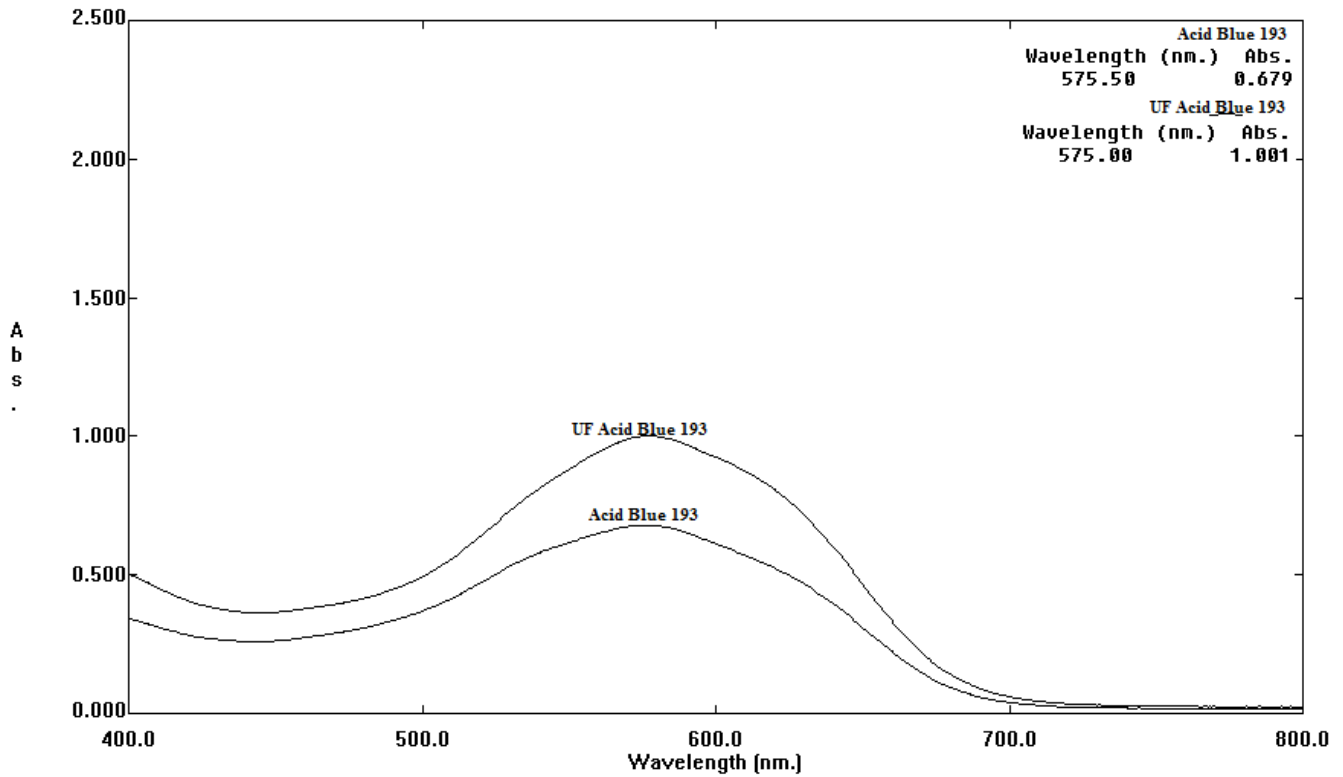
**Πίνακας 3.8:** Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	$\lambda_{max}$ (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος(%)
MBR	578.0	0.664	39.91
UF MBR	579.0	0.929	

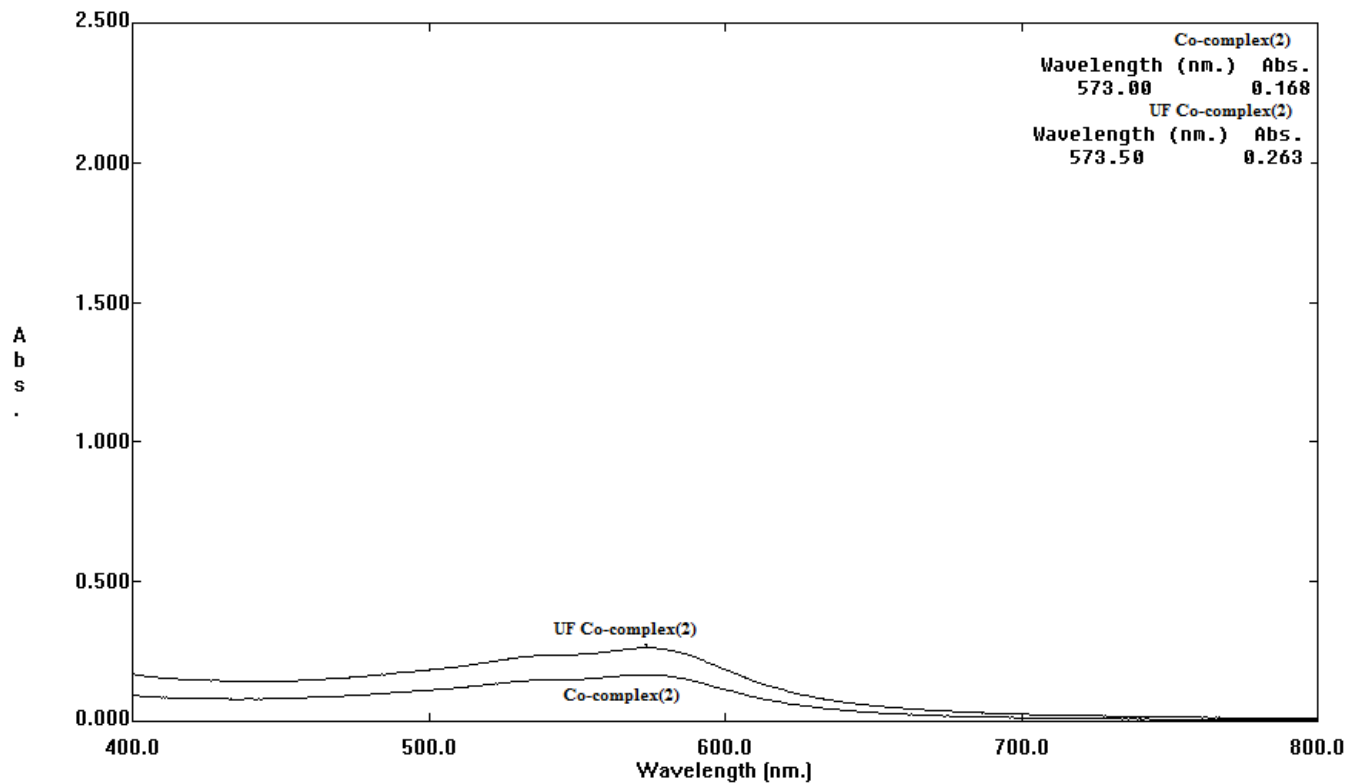
Όλα τα χρώματα έχουν  $\lambda_{max}$  στην περιοχή 530-580nm με εξαίρεση το I.3 σύμπλοκο του Fe και το I.8 του Mn.

Στον πίνακα 3.8 δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{max}$ ) και η απορρόφηση στο ορατό φάσμα του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR πριν και μετά την υπερδιήθηση. Δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος του υπερδιηθημένου χρώματος (UF MBR) σε σχέση με το αρχικό.

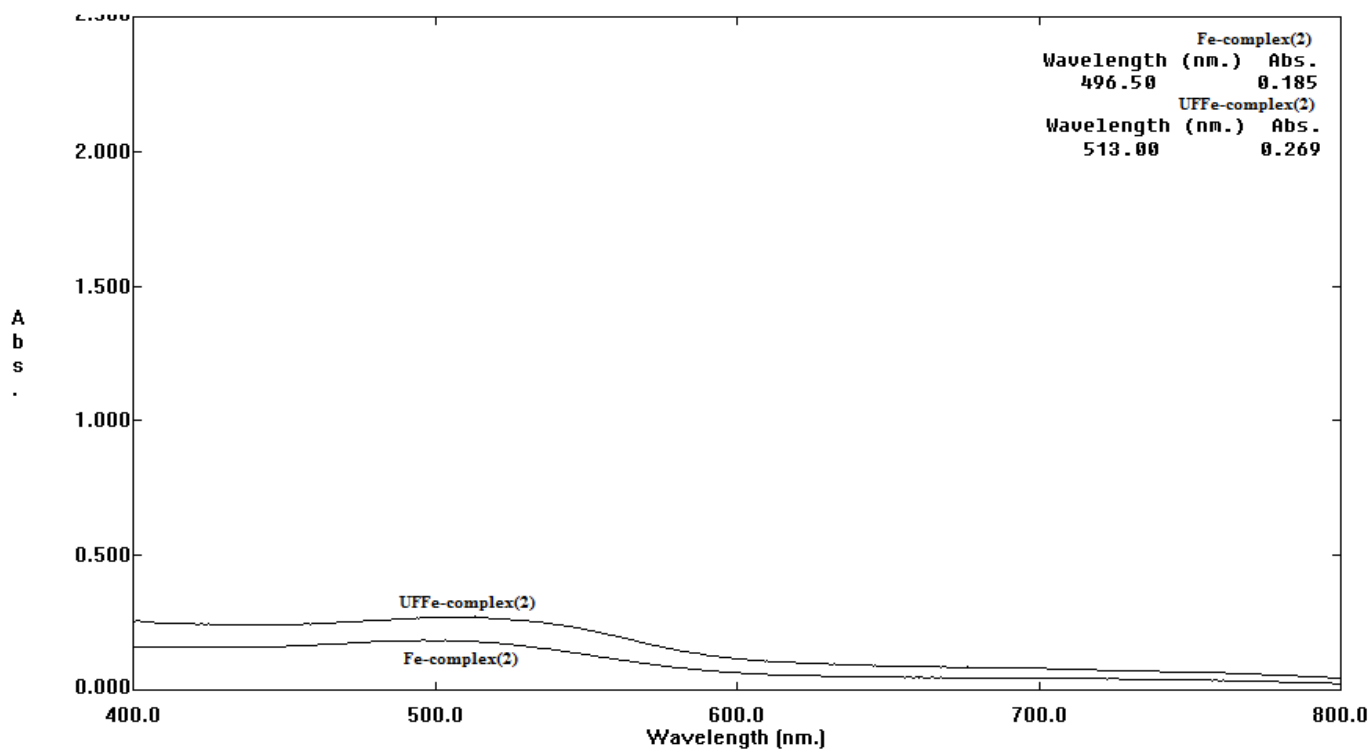
Ακολουθούν τα φάσματα των συμπλόκων χρωμάτων (I) και του εμπορικού MBR.



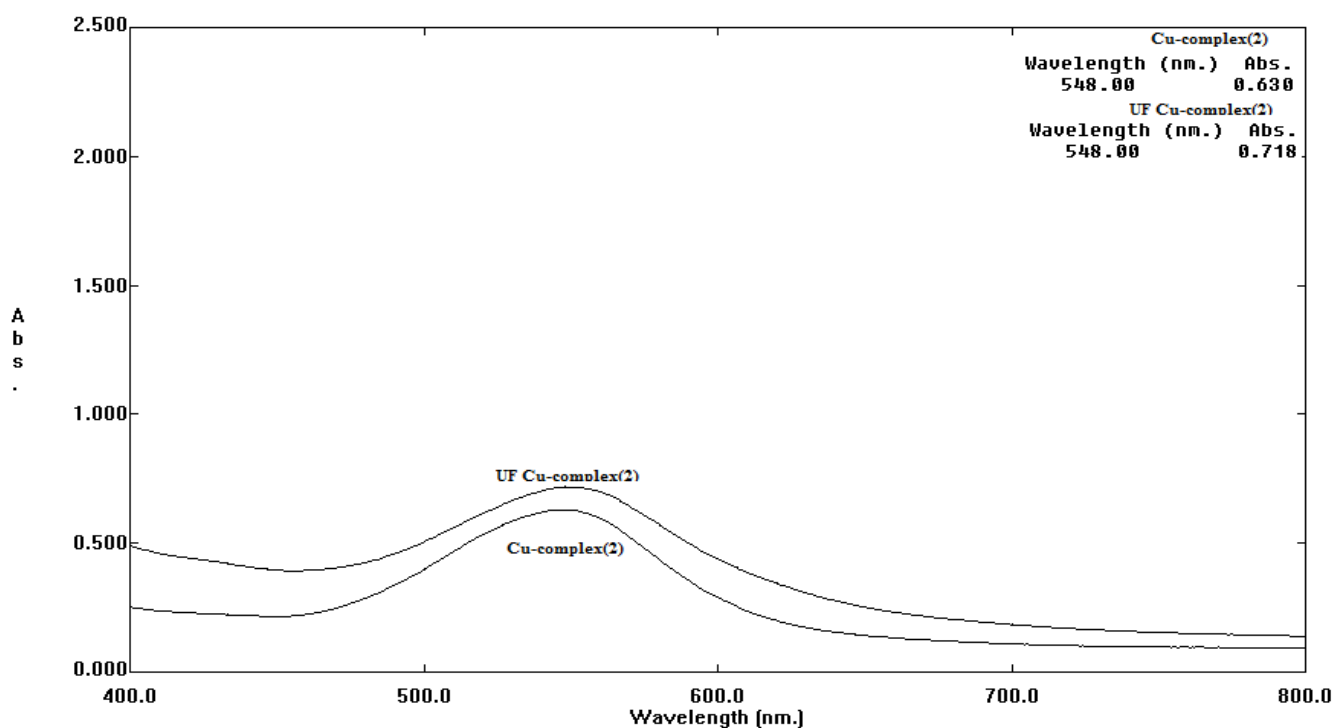
Σχήμα 3.2: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cr I.1 πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).



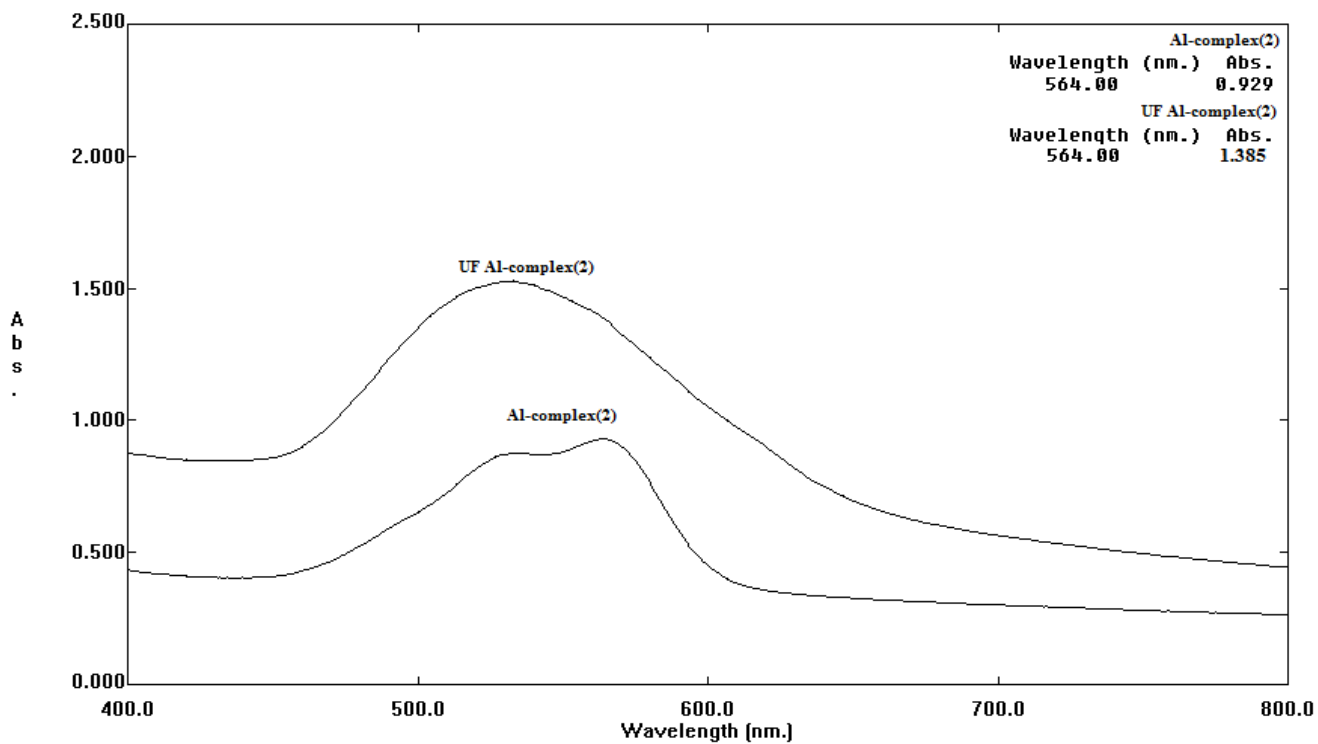
Σχήμα 3.3: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Co I.2 πριν και μετά την UF.



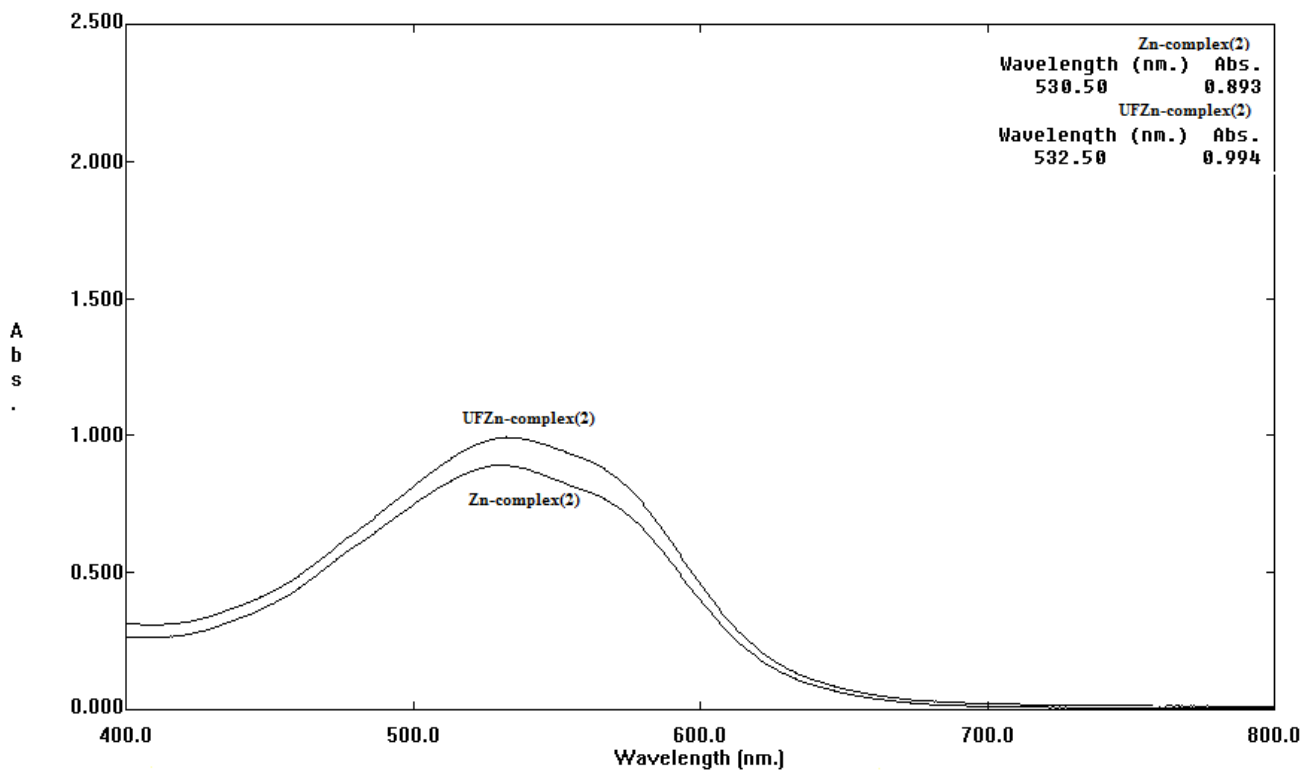
Σχήμα 3.4: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Fe I.3 πριν και μετά την UF.



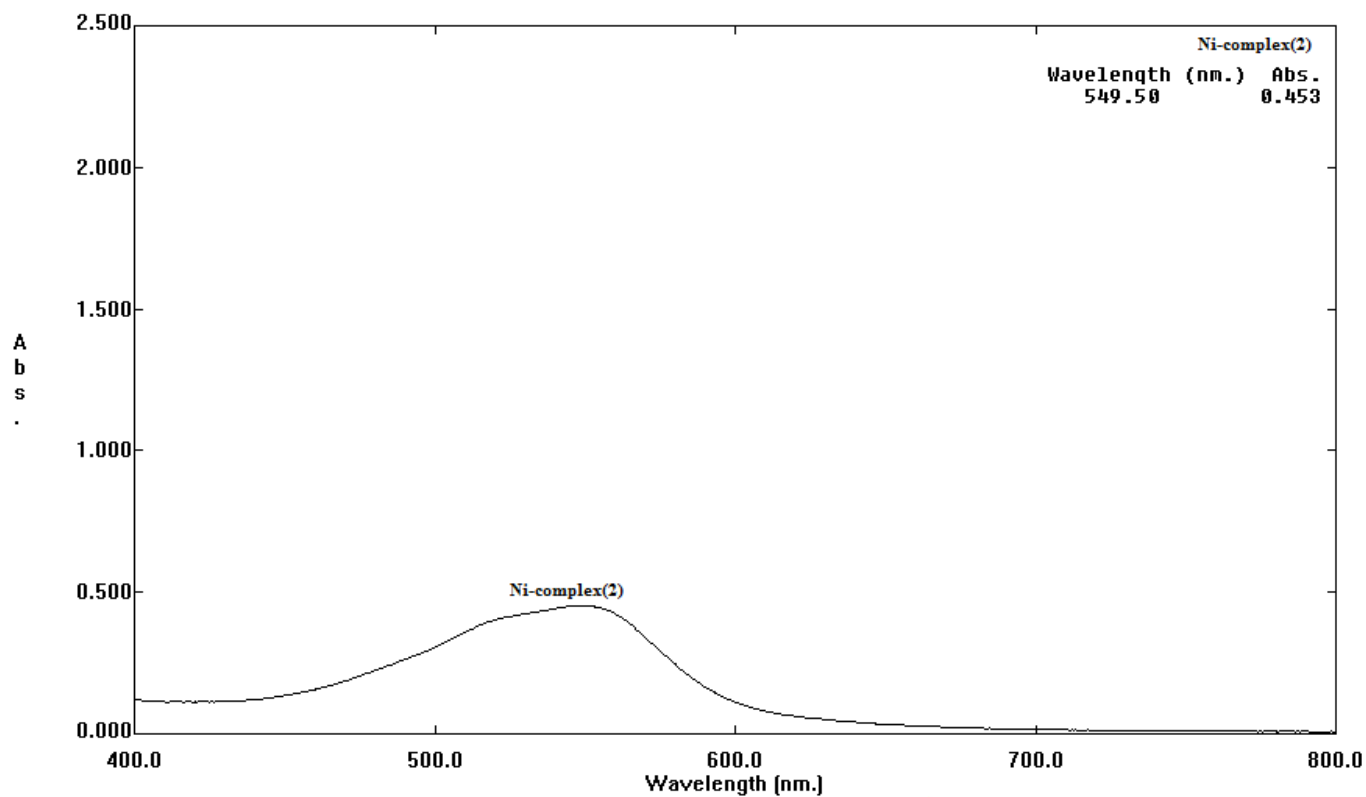
Σχήμα 3.5: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cu I.4 πριν και μετά την UF.



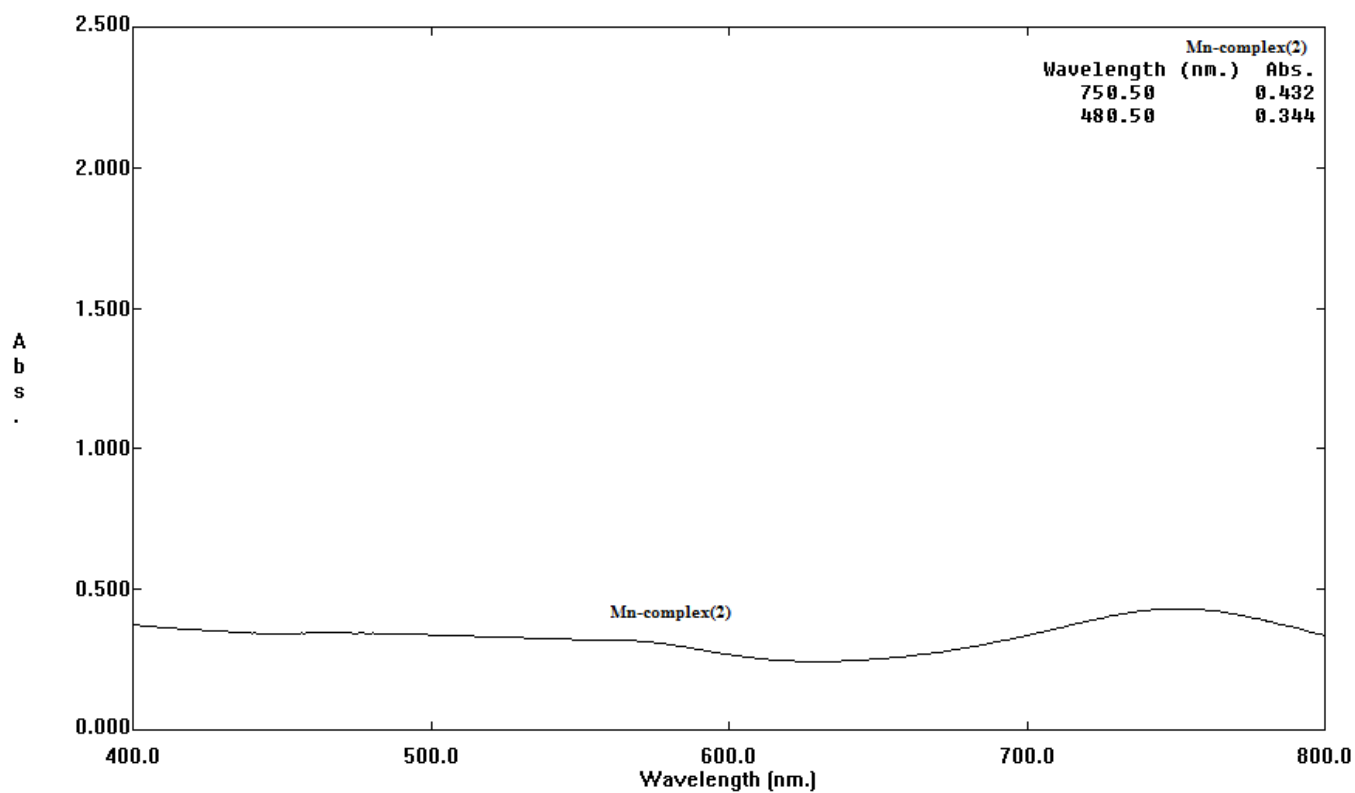
Σχήμα 3.6: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Al I.5 πριν και μετά την UF.



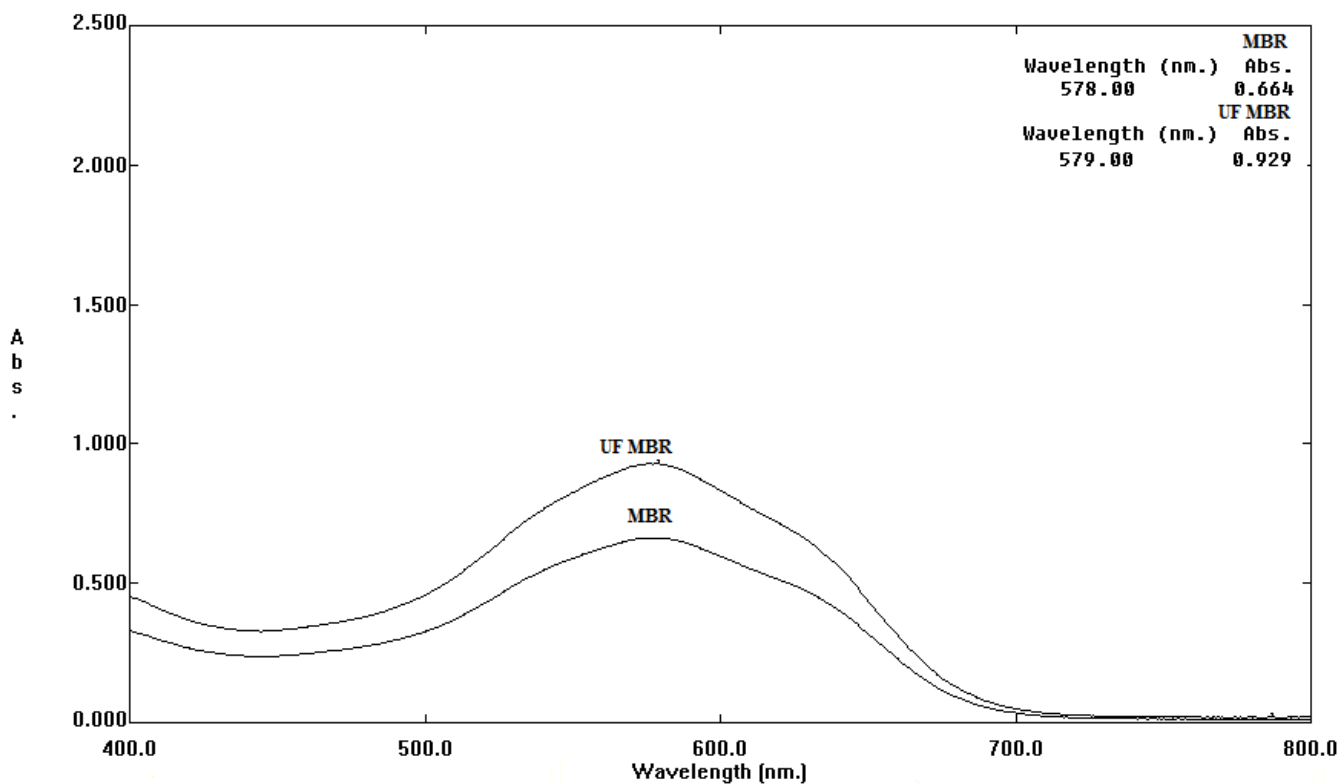
Σχήμα 3.7: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Zn I.6 πριν και μετά την UF.



Σχήμα 3.8: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Ni I.7.



Σχήμα 3.9: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Mn I.8



**Σχήμα 3.10:** Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR πριν και μετά την UF.

Στον πίνακα 3.9 δίνονται οι δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων χρωμάτων μετά την υπερδιήθηση. Για τα χρώματα I.7 (σύμπλοκο με Ni) και I.8 (σύμπλοκο με Mn) που δεν επιτεύχθηκε η υπερδιήθηση ελήφθησαν τα φάσματα του αρχικού χρώματος. Στον πίνακα 3.10 δίνονται οι δονήσεις τάσεως FT-IR του εμπορικού συμπλόκου Neutrilan Navy MBR.

**Πίνακας 3.9:** Δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων I.(1-8).

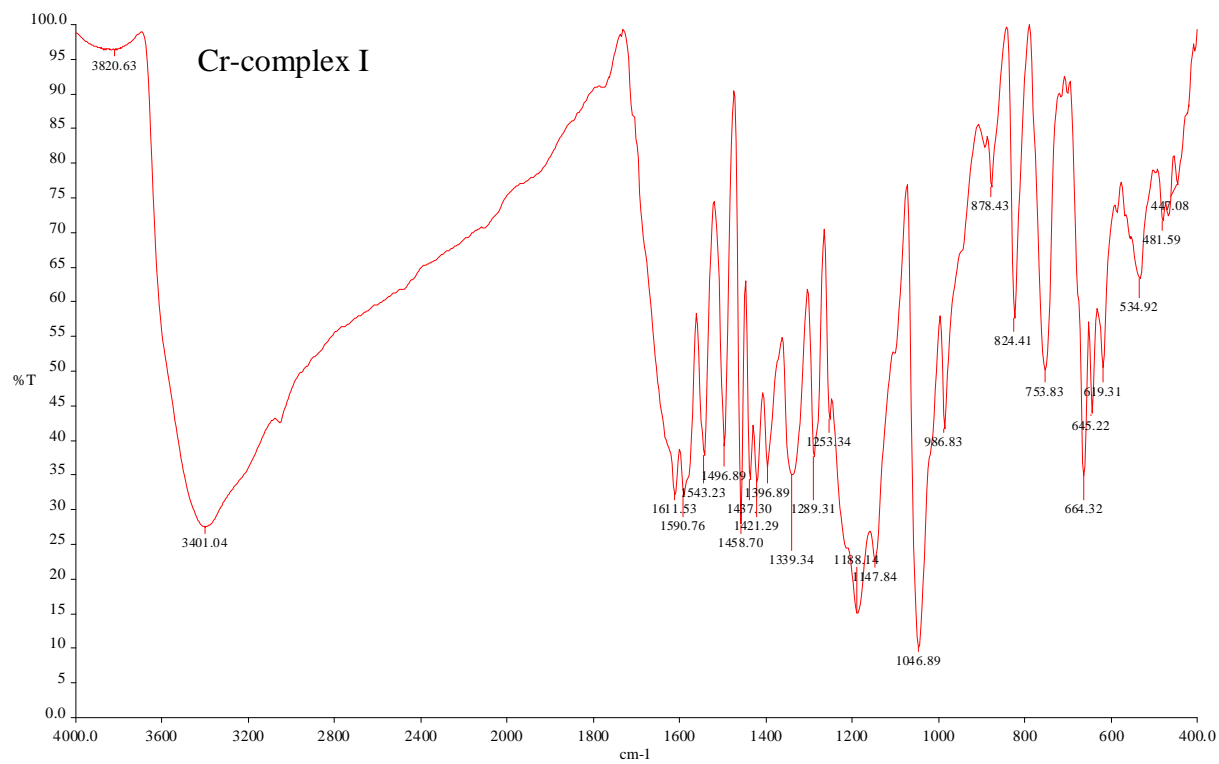
Χρώμα	M-O (cm <sup>-1</sup> )	Naphthalene (cm <sup>-1</sup> )	-N=N- (cm <sup>-1</sup> )	OH (cm <sup>-1</sup> )
UF I.1	754	1459	1591	3401
UF I.2	762	1509	1619	3413
UF I.3	761	1510	1621	3414
UF I.4	752	1508	1618	3405
UF I.5	740	1459	1595	3452
UF I.6	748	1460	1591	3430
I.7	749	1512	1629	3417
I.8	748	1457	1557	3414

**Πίνακας 3.10:** Δονήσεις τάσεων του φάσματος FT-IR του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.

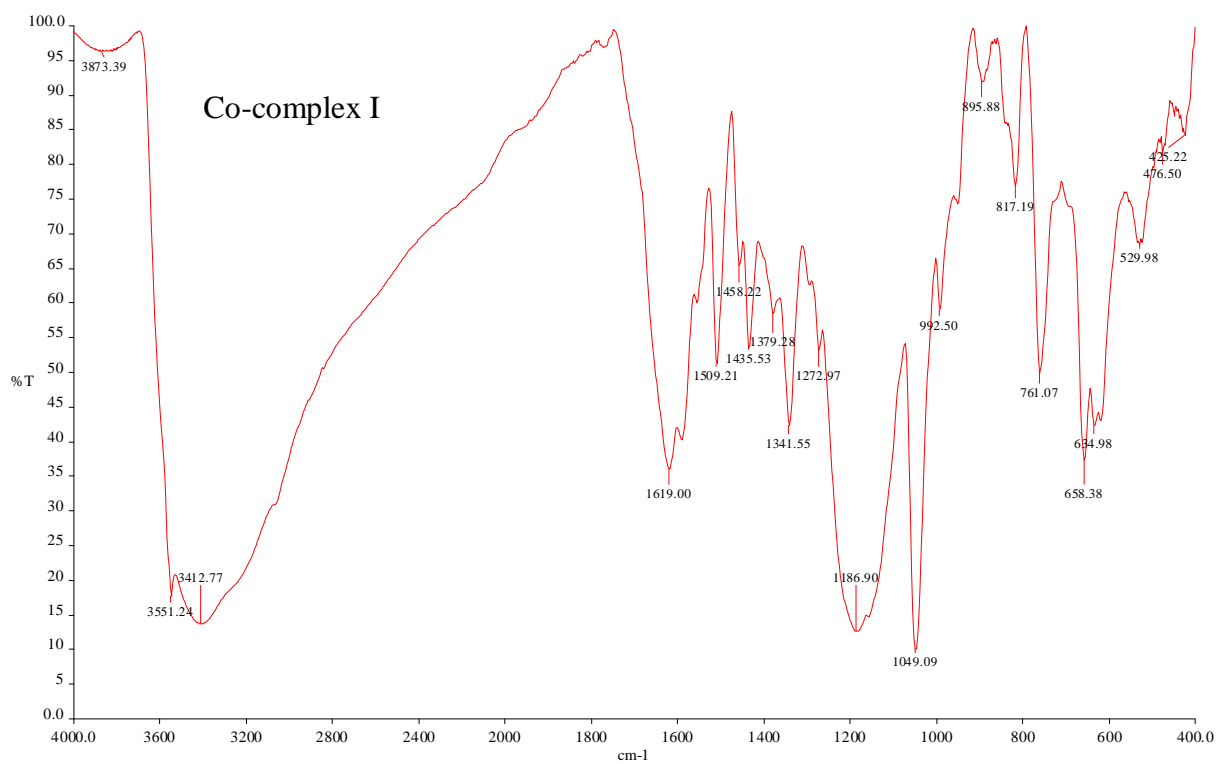
Χρώμα	M-O (cm <sup>-1</sup> )	Naphthalene (cm <sup>-1</sup> )	-N=N- (cm <sup>-1</sup> )	OH (cm <sup>-1</sup> )
UF MBR	756	1459	1589	3400

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 3.9 και στα φάσματα που ακολουθούν, τα αζωχρώματα σύμπλοκα I με μέταλλα εμφανίζουν όλα μια χαρακτηριστική δόνηση τάσης στην περιοχή ~750cm<sup>-1</sup> δηλαδή στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος των ενώσεων. Αυτή η δόνηση τάσης οφείλεται στο δεσμό μετάλλου-οξυγόνου [15]. Επίσης όλα τα χρώματα εμφανίζουν τις δονήσεις τάσεων των χαρακτηριστικών τους δεσμών, δηλαδή των δεσμών του ναφθαλινίου, των δεσμών -N=N- αλλά και του δεσμού O-H.

Ακολουθούν τα φάσματα FT-IR των UF I.(1-8).

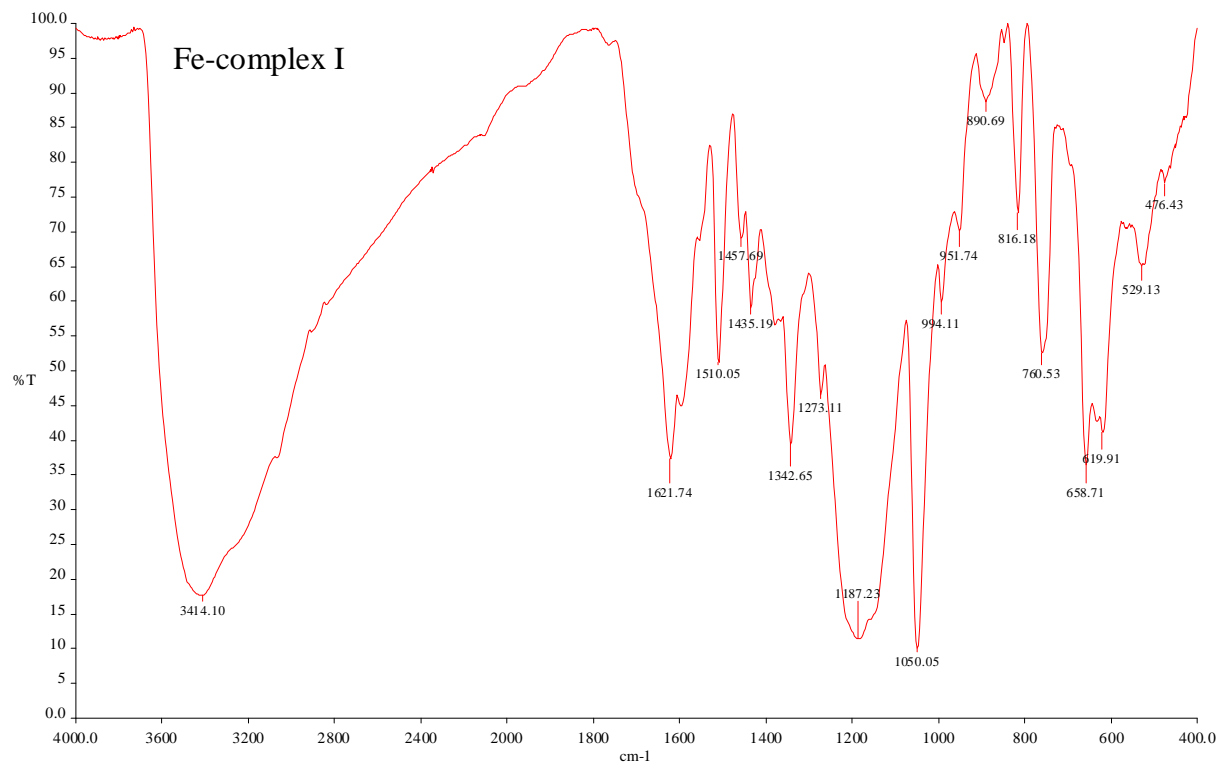


**Σχήμα 3.11:** Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Cr I.1.

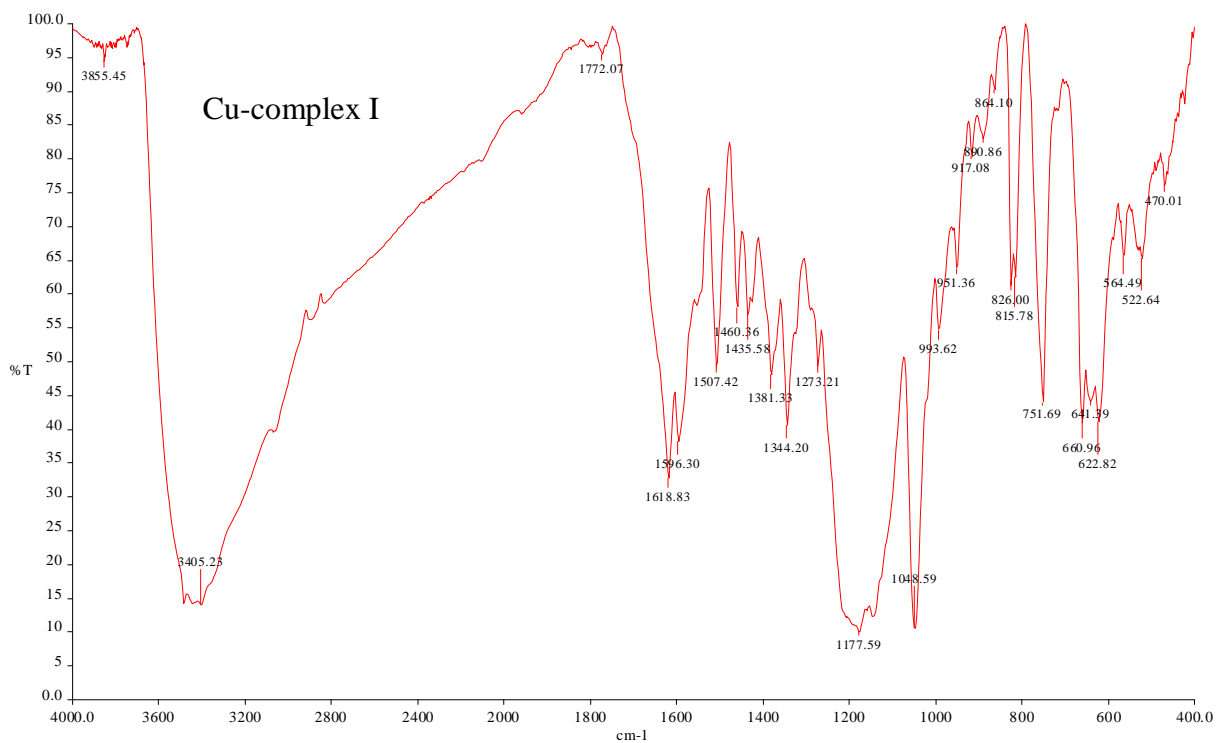


**Σχήμα 3.12:** Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Co I.2.

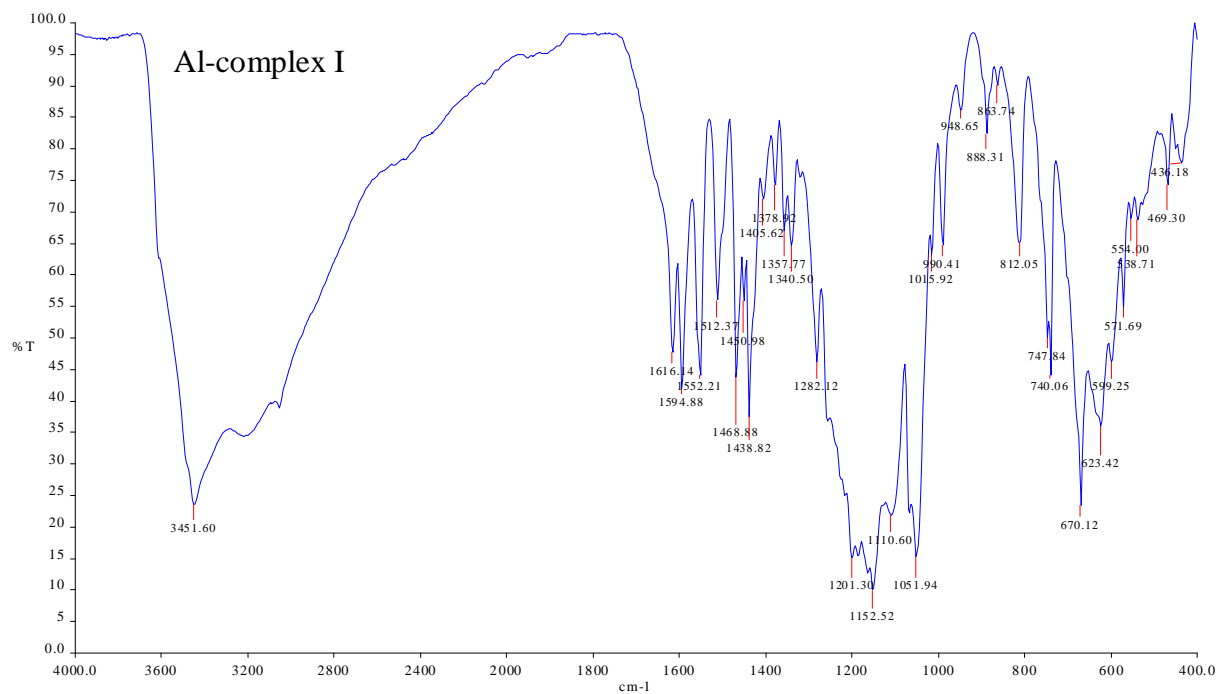




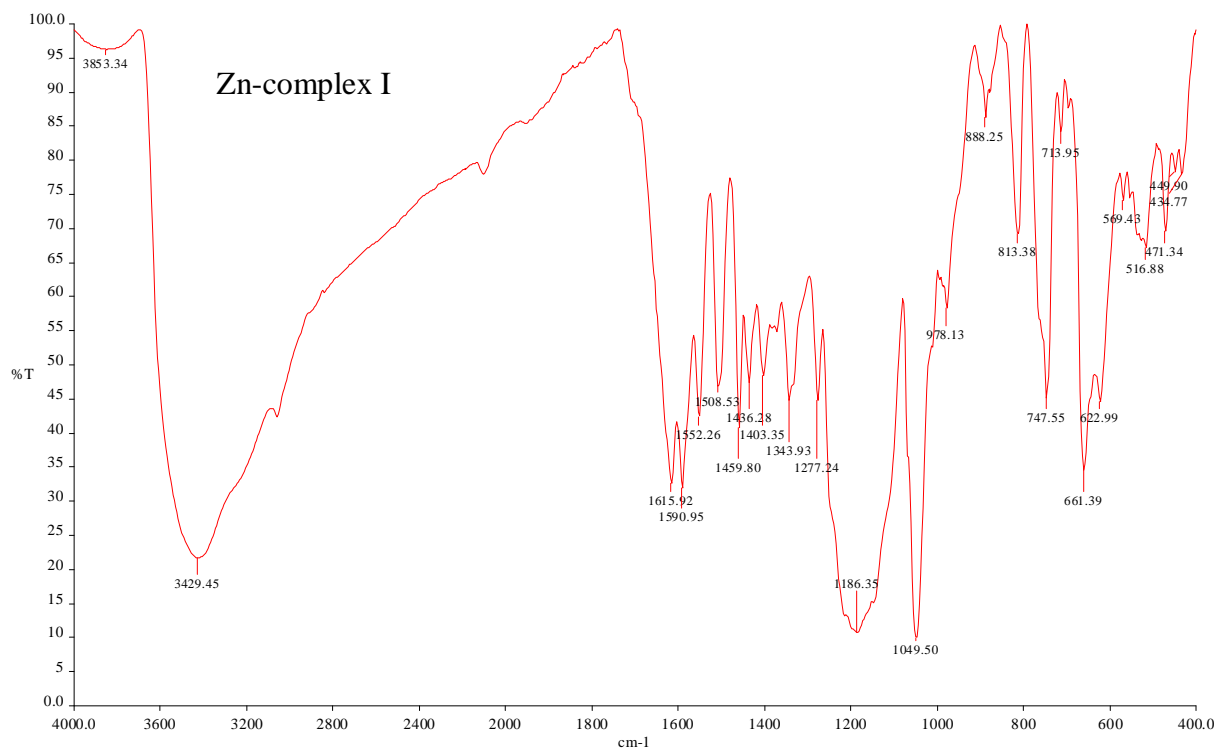
Σχήμα 3.13: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Fe I.3



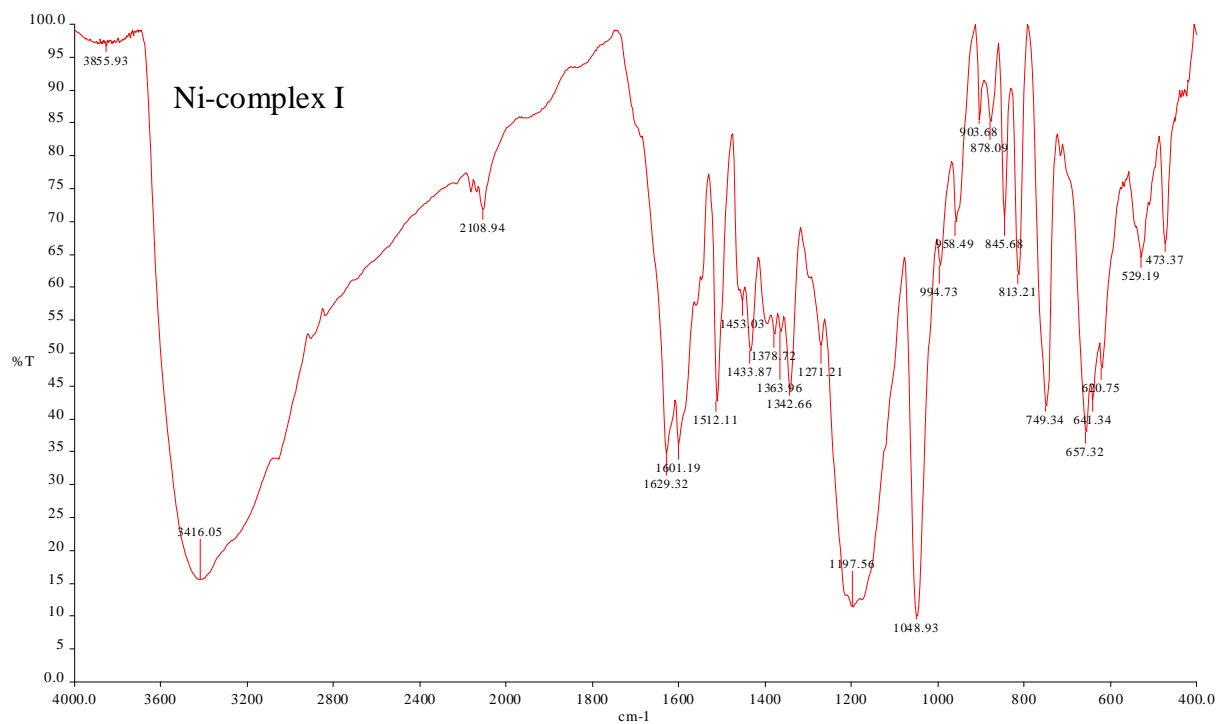
Σχήμα 3.14: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Cu I.4



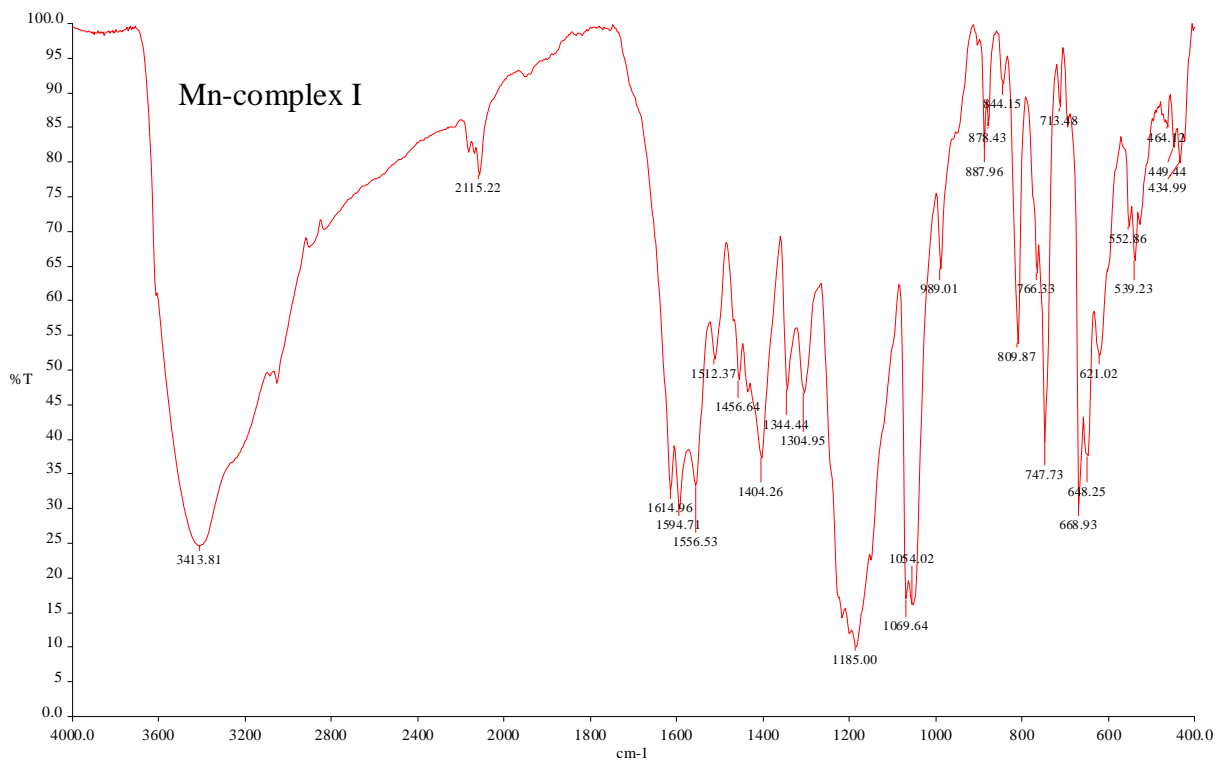
**Σχήμα 3.15:** Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Al I.5



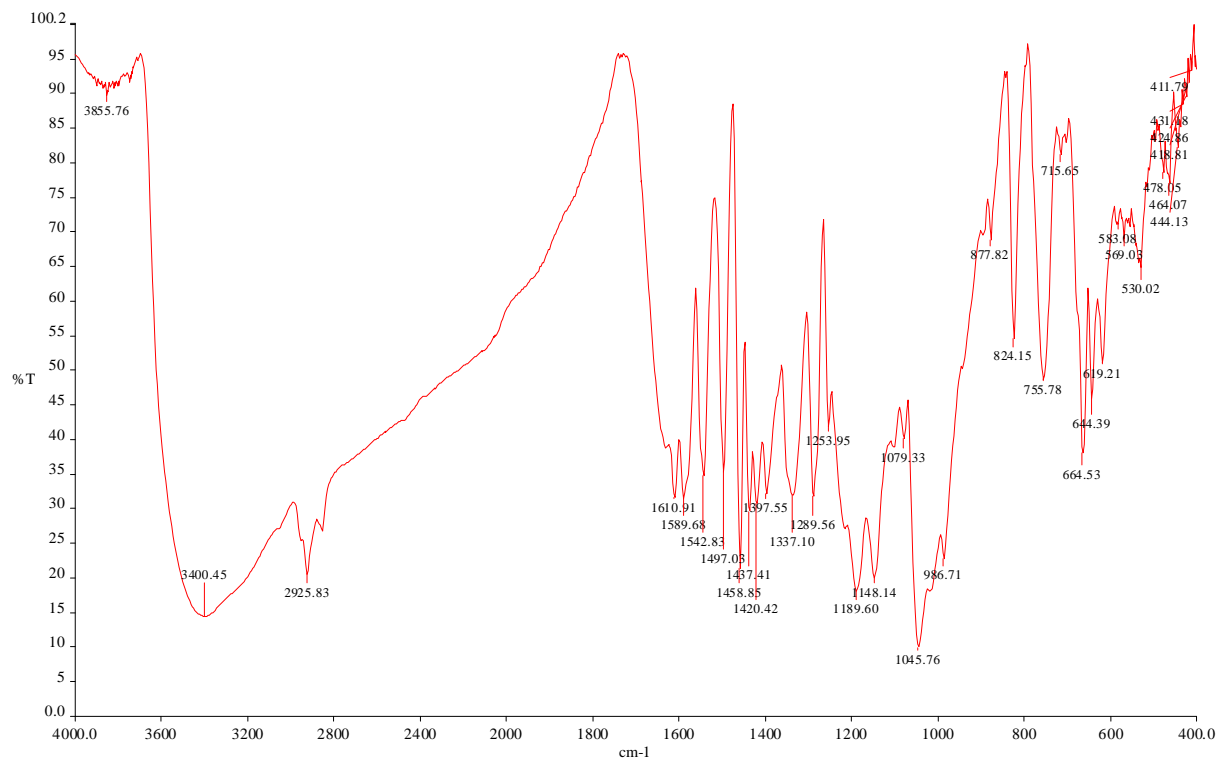
**Σχήμα 3.16:** Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Zn I.6



**Σχήμα 3.17:** Φάσμα FT-IR του συμπλόκου Ni I.7



**Σχήμα 3.18:** Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Mn I.8



Σχήμα 3.19: Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.

### 3.1.2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Στα σύμπλοκα I.(1-8) πραγματοποιείται η στοιχειακή ανάλυση με τη φασματοσκοπία XRF τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση. Η % ελάττωση ή απομάκρυνση της ποσότητας του κάθε στοιχείου μετά την υπερδιήθηση υπολογίζεται, αφού ληφθεί υπόψη η διαφορά ισχύος του χρώματος πριν και μετά την υπερδιήθηση. Στον παρακάτω πίνακα 3.11 δίνονται τα % ποσοστά των Na, S, Cl και μετάλλου (M) και η % ελάττωσή τους μετά τη διαδικασία της υπερδιήθησης. Στον πίνακα 3.12 δίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά για το εμπορικό χρώμα Neutrilan Navy MBR.

**Πίνακας 3.11:** Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M των συμπλόκων-αζωχρωμάτων I.(1-8) και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	Na%	R <sub>Na%</sub>	S%	R <sub>S%</sub>	Cl%	R <sub>Cl%</sub>	M%	R <sub>M%</sub>
Αζώχρωμα I	1.610	-	5.660	-	1.225	-	-	-
I.1	3.310	48.16	3.881	47.10	1.410	67.59	4.909	39.11
UF I.1	1.716		2.053		0.457		2.989	
I.2	3.430	26.06	3.825	17.99	1.265	35.49	3.672	8.52
UF I.2	2.536		3.137		0.816		3.359	
I.3	3.970	34.01	5.566	43.44	1.322	49.92	5.260	16.67
UF I.3	2.620		3.148		0.662		4.383	
I.4	2.880	8.30	5.418	18.70	3.273	35.41	4.864	3.15
UF I.4	2.641		4.405		2.114		4.711	
I.5	0.310	9.03	7.984	54.38	0.759	43.74	2.552	9.87
UF I.5	0.282		3.642		0.427		2.300	
I.6	5.720	1.21	5.127	1.09	3.044	44.15	4.045	2.10
UF I.6	5.651		5.071		1.700		3.960	
I.7	4.31	-	7.363	-	1.794	-	3.758	-
I.8	2.23	-	4.386	-	1.377	-	4.674	-

**Πίνακας 3.12:** Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	Na%	R <sub>Na%</sub>	S%	R <sub>S%</sub>	Cl%	R <sub>Cl%</sub>	Cr%	R <sub>Cr%</sub>
MBR	4.730	74.76	3.061	62.79	3.463	96.10	2.434	32.00
UF MBR	1.194		1.139		0.135		1.655	

Από τους πίνακες 3.11 και 3.12 προκύπτουν τα εξής:

- Σημαντικά ποσοστά ελάττωσης της περιεκτικότητας των χρωμάτων στα ανόργανα Na, S, Cl. Αυτό αποδεικνύει την καταλληλότητα της μεμβράνης PCI ES404, η οποία επιλέχθηκε μετά από επανειλημμένες δοκιμές.
- Τα ποσοστά % ελάττωσης των Na, S, με την υπερδιήθηση του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR (περίπου 75% και 63% αντιστοίχως), πολύ μεγαλύτερα των αντίστοιχων του παρασκευασθέντος συμπλόκου με Cr, καθώς και η σχεδόν ποσοτική (96%) απομάκρυνση του Cl, αποδίδονται στην παρουσία ανόργανων πρόσθετων, ηλεκτρολυτών, διασπαρτικών μέσων στο εμπορικό χρώμα (γνωστά ως “cutting agents”). Αυτά τα πρόσθετα δεν υπάρχουν στο σύμπλοκο I.1.
- Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ως μεθόδου καθαρισμού των συμπλόκων χρωμάτων και αύξησης της χρωστικής ισχύος τους.
- Η % μείωση του ποσοστού του περιεχομένου μετάλλου οφείλεται στην απομάκρυνση της περίσσειας των αλάτων του μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπλόκων, δηλαδή την απομάκρυνση του ελεύθερου μετάλλου. Το αξιοσημείωτο ποσοστό ελάττωσης κυρίως του περιεχομένου Cr (~40%) αλλά και του Fe (~17%) δείχνει την καταλληλότητα της μεθόδου προς επίτευξη του στόχου της βιομηχανίας, που αποτέλεσε το έναυσμα για το θέμα αυτής της εργασίας: Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων αντοχής και των βαφικών ιδιοτήτων των συμπλόκων χρωμάτων με Cr η έρευνα στρέφεται προς την κατεύθυνση της ελάττωσης του περιεχομένου Cr ή της αντικατάστασής του με άλλο μέταλλο π.χ. Fe, χωρίς απομείωση κατά το δυνατόν των εξαιρετικών ιδιοτήτων του χρώματος.

### 3.1.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ποσότητας του μετάλλου που βρίσκεται στο διήθημα μετά το πέρας της υπερδιήθησης κάθε αζωχρώματος συμπλόκου (ελεύθερου μετάλλου που δεν συμπλοκοποιήθηκε με το αζώχρωμα) έγινε με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Στον πίνακα 3.13 που ακολουθεί, δίνονται οι ποσότητες ελεύθερου μετάλλου που προσδιορίστηκαν στο διήθημα.

**Πίνακας 3.13:** Ποσότητα του ελεύθερου μετάλλου(M) των αζωχρωμάτων-συμπλόκων I.(1-6)

Χρώμα	Ελεύθερο M (mg/kg χρώματος)
I.1	15900.00
I.2	5226.67
I.3	346.67
I.4	760.00
I.5	186.67
I.6	5800.00

Στο πίνακα 3.13 φαίνεται η σημαντική ποσότητα ελεύθερου χρωμίου που απομακρύνθηκε με την υπερδιήθηση. Ακολουθεί το κοβάλτιο. Τα σύμπλοκα με Co είναι χρώματα σημαντικά ανάλογα με τα σύμπλοκα του Cr. Τέλος και από το σύμπλοκο ψευδαργύρου απομακρύνεται με τη χρησιμοποιηθείσα μεμβράνη ικανοποιητική ποσότητα Zn, μέταλλου παραπλήσιας ατομικής ακτίνας με το Cr.

### 3.1.4. Χρωματομετρία

Στον παρακάτω πίνακα 4.14 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$  των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων με τα αζωχρώματα-σύμπλοκα με μέταλλα I.(1-8) και οι τιμές K/S στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης  $\lambda_{max}$ . Οι ίδιες τιμές δίνονται και για το αζώχρωμα I.

**Πίνακας 3.14:** Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των αζωχρωμάτων-συμπλόκων I.(1-8) και του αζωχρώματος I.

Χρώμα	Υφασμα	K/S	$\lambda_{max}$ (nm)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
I	Πολυαμίδιο	6.26	540	40.17	28.92	-3.83	29.17	352.45
	Μαλλί	13.41	540	28.31	22.40	-3.05	22.61	352.24
I.1	Πολυαμίδιο	19.73	580	22.43	1.08	-15.60	15.64	273.97
	Μαλλί	26.68	580	16.13	0.79	-7.68	7.72	275.87
UF I.1	Πολυαμίδιο	22.82	580	20.08	0.98	-14.48	14.52	273.88
	Μαλλί	28.95	580	14.50	0.72	-4.62	4.67	278.84
I.2	Πολυαμίδιο	4.52	580	41.29	11.76	-9.95	15.40	319.77
	Μαλλί	7.79	580	32.19	8.51	-5.32	10.04	328.01
UF I.2	Πολυαμίδιο	5.82	580	38.06	12.09	-10.55	16.05	318.90
	Μαλλί	11.71	580	26.75	8.22	-4.82	9.53	329.60
I.3	Πολυαμίδιο	4.78	520	41.62	16.66	6.50	17.88	21.30
	Μαλλί	10.15	500	31.62	13.88	8.37	16.21	31.09
UF I.3	Πολυαμίδιο	6.31	520	37.53	16.76	3.42	17.10	11.52
	Μαλλί	12.42	500	28.82	14.42	7.52	16.26	27.55
I.4	Πολυαμίδιο	8.56	560	36.31	22.29	-25.40	33.79	311.26
	Μαλλί	15.89	560	26.24	18.44	-17.66	25.53	316.23
UF I.4	Πολυαμίδιο	13.44	560	28.69	14.12	-17.11	22.18	309.53
	Μαλλί	20.29	560	21.37	11.31	-10.28	15.28	317.74
I.5	Πολυαμίδιο	20.91	560	21.14	17.21	-17.01	24.20	315.33
	Μαλλί	26.94	560	17.74	16.42	-10.33	19.40	327.84
UF I.5	Πολυαμίδιο	25.51	540	18.26	15.35	-12.26	19.65	321.38
	Μαλλί	28.25	540/560	15.51	9.37	-6.04	11.15	327.18
I.6	Πολυαμίδιο	20.17	520	23.72	26.68	-0.79	26.69	358.30
	Μαλλί	26.79	520	18.49	17.64	0.33	17.65	1.06
UF I.6	Πολυαμίδιο	22.78	520	23.70	23.70	-1.38	23.74	356.67
	Μαλλί	28.89	520	16.07	11.32	0.27	11.32	1.38
I.7	Πολυαμίδιο	10.67	560	33.41	28.55	-13.93	31.76	334.00
	Μαλλί	16.46	560	25.61	22.16	-9.18	23.98	337.50
I.8	Πολυαμίδιο	18.78	540	24.22	23.85	-3.24	24.07	352.26
	Μαλλί	25.65	520	17.18	10.53	-3.19	11.00	343.17



**Πίνακας 3.15:** Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR.

Χρώμα	Ύφασμα	K/S	$\lambda_{max}$ (nm)	L*	a*	b*	C*	h°
MBR	Πολυαμίδιο	19.34	580	22.79	1.12	-16.34	16.38	273.92
	Μαλλί	25.01	580	17.51	0.82	-9.94	9.98	274.73
UF MBR	Πολυαμίδιο	24.26	580	19.54	1.64	-14.97	15.06	276.24
	Μαλλί	30.26	580	13.84	0.60	-3.67	3.72	279.35

Με βάση τους πίνακες 3.14 και 3.15 μπορούμε να καταγράψουμε τα εξής όσον αφορά τη χρωματομετρία των αζωχρωμάτων συμπλόκων I.(1-8):

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S που είναι ανάλογη της χρωστικής ισχύος του χρώματος στο ύφασμα αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα μάλλινα υφάσματα από ό,τι στα πολυαμιδικά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός, ότι η πρωτεϊνική μάλλινη ίνα περιέχει πολλές κατιονικές (πρωτονιωμένες) αμινοομάδες σε σχέση με την πολυαμιδική, οι οποίες δεσμεύουν με μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων (ετεροπολικές έλξεις) τις δύο ανιονικές σουλφοομάδες του χρώματος. Για τον ίδιο λόγο οι τιμές K/S των συμπλόκων χρωμάτων είναι κατά κανόνα μεγαλύτερες από τις τιμές K/S του αζωχρώματος I (μία σουλφοομάδα). Επιπλέον και η πιθανή συναρμογή του μετάλλου με την ίνα συνεισφέρει στην αύξηση της τιμής K/S των συμπλόκων σε σχέση με το αζώχρωμα I (και τη συνακόλουθη ελάττωση της τιμής L)
- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή L ελαττώνεται μετά την υπερδιήθηση όπως αναμενόταν, αφού αυξάνεται η χρωστική ισχύς του χρώματος.
- Για τον ίδιο λόγο οι τιμές L είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα πολυαμιδικά υφάσματα συγκρινόμενες με τα μάλλινα. Την τιμή L του αζωχρώματος I την ξεπερνούν μόνο τα αζωχρώματα σύμπλοκα με Fe και Co.
- Οι τιμές των a, b και C συμφωνούν με τα υπόλοιπα χρωματομετρικά αποτελέσματα αλλά και με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων.
- Με βάση τις τιμές h°, το σύμπλοκο με Cr βρίσκεται στην περιοχή του μπλε, τα σύμπλοκα με Co, Cu και Al στην περιοχή του μπλε-μωβ και τα σύμπλοκα με Mn, Fe, Zn, Ni καθώς και το μη συμπλοκοποιημένο αζώχρωμα στην περιοχή του κόκκινου.

### 3.1.5. Δοκιμασίες Αντοχής

**Πίνακας 3.16:** Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα σύμπλοκα αζωχρώματα I.(1-8) και το αζώχρωμα I.

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως	Αντοχή στην τριβή	
		*CC	*CS		Ξηρή	Υγρή
I	Πολυαμίδιο	4/5	pa=4/5,c=4	1	4/5-5	4/5
	Μαλλί	3/4	pa=4/5,c=4	2-3	4/5-5	4/5
I.1	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	4	4
UF I.1	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	3/4	3/4
I.2	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	4-5	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	4-5	4/5-5	4/5
UF I.2	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	4-5	4/5	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	5	4/5	4/5
I.3	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	3-4	3/4	4
	Μαλλί	5	5 όλα	3-4	4	4/5
UF I.3	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	3-4	4	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	4	2/3	3/4
I.4	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	3	4/5-5	4/5
UF I.4	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4,w=4/5	2	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	3-4	4/5	4/5
I.5	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4	3-4	3/4	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=4	5	2/3	3
UF I.5	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4	3-4	4	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=4	>7	2/3	3
I.6	Πολυαμίδιο	4/5	pa=4/5,c=3	3	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	3/4	pa=4/5,c=3	3	4/5	4/5
UF I.6	Πολυαμίδιο	4/5	pa=4/5,c=3	2-3	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	4/5	pa=4/5,c=3	3	4/5	4/5
I.7	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4/5,w=4	3-4	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	5	4/5-5	4/5
I.8	Πολυαμίδιο	4	pa=4/5,c=3,w=4/5	3	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	4	pa=4/5,c=2,w=4/5	1	4/5	4/5-5

\*CC=Color Change, \*CS=Color Staining

**Πίνακας 3.17:** Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με το εμπορικό χρώμα Neutrilan Navy MBR

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως	Αντοχή στην τριβή	
		*CC	*CS		Ξηρή	Υγρή
MBR	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	4/5	4
UF-MBR	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	4/5	4

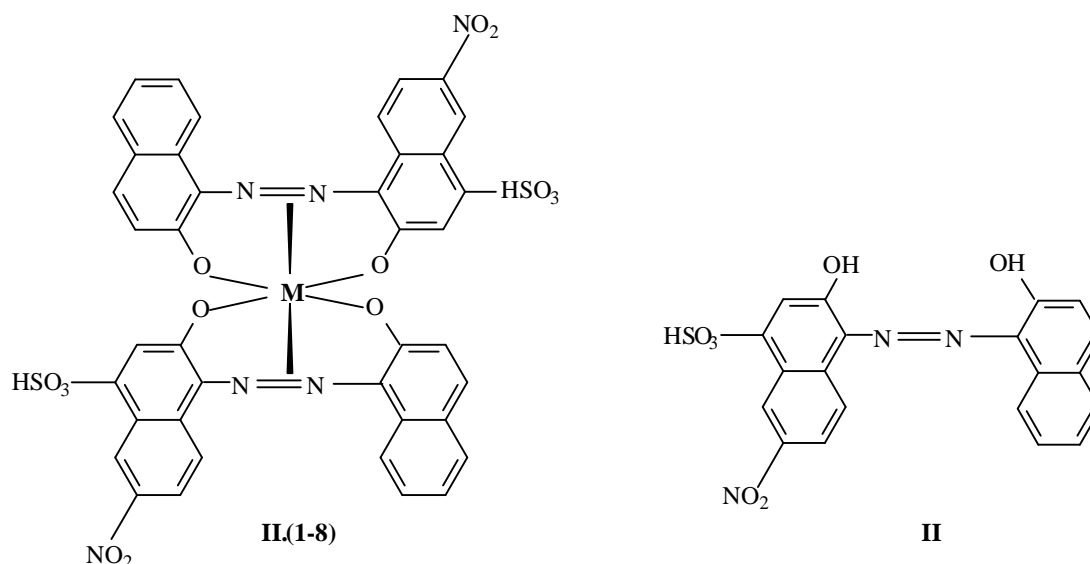
\*CC=Color Change, \*CS=Color Staining

Στους παραπάνω πίνακες 3.16 και 3.17 δίνονται τα αποτελέσματα των αξιολογήσεων των δειγμάτων στις δοκιμασίες αντοχής στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή (ξηρή και υγρή) που υποβλήθηκαν. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους παραπάνω πίνακες είναι:

- Τα σύμπλοκα αζωχρώματα παρουσιάζουν κατά κανόνα υψηλότερη αντοχή στο φως από το αζώχρωμα I, του οποίου η αντοχή στο φως εμφανίζεται χαμηλή: πολυαμιδικό και μάλλινο δείγμα βαμμένα με το χρώμα I εμφανίζουν αντοχή 1 και 2-3 της κλίμακας 1-8 αντιστοίχως.
- Ιδιαίτερα το σύμπλοκο Cr εμφανίζει άριστη αντοχή στο φως (τιμή >7), εφαρμοζόμενο σε μάλλινο ή πολυαμιδικό ύφασμα.
- Τα σύμπλοκα Co, Fe παρουσιάζουν μέση αντοχή στο φως: 4-5 και 3-4 αντιστοίχως, που βελτιώνεται ελαφρώς μετά την υπερδιήθηση, ιδιαίτερα όταν εφαρμοστούν σε μάλλινο ύφασμα. Οι υψηλότερες τιμές αντοχής στο φως των μάλλινων υφασμάτων σε σχέση με τα πολυαμιδικά αποδίδονται στην υψηλότερη χρωστική ισχύ του χρώματος (μεγαλύτερο K/S) των μάλλινων υφασμάτων από τα πολυαμιδικά για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο κεφ. 3.1.4. **Χρωματομετρία.**
- Η αντοχή στο πλύσιμο εμφανίζεται άριστη (5) για τα σύμπλοκα Cr, Co, Fe και Cu, όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) και το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS=Color Staining). Τα υπόλοιπα σύμπλοκα παρουσιάζουν μέτρια έως καλή αντοχή στο πλύσιμο (CC και CS) εκτός του συμπλόκου του Mn, του οποίου η αντοχή εμφανίζεται χαμηλή. Αντιθέτως η αντοχή στο πλύσιμο του αζωχρώματος I είναι μέτρια (4/5 και 3/4).
- Οι εξαιρετικές ιδιότητες αντοχής, αλλά και η χρωστική ισχύς του συμπλόκου Cr είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τις τιμές αντοχών και χρωστικής ισχύος του εμπορικού χρώματος Neutrilan Navy MBR, εξηγούν τη δυσκολία αντικατάστασης στη βιομηχανία των χρωμάτων συμπλόκων με χρώμιο και δικαιολογούν την έρευνα, που γίνεται προς την κατεύθυνση αυτή.
- Τέλος η αντοχή στην τριβή όλων των συμπλόκων I.(1-8), αλλά και του αζωχρώματος I εμφανίζεται πολύ καλή έως άριστη (4/5-5) εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων (κυρίως μάλλινα δείγματα), όπου αυτή εμφανίζεται χαμηλή έως μέση (2/3-4).

### 3.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ II.(1-8)

Στην ομάδα αυτή ανήκει το εμπορικό χρώμα Neutrilan Black MR (Acid Black 194), 1:2 σύμπλοκο με Cr του αζωχρώματος II. Κατ' αναλογία με το Acid Blue 193 (Neutrilan Navy MBR), το Neutrilan Black MR χρησιμοποιείται ως μάρτυρας για την ομάδα αυτή και τα αποτελέσματά του δίνονται προς σύγκριση.



**Σχήμα 3.20:** Δομές των συμπλόκων χρωμάτων II.(1-8) και του αζωχρώματος II.

Ακολουθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της σύνθεσης των χρωμάτων II και II.(1-8), της διαδικασίας υπερδιήθησης, της βαφής μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος, καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρώματος και αντοχών που πραγματοποιήθηκαν στα βαμμένα με αυτά υφάσματα τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση.

Υπερδιήθηση, βαφή και πειραματικές μετρήσεις έγιναν και στο εμπορικό αζώχρωμα-σύμπλοκο με Cr, στο Acid Black 194. Επίσης έγιναν μετρήσεις και στο εμπορικό χρώμα Neutrilan Black MRX. Αυτό είναι το Neutrilan Black MR (Acid Black 194) μετά την υπερδιήθηση.

### 3.2.1. Σύνθεση—Χαρακτηρισμός των Συμπλόκων Χρωμάτων II.(1-8) και του Αζωχρώματος II

Το αζώχρωμα II χαρακτηρίζεται φασματοσκοπικά (μετά από ανακρυστάλλωση μικρής ποσότητας από μίγμα ακετόνης-νερού). Στον πίνακα 3.18 δίνονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζωχρώματος II.

**Πίνακας 3.18:** Φασματοσκοπικά δεδομένα <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, FT-IR και το σημείο τήξεως του αζωχρώματος II.

Σ.τ. (°C)	UV-Vis	FT-IR	<sup>1</sup> H-NMR
>350	Απορ=0.702 λ <sub>max</sub> =530.5	Naphthalene:1502 cm <sup>-1</sup> -N=N- :1547 cm <sup>-1</sup> OH:3380 cm <sup>-1</sup>	SO <sub>3</sub> H,C-OH(αρωματικά):9.82ppm C-H(ναφθαλενικά):7.32-8.93ppm

Στον πίνακα 3.19 δίνονται για κάθε αζώχρωμα-σύμπλοκο το Μοριακό βάρος του συμπλόκου, το άλας που χρησιμοποιείται στη σύνθεση, το βάρος του συμπλόκου/mol διαζωξέος που συντίθεται και η θεωρητική απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης που προκύπτει μετά την απομάκρυνση πτητικών προσμίξεων.

Το βάρος του συμπλόκου είναι αυτό που προκύπτει μετά από την ξήρανση του προϊόντος σύνθεσης. Η ξήρανση γίνεται στους ~100 °C για ~24 ώρες και λαμβάνεται σε στερεή μορφή το αζώχρωμα-σύμπλοκο.

**Πίνακας 3.19:** Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις για τις συνθέσεις των αζωχρωμάτων συμπλόκων II.

<b>ΑΖΩΧΡΩΜΑ ΣΥΜΠΛΟΚΟ</b>	<b>MB</b>	<b>ΑΛΑΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ</b>	<b>ΒΑΡΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ (gr)/mol ΔΙΑΖΩΟΞΕΟΣ</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (%)</b>
$C_{40}H_{22}CrN_6O_{14}S_2$	926.0	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	55.00	59.40
$C_{40}H_{22}CoN_6O_{14}S_2$	933.0	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	61.16	65.55
$C_{40}H_{22}FeN_6O_{14}S_2$	930.0	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	63.00	67.74
$C_{40}H_{22}CuN_6O_{14}S_2$	937.5	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	54.47	58.09
$C_{40}H_{22}AlN_6O_{14}S_2$	901.0	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	64.50	71.59
$C_{40}H_{22}ZnN_6O_{14}S_2$	939.4	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	57.82	61.55
$C_{40}H_{22}NiN_6O_{14}S_2$	932.7	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	58.22	62.42
$C_{40}H_{22}MnN_6O_{14}S_2$	929.0	$MnSO_4 \cdot H_2O$	54.89	59.09

Από τον πίνακα 3.19 προκύπτει ότι όλες οι αντιδράσεις έχουν ικανοποιητική απόδοση με καλύτερη αυτή της αντίδρασης συμπλοκοποίησης με Al.

Στα σύμπλοκα αζωχρώματα II.(1-7) γίνεται ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ, προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα και η χρωστική ισχύς τους. Στον πίνακα 3.20 παρατίθενται οι συνθήκες λειτουργίας της διάταξης της υπερδιήθησης, δηλαδή η διάρκεια, η θερμοκρασία, ο όγκος νερού που προστίθεται, η παροχή του διηθήματος και η ποσότητα υπερσυμπυκνωμένου χρώματος που λαμβάνεται (συμπύκνωμα) μετά την ξήρασή του. Επίσης δίνονται και οι αρχικές ποσότητες και συγκεντρώσεις των προς διήθηση χρωμάτων. Η ξήρανση του συμπυκνώματος γίνεται στους  $\sim 100^\circ C$  για  $\sim 24$  ώρες. Στον πίνακα 3.21 δίνονται οι συνθήκες υπερδιήθησης για τα εμπορικά χρώματα Neutrilan Black MR και MRX.

**Πίνακας 3.20:** Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των συμπλόκων Π.(1-7)

Χρώμα	Συγκέντρωση (% w/v)	Αρχικός όγκος (lt)	Διάρκεια (h)	Θερμοκρ. (°C)	Όγκος προσθ. (lt)	Παροχή (lt/h/m <sup>2</sup> )
Π.1	1.5	1.5	~2.5	38-50	3.0	37-54
Π.2	1.5	3.0	~8	36-53	6.0	19-37
Π.3	1.5	1.5	~2	36-53	3.0	37-63
Π.4	1.5	1.5	~2	36-49	3.0	33-58
Π.5	1.5	1.5	~3.5	35-48	3.0	27-47
Π.6	1.5	1.5	~3.5	36-44	3.0	28-32
Π.7	0.5	4.5	~4	32-45	1.5	17-31

**Πίνακας 3.21:** Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.

Χρώμα	Συγκέντρωση (% w/v)	Αρχικός όγκος (lt)	Διάρκεια (h)	Θερμοκρ. (°C)	Όγκος προσθ. (lt)	Παροχή (lt/h/m <sup>2</sup> )
MR	1.5	1.5	~1	30-37	3.0	145-186
MRX	1.5	1.5	~1	37-40	3.0	149-171

Στους παρακάτω πίνακες 3.22 και 3.23 δίνεται η τελική ποσότητα σε gr που πήραμε μετά το τέλος της υπερδιήθησης και μετά την ξήρανση του συμπυκνώματος, καθώς και η απόδοση της διαδικασίας της υπερδιήθησης. Η αρχική ποσότητα του αζωχρώματος συμπλόκου που χρησιμοποιείται είναι για όλα τα χρώματα 22.5gr.

**Πίνακας 3.22:** Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των συμπλόκων χρωμάτων Π.(1-7)

Χρώμα	Τελικό συμπύκνωμα (gr)	Απόδοση (%)
Π.1	14.56	64.71
Π.2	15.12	67.20
Π.3	15.82	70.31
Π.4	10.66	47.38
Π.5	16.70	74.22
Π.6	15.04	66.84
Π.7	16.58	73.69

**Πίνακας 3.23:** Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.

<b>Χρώμα</b>	<b>Τελικό συμπύκνωμα (gr)</b>	<b>Απόδοση (%)</b>
MR	14.78	65.69
MRX	14.34	63.73

Στον πίνακα 3.20 φαίνεται ότι δεν προστέθηκαν ίδιοι όγκοι νερού σε όλα τα αζωχρώματα σύμπλοκα II και δεν έχουν όλα τον ίδιο αρχικό όγκο. Αυτό γίνεται γιατί προέκυψαν διάφορες δυσκολίες κατά το πέρασμά τους από τη μεμβράνη και έτσι χρειάστηκαν αυτές οι διαφοροποιήσεις για να καταστεί δυνατή η διέλευσή τους από τη συσκευή υπερδιήθησης. Ο ίδιος πίνακας δείχνει επίσης ότι υπάρχει αναλογική σχέση μεταξύ της παροχής και της χρονικής διάρκειας της υπερδιήθησης λαμβάνοντας βέβαια υπόψη και τους όγκους (αρχικούς και προσθήκης).

Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων αζωχρωμάτων II.(1-8) έγινε φασματοσκοπικά. Τα σύμπλοκα χρώματα II.(1-8) δεν δίνουν φάσμα  $^1\text{H NMR}$  λόγω των παραμαγνητικών τους ιδιοτήτων [15]. Όλα τα σύμπλοκα χρώματα παρουσιάζουν σημεία τήξεως  $>350^\circ\text{C}$ . Αυτά τα υψηλά σημεία σ.τ. συμφωνούν με το υψηλό σημείο τήξεως του εμπορικού χρώματος Neutrilan Black MR και μπορούν να αποδοθούν στην υψηλή συμμετρία του μορίου των 1:2 συμπλόκων με δύο σουλφονικές ομάδες.

Στον πίνακα 3.24 δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{\text{max}}$ ) και οι απορροφήσεις στο ορατό φάσμα των συμπλόκων χρωμάτων II.(1-8) πριν και μετά την υπερδιήθηση, που ακολούθησε για τον καθαρισμό τους. Δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος του υπερδιηθημένου χρώματος (UF) σε σχέση με το αρχικό, δείγμα του επιτυχούς καθαρισμού τους (απομάκρυνση περισσειας ελεύθερου μετάλλου, ανόργανων προσμίξεων) με την υπερδιήθηση.

Στον πίνακα 3.25 δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{\text{max}}$ ) και η απορρόφηση στο ορατό φάσμα των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX πριν και μετά την υπερδιήθηση. Δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος των υπερδιηθημένων χρωμάτων (UF MR και UF MRX) σε σχέση με τα αρχικά.



**Πίνακας 3.24:** Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων Π.(1-8) μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	$\lambda_{\max}$ (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος (%)
Π.1	570.5	0.543	35.91
UF Π.1	572.0	0.738	
Π.2	567.5	0.754	45.09
UF Π.2	568.0	1.094	
Π.3	483.5	0.525	56.19
UF Π.3	483.5	0.820	
Π.4	531.5	0.658	44.08
UF Π.4	529.5	0.948	
Π.5	560.0	0.309	113.27
UF Π.5	559.5	0.659	
Π.6	537.0	0.652	40.50
UF Π.6	537.0	0.916	
Π.7	528.0	0.828	35.02
UF Π.7	528.0	1.118	
Π.8	564.5	0.322	-

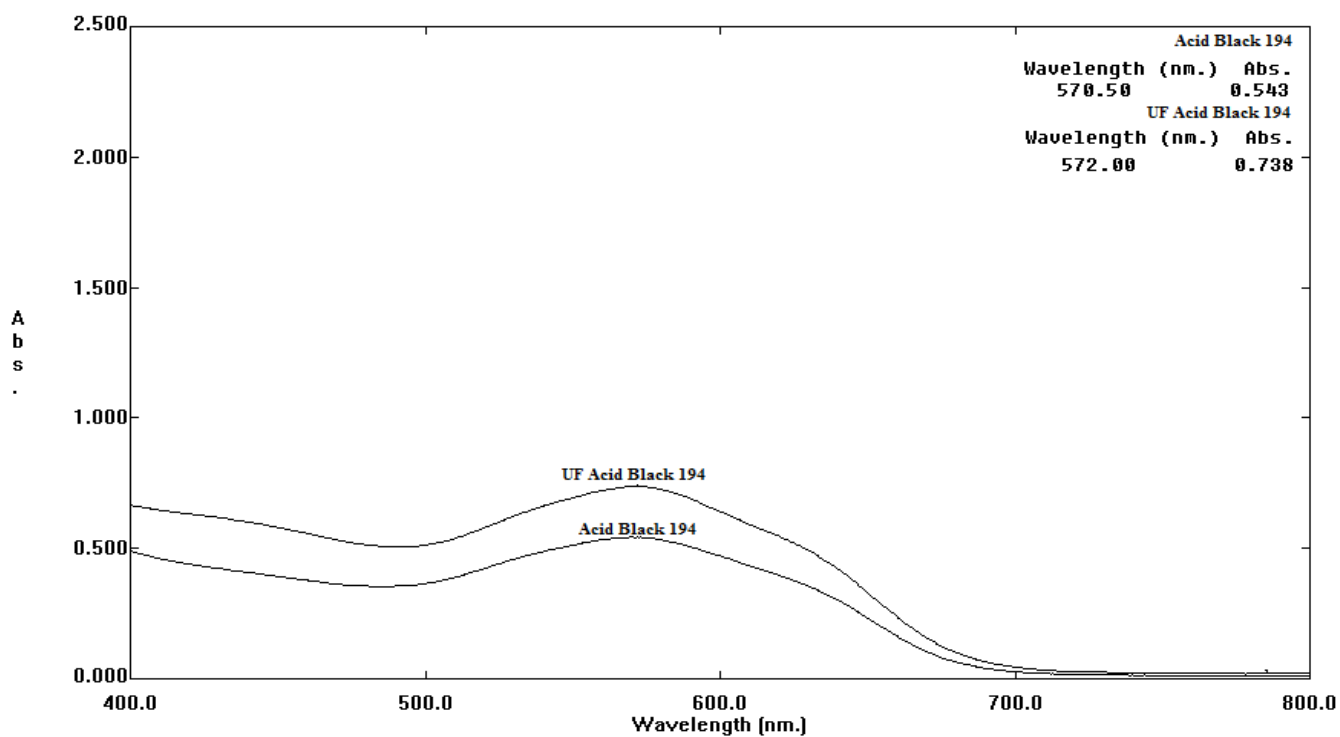
**Πίνακας 3.25:** Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	$\lambda_{\max}$ (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος (%)
MR	571.5	0.684	20.76
UF MR	572.0	0.826	
MRX	572.0	0.861	27.87
UF MRX	571.0	1.101	

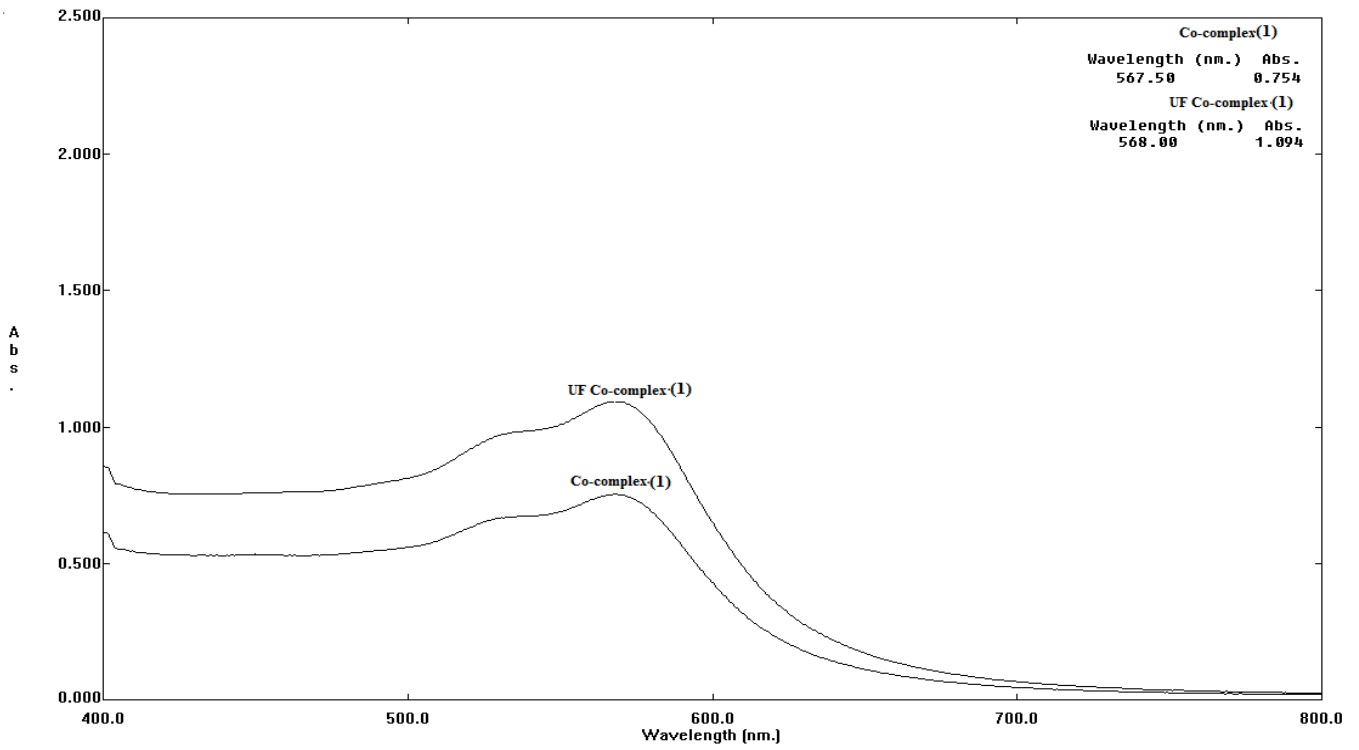
Από τους πίνακες 3.24 και 3.25 προκύπτει ότι όλα τα σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερη απορρόφηση στο  $\lambda_{\max}$  μετά την υπερδιήθηση, όπως αναμενόταν, αφού το υπερδιηθημένο χρώμα είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις και την περίσσεια μετάλλου μη-συμπλοκοποιημένου, η δε μετατόπιση του  $\lambda_{\max}$  του χρώματος μετά την

υπερδιήθηση είναι ασήμαντη, όπου εμφανίζεται. Όλα τα σύμπλοκα απορροφούν στην περιοχή 528-572nm με εξαίρεση το σύμπλοκο με Fe ( $\lambda_{max}=483.5$ ).

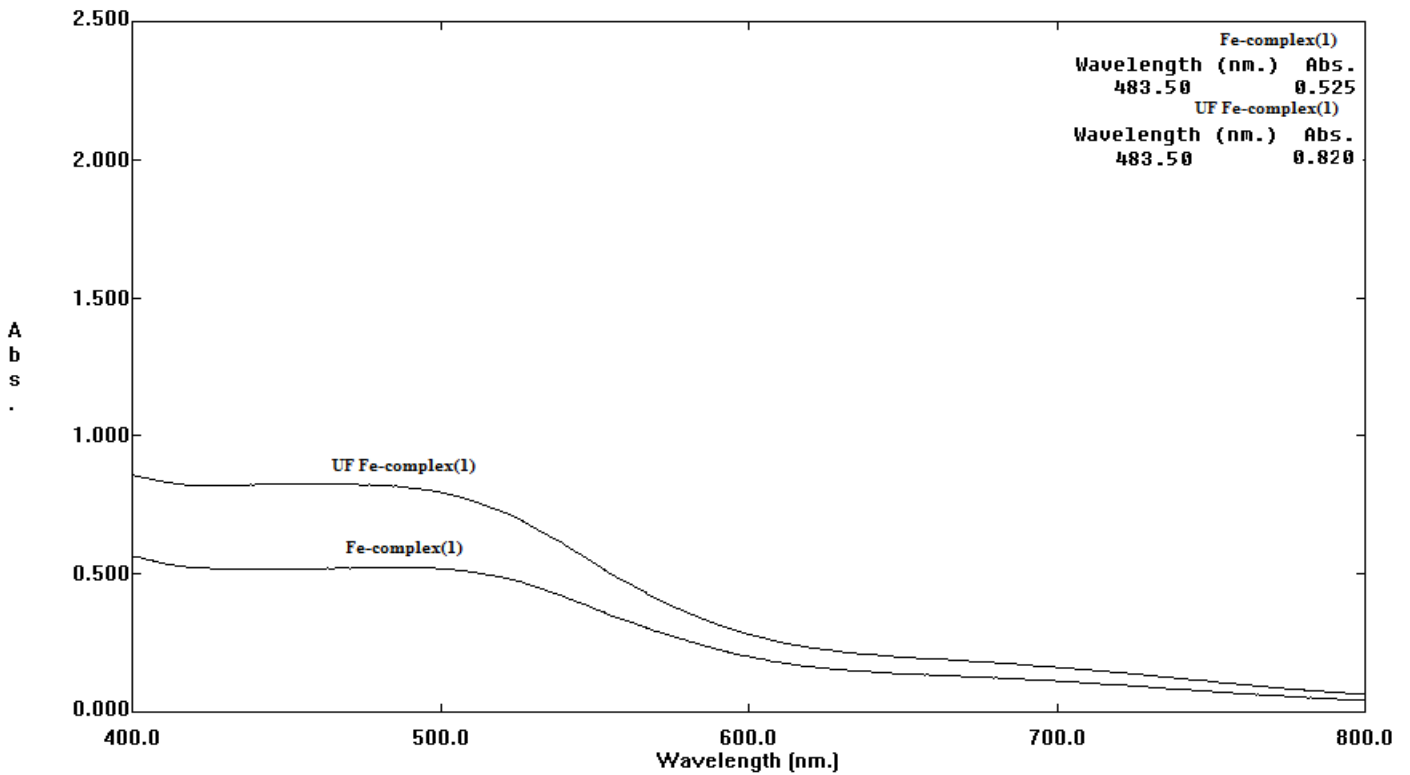
Στα σχήματα που ακολουθούν 3.21-3.30 που ακολουθούν δίνονται τα φάσματα ορατού των αζωχρωμάτων συμπλόκων Π.(1-8)



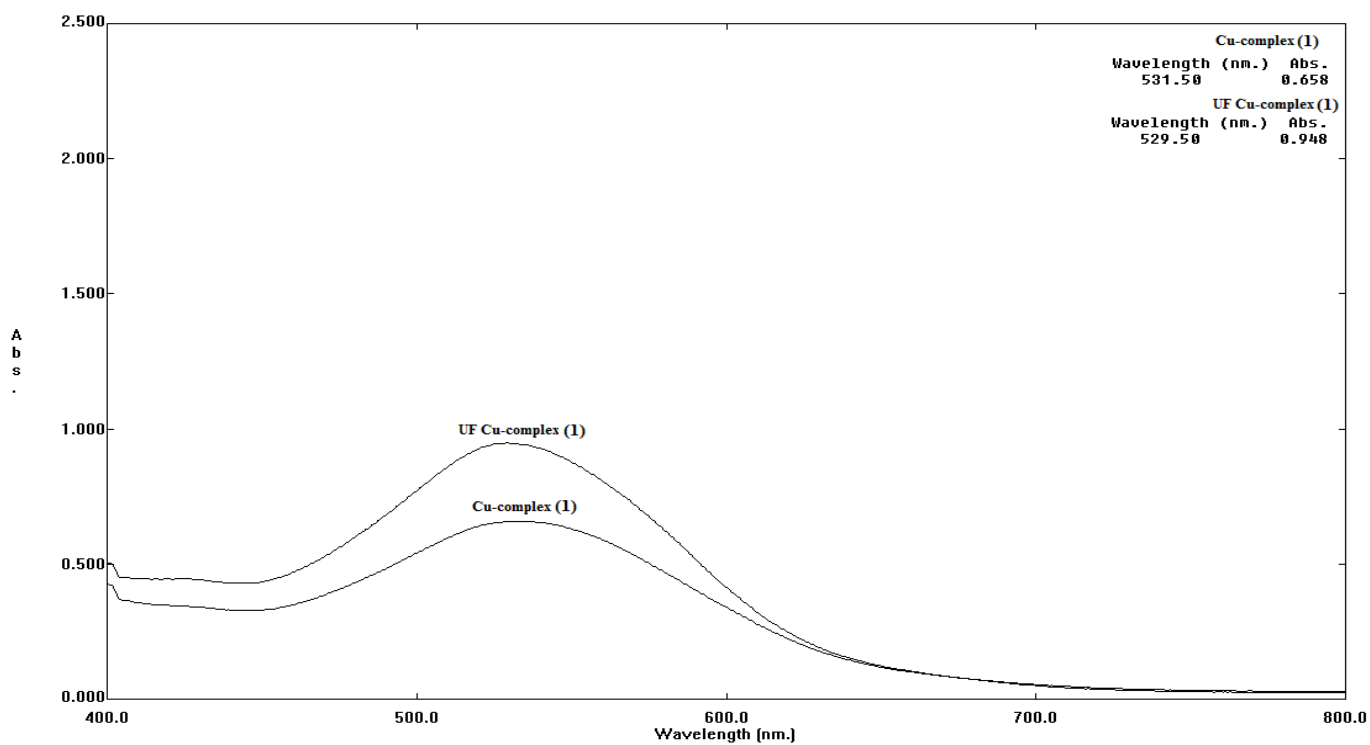
Σχήμα 3.21: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cr II.1 πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).



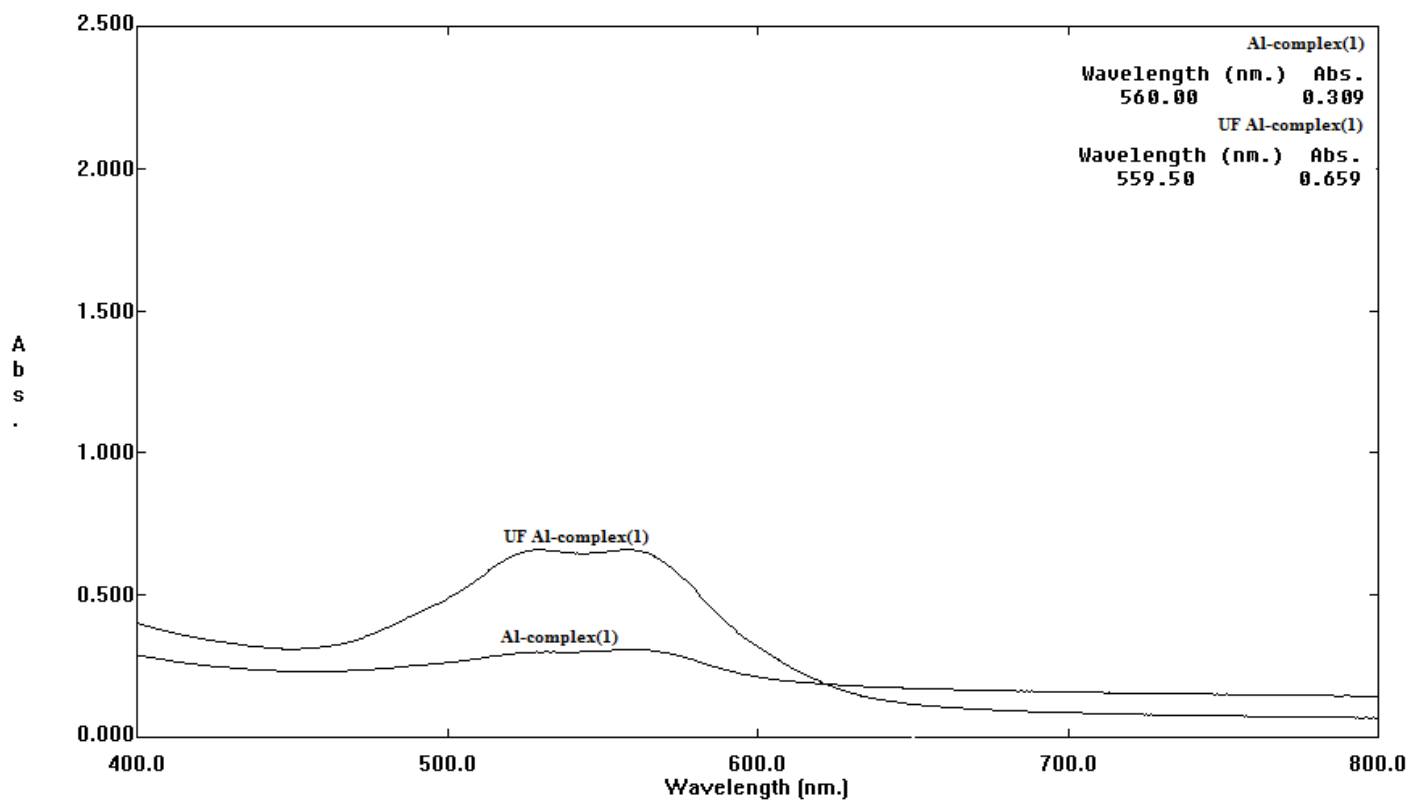
Σχήμα 3.22: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Co II.2 πριν και μετά την UF.



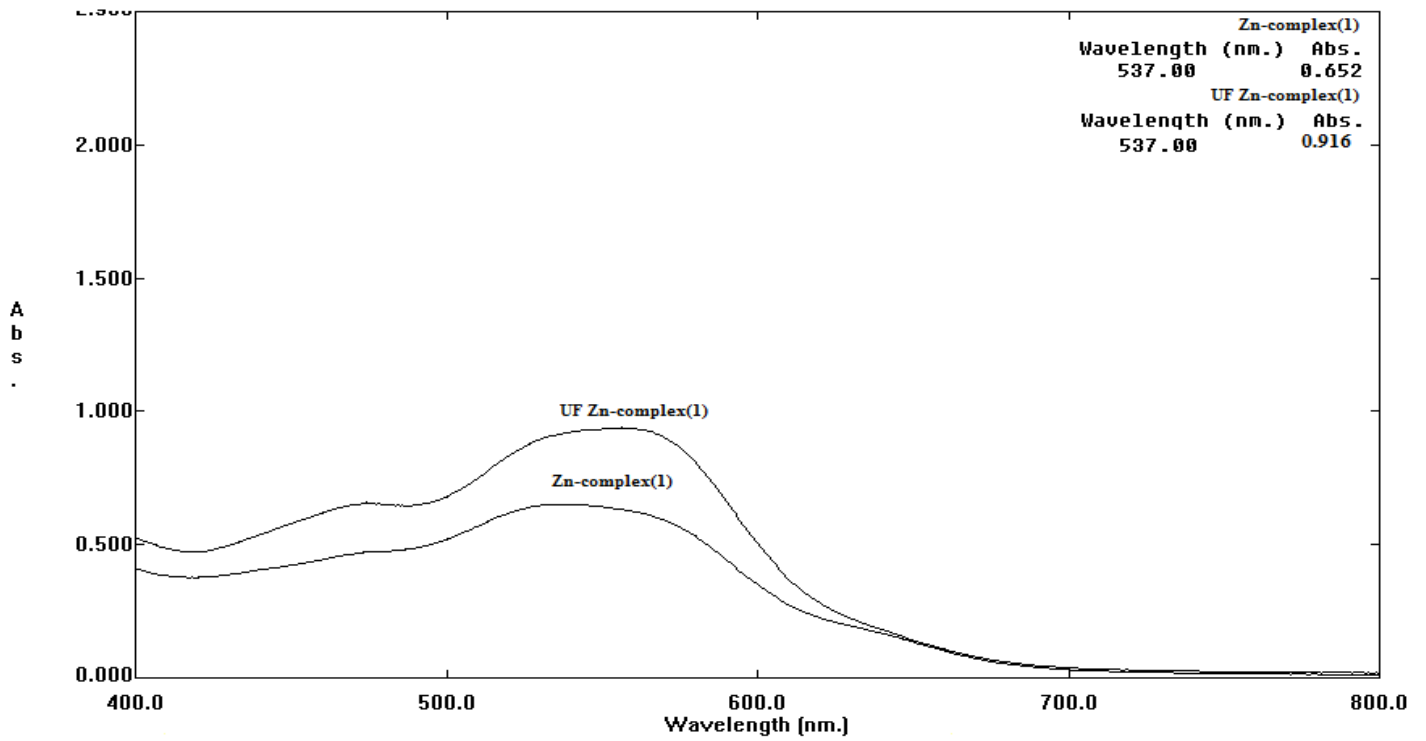
Σχήμα 3.23: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Fe II.3 πριν και μετά την UF.



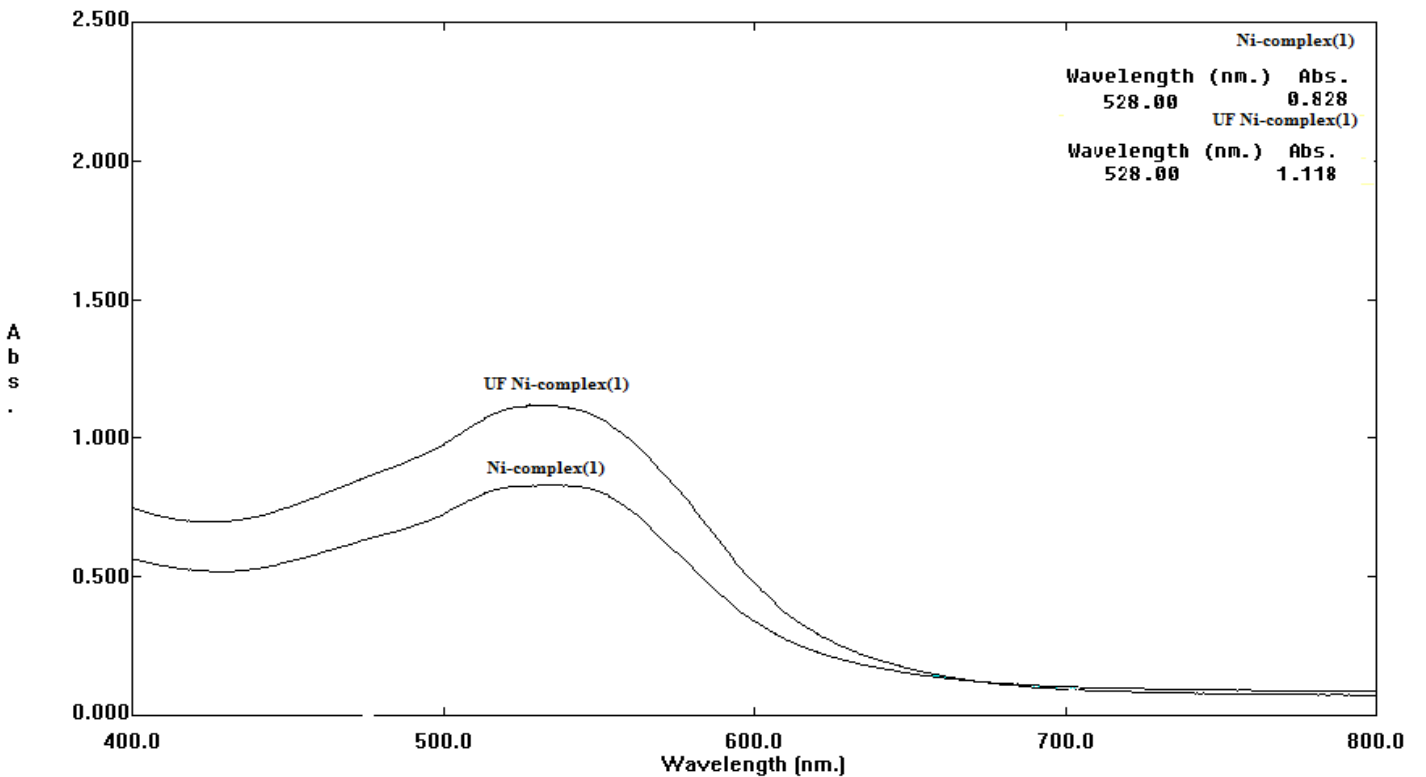
Σχήμα 3.24: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Cu II.4 πριν και μετά την UF.



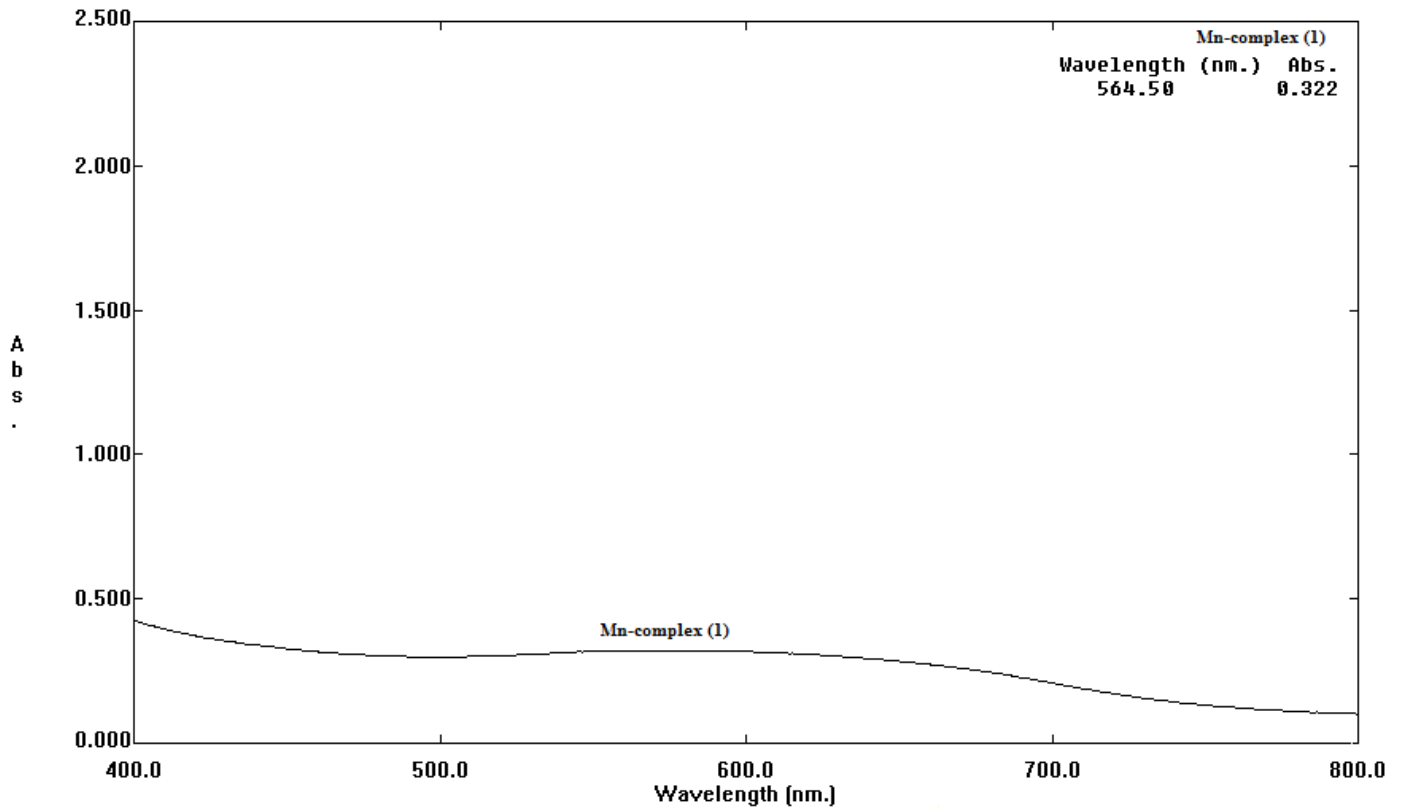
Σχήμα 3.25: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Al II.5 πριν και μετά την UF.



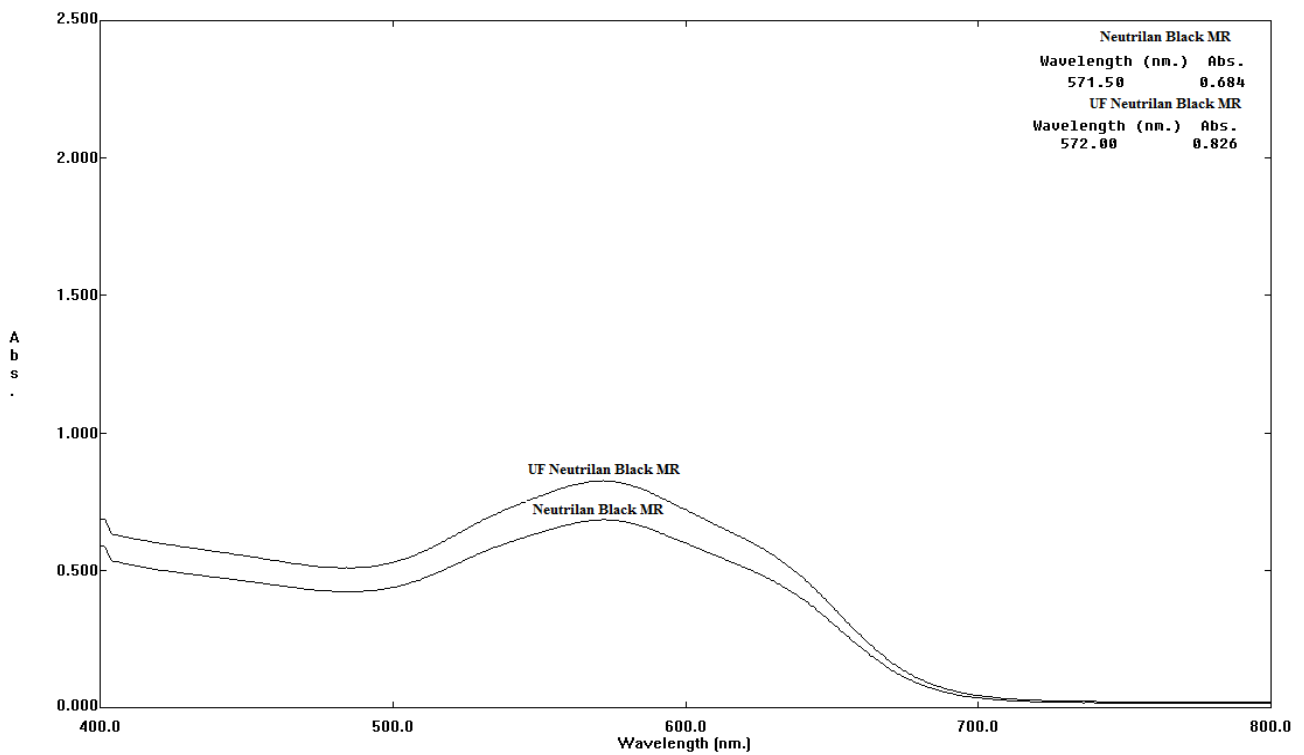
Σχήμα 3.26: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Zn II.6 πριν και μετά την UF.



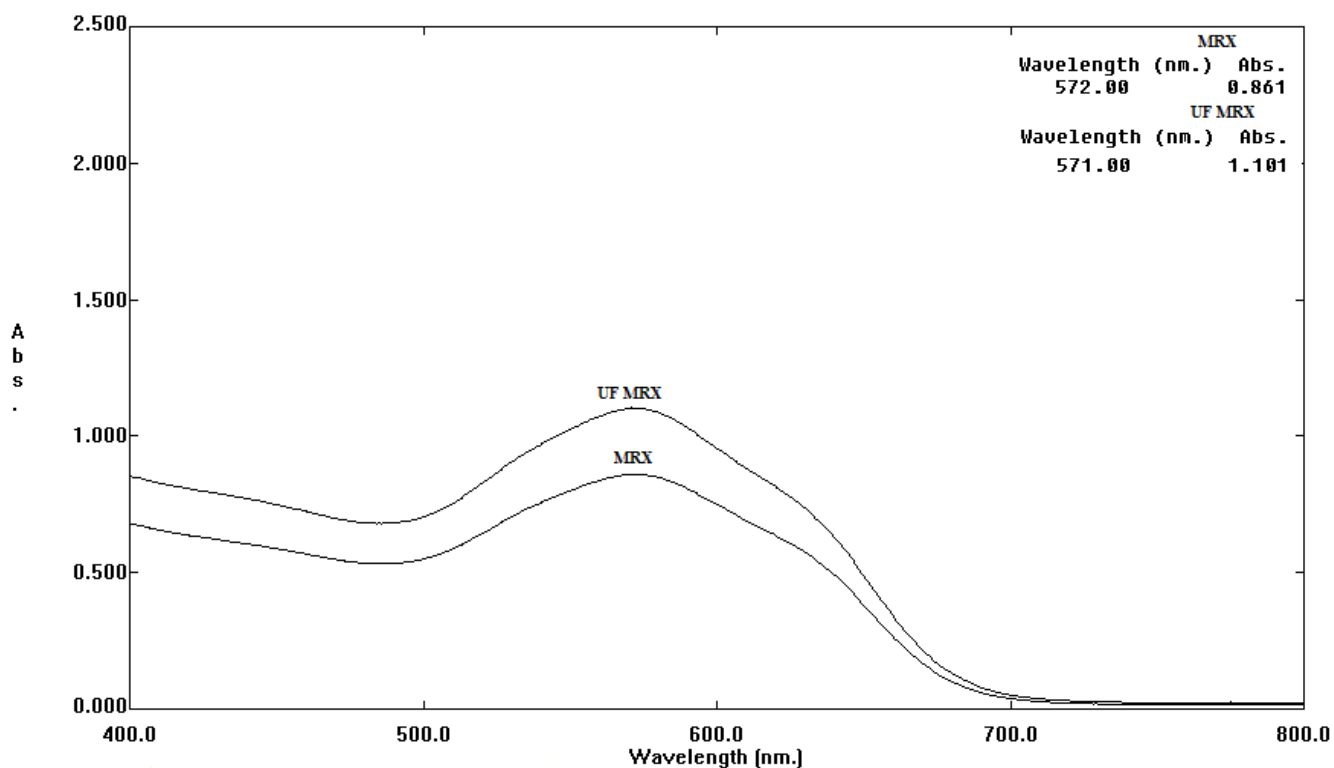
Σχήμα 3.27: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Ni II.7 πριν και μετά την UF.



Σχήμα 3.28: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου με Mn II.8



Σχήμα 3.29: Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Black MR πριν και μετά την UF.



**Σχήμα 3.30:** Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Neutrilan Black MRX πριν και μετά την UF .

Στον πίνακα 3.26 δίνονται οι δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων χρωμάτων μετά την υπερδιήθηση. Για το σύμπλοκο II.8 (σύμπλοκο με Mn) που δεν επιτεύχθηκε η υπερδιήθηση λήφθηκε το φάσμα του αρχικού χρώματος. Στον πίνακα 3.27 δίνονται οι δονήσεις τάσεως FT-IR των εμπορικών συμπλόκων χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.

**Πίνακας 3.26:** Δονήσεις τάσεως των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων II.(1-8)

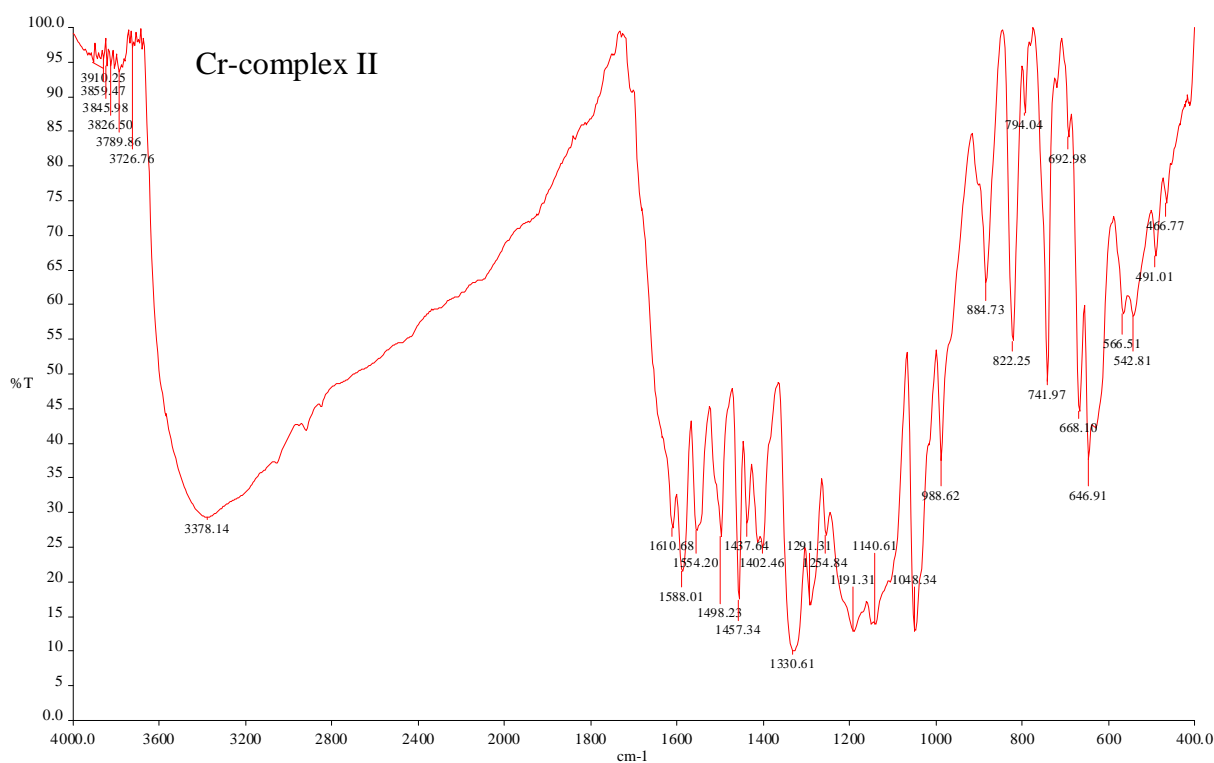
Χρώμα	M-O (cm <sup>-1</sup> )	Naphthalene (cm <sup>-1</sup> )	-N=N- (cm <sup>-1</sup> )	OH (cm <sup>-1</sup> )
UF II.1	742	1498	1588	3378
UF II.2	742	1509	1588	3392
UF II.3	738	1501	1589	3225
UF II.4	739	1515	1551	3401
UF II.5	741	1514	1595	3452
UF II.6	740	1510	1590	3415
UF II.7	741	1515	1590	3392
II.8	738	1501	1559	3401

**Πίνακας 3.27:** Δονήσεις τάσεων των φασμάτων FT-IR των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.

Χρώμα	M-O (cm <sup>-1</sup> )	Naphthalene (cm <sup>-1</sup> )	-N=N- (cm <sup>-1</sup> )	OH (cm <sup>-1</sup> )
MR	742	1498	1589	3370
MRX	742	1498	1587	3400

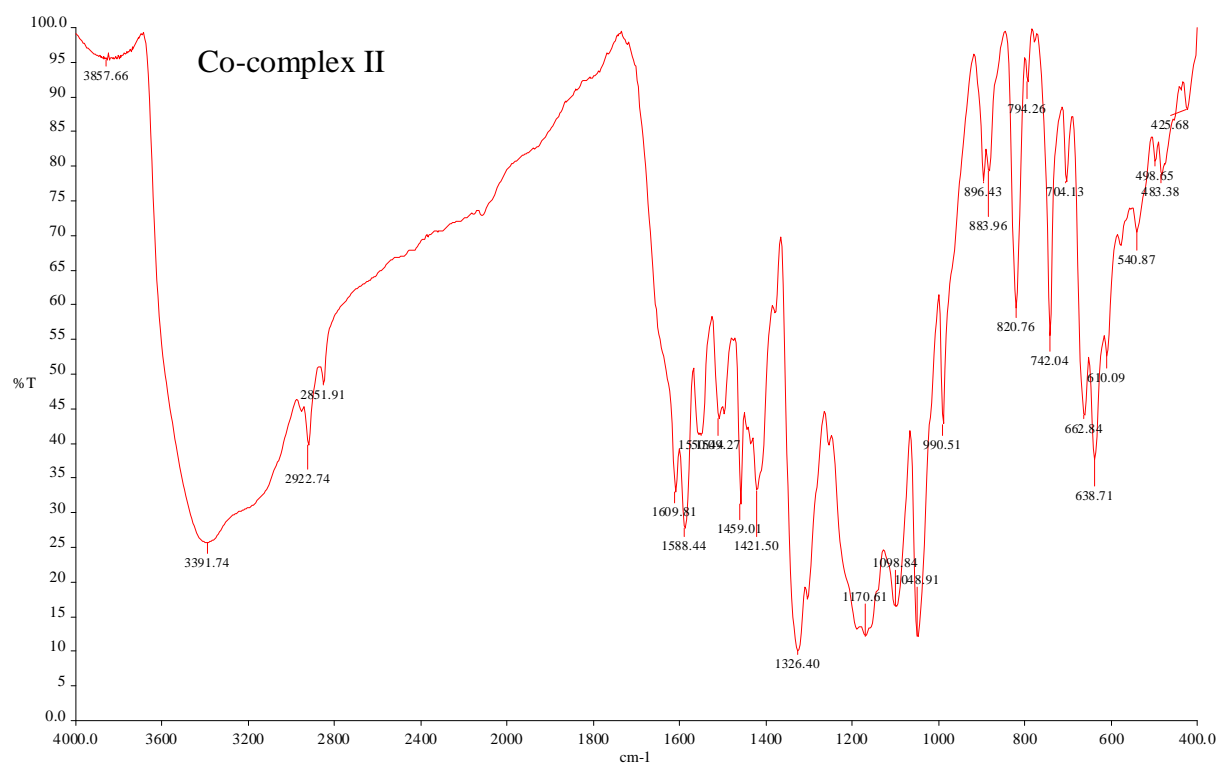
Όπως παρατηρούμε στον πίνακα 3.26 και στα φάσματα που ακολουθούν, όλα τα αζωχρώματα σύμπλοκα Π.(1-8) εμφανίζουν μια χαρακτηριστική δόνηση τάσης στην περιοχή ~740cm<sup>-1</sup> δηλαδή στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος των ενώσεων. Αυτή η δόνηση τάσης οφείλεται στο δεσμό μετάλλου-οξυγόνου [15]. Επίσης όλα τα χρώματα εμφανίζουν τις δονήσεις τάσεων των χαρακτηριστικών τους δεσμών, δηλαδή των δεσμών του ναφθαλινίου, των δεσμών -N=N- αλλά και του δεσμού O-H.

Ακολουθούν τα φάσματα FT-IR των UF Π.(1-8).

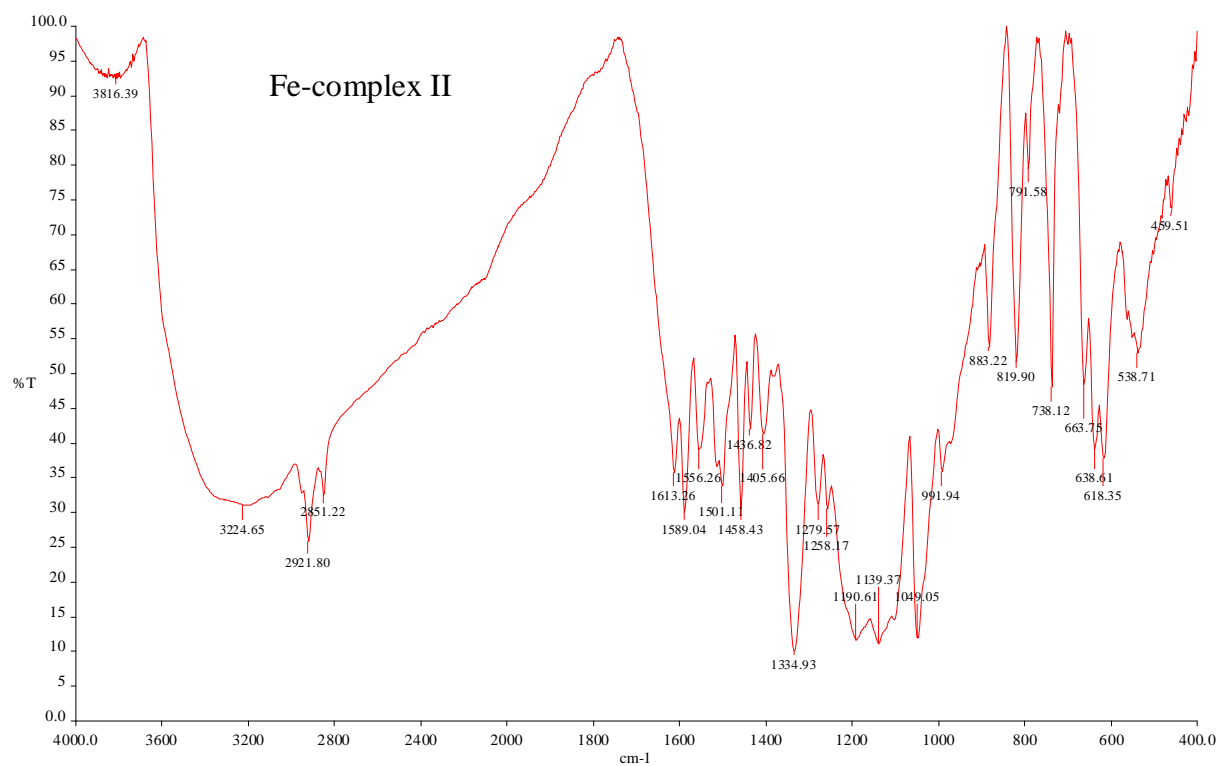


**Σχήμα 3.31:** Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Cr Π.1

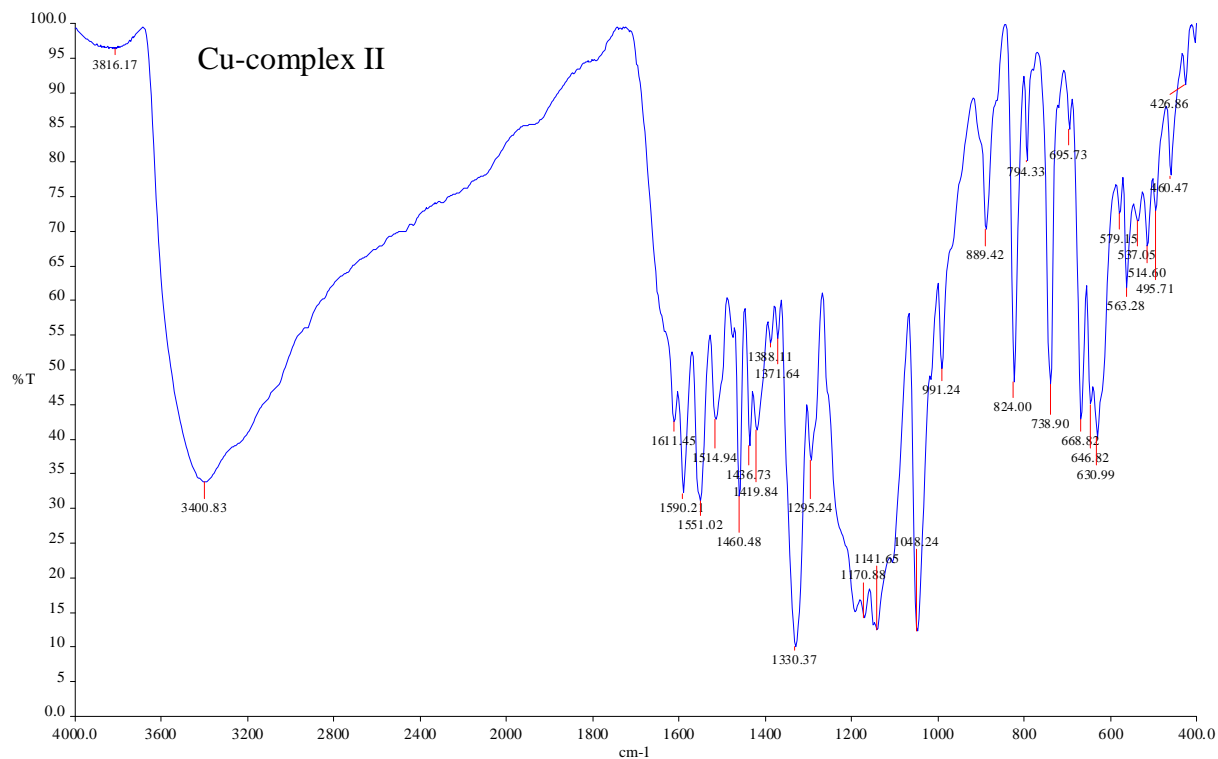




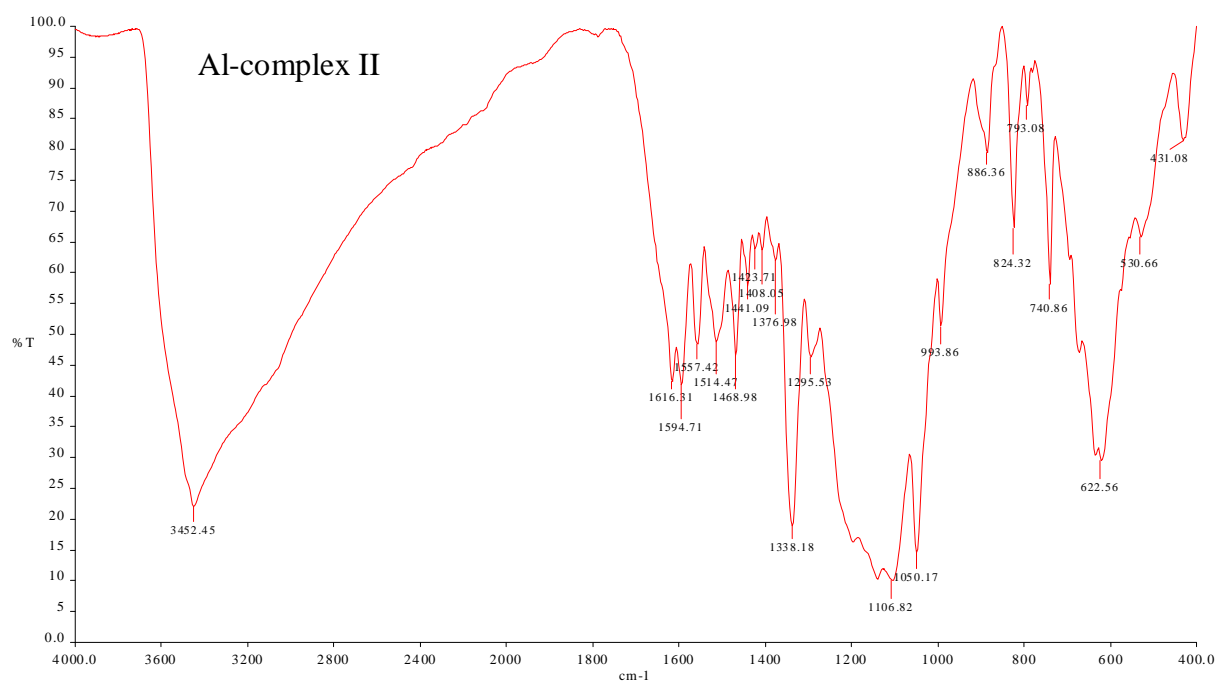
**Σχήμα 3.32:** Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Co II.2



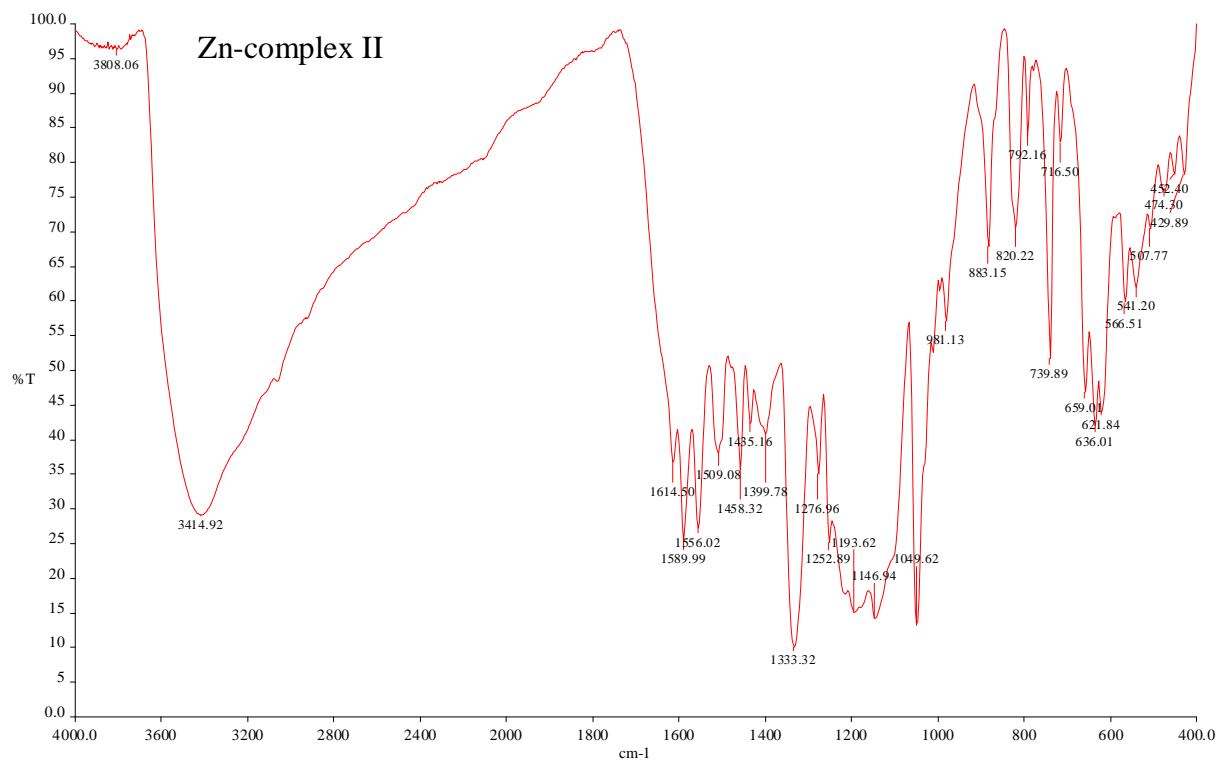
**Σχήμα 3.33:** Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Fe II.3



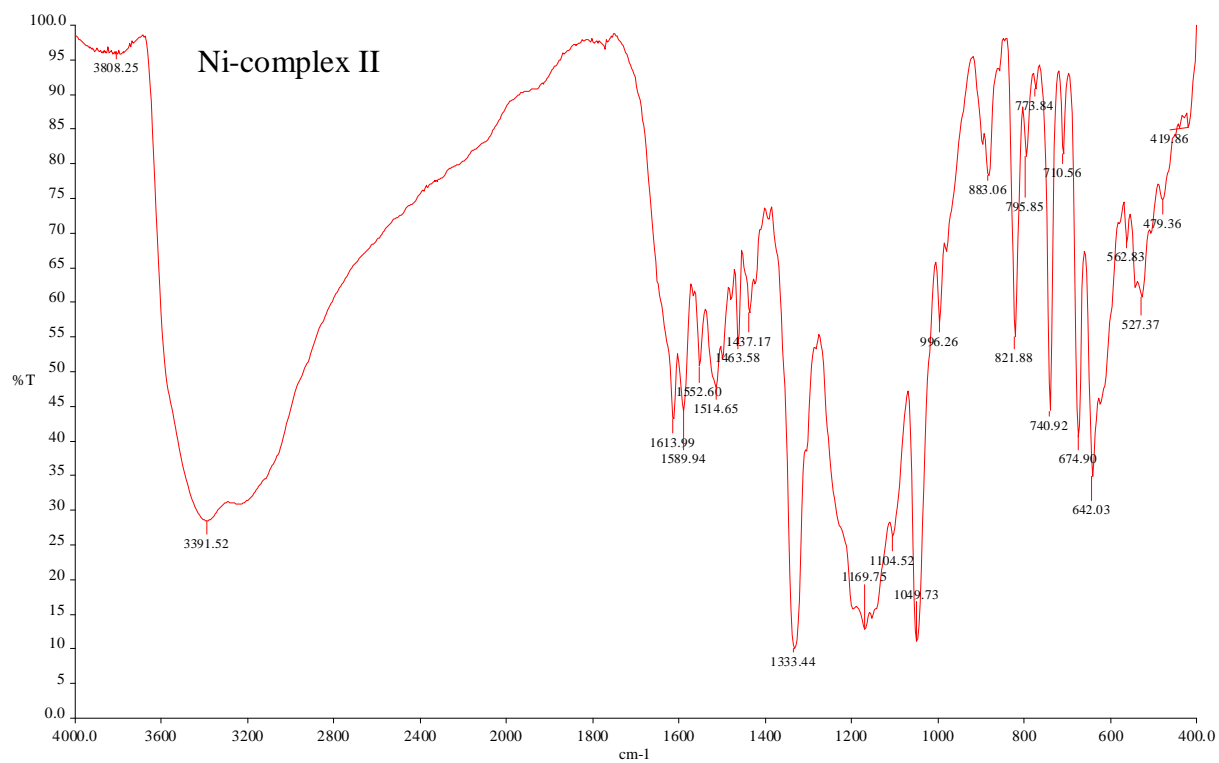
Σχήμα 3.34: Φάσμα FT-IR του άζωχρώματος συμπλόκου Cu II.4



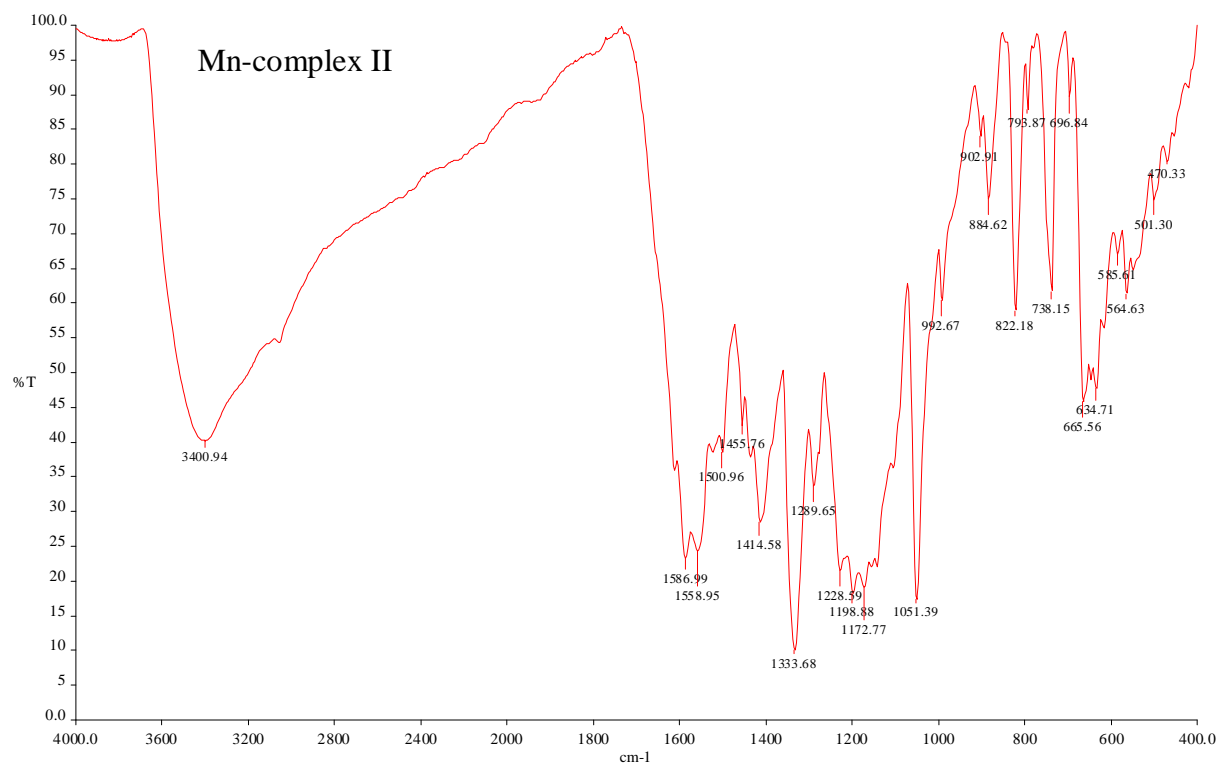
Σχήμα 3.35: Φάσμα FT-IR του άζωχρώματος συμπλόκου Al II.5



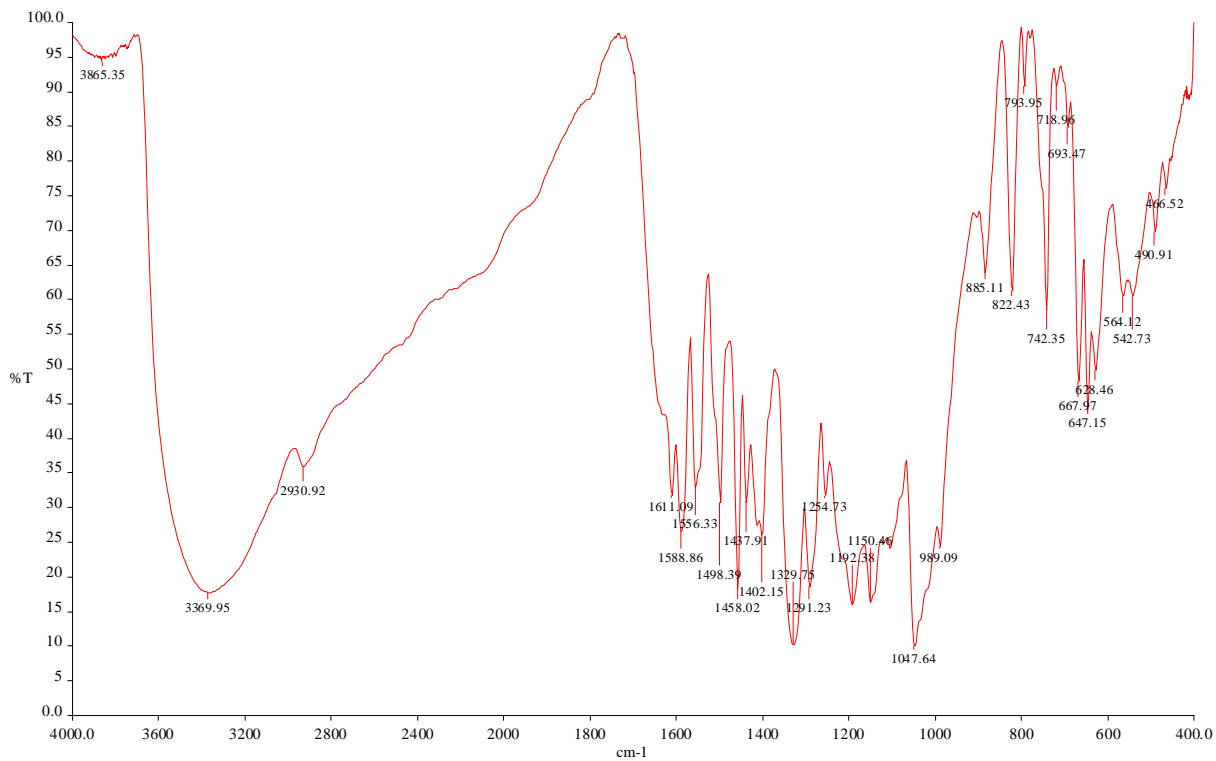
**Σχήμα 3.36:** Φάσμα FT-IR του άζωχρώματος συμπλόκου Zn II.6



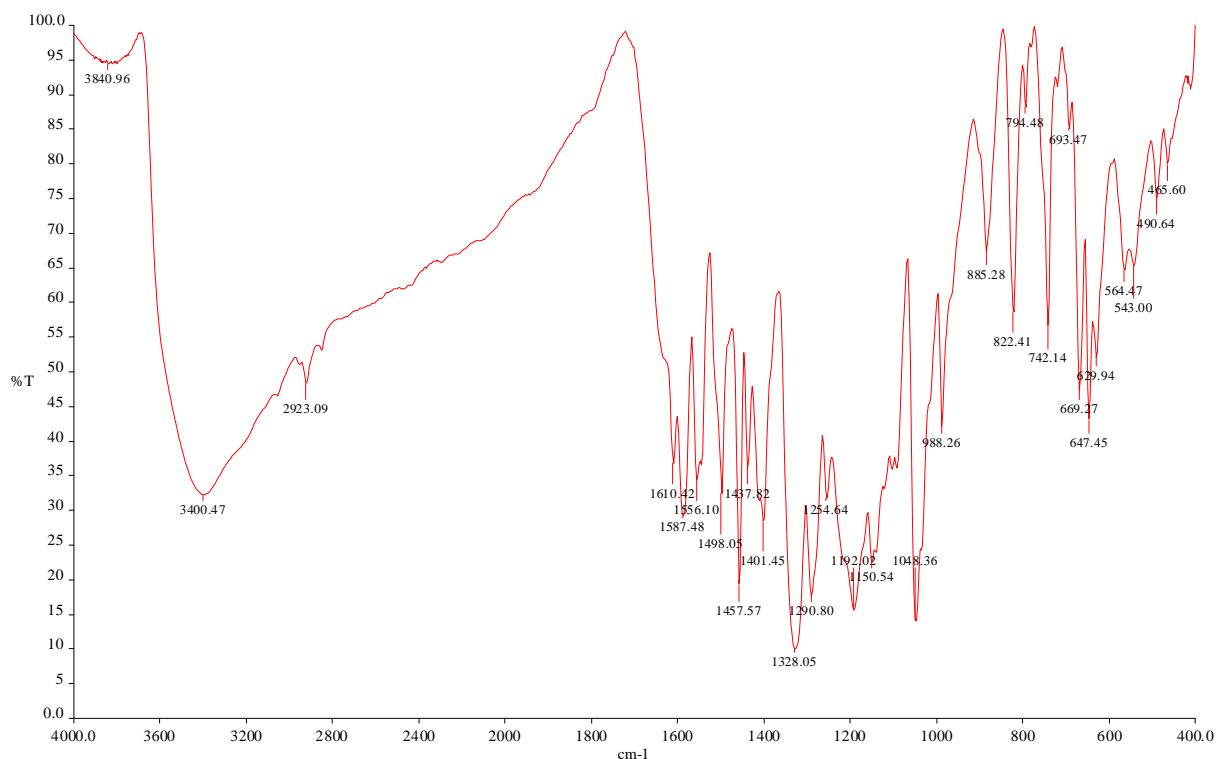
**Σχήμα 3.37:** Φάσμα FT-IR του άζωχρώματος συμπλόκου Ni II.7



**Σχήμα 3.38:** Φάσμα FT-IR του αζωχρώματος συμπλόκου Mn II.8



**Σχήμα 3.39:** Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος MR.



**Σχήμα 3.40:** Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος MRX.

### 3.2.2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Στα σύμπλοκα Π.(1-8) πραγματοποιείται η στοιχειακή ανάλυση με τη φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF) τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση. Η % ελάττωση ή απομάκρυνση της ποσότητας του κάθε στοιχείου μετά την υπερδιήθηση υπολογίζεται αφού ληφθεί υπόψη η διαφορά ισχύος του χρώματος πριν και μετά την υπερδιήθηση. Στον παρακάτω πίνακα 3.28 δίνονται τα % ποσοστά των Na, S, Cl και του μετάλλου M και η % ελάττωσή του μετά τη διαδικασία της υπερδιήθησης. Στον πίνακα 3.29 δίνονται οι ίδιες πληροφορίες για τα εμπορικά χρώματα Neutrilan Black MR και MRX

**Πίνακας 3.28:** Τα % ποσοστά Na, S, Cl και M των αζωχρωμάτων-συμπλόκων Π.(1-8) και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	Na%	R <sub>Na%</sub>	S%	R <sub>S%</sub>	Cl%	R <sub>Cl%</sub>	M%	R <sub>M%</sub>
Π	3.790	-	3.472	-	0.00610	-	-	-
Π.1	6.110	44.37	4.598	32.82	0.01517	96.64	3.063	8.00
UF Π.1	3.399		3.089		0.00051		2.818	
Π.2	5.340	41.14	4.816	37.17	-	-	3.919	24.50
UF Π.2	3.143		3.026		-		2.959	
Π.3	5.630	39.50	4.535	27.08	-	-	5.022	23.87
UF Π.3	3.406		3.307		-		3.823	
Π.4	5.970	70.82	5.703	62.34	-	-	4.752	5.03
UF Π.4	1.742		2.148		-		4.513	
Π.5	2.010	61.74	6.659	63.67	-	-	2.423	71.03
UF Π.5	0.769		2.419		-		0.702	
Π.6	7.410	91.35	5.766	69.09	0.01601	31.17	5.070	54.89
UF Π.6	0.641		1.782		0.01102		2.287	
Π.7	6.080	44.93	5.462	25.96	0.01657	57.94	3.845	12.20
UF Π.7	3.348		4.044		0.00697		3.376	
Π.8	3140	-	3.522	-	0.00418	-	4.747	-

**Πίνακας 3.29:** Τα % ποσοστά Na, S, Cl και Cr των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX και η % ελάττωσή τους R% μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	Na%	R <sub>Na%</sub>	S%	R <sub>S%</sub>	Cl%	R <sub>Cl%</sub>	Cr%	R <sub>Cr%</sub>
MR	4.570	61.23	3.472	35.43	0.34230	94.59	2.283	8.02
UF MR	1.772		2.242		0.01852		2.100	
MRX	7.060	80.06	5.815	68.25	0.43810	96.75	2.890	8.89
UF MRX	1.408		1.846		0.01422		2.633	

Από τους πίνακες 3.28 και 3.29 προκύπτουν τα εξής:

- Σημαντικά ποσοστά ελάττωσης της περιεκτικότητας των χρωμάτων στα ανόργανα Na, S, Cl. Αυτό αποδεικνύει την καταλληλότητα της επιλεγείσας μεμβράνης.
- Τα υψηλότερα % ποσοστά ελάττωσης των Na, S με την υπερδιήθηση των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και κυρίως MRX σε σχέση με το σύμπλοκο Π.1, καθώς και η σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση του Cl (Π.1: 96.64%, Neutrilan Black MR: 94.59%, MRX: 96.75%) οφείλονται στην παρουσία ανόργανων προσθέτων, ηλεκτρολυτών, διασπαρτικών μέσων στα εμπορικά χρώματα (“cutting agents”), που δεν υπάρχουν στο σύμπλοκο Π.1 από την παρασκευή του.
- Η % μείωση του ποσοστού του περιεχομένου μετάλλου οφείλεται στην απομάκρυνση της περίσσειας των αλάτων μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπλόκων, δηλαδή στην απομάκρυνση του ελεύθερου μετάλλου.
- Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ως μεθόδου καθαρισμού και αύξησης της χρωστικής ισχύος των συμπλόκων χρωμάτων, αναντικατάστατων στη βιομηχανία για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών.

### 3.2.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ποσότητας του μετάλλου που βρίσκεται στο διήθημα μετά το πέρας της υπερδιήθησης κάθε αζωχρώματος συμπλόκου (ελεύθερου μετάλλου που δε συμπλοκοποιήθηκε με το αζώχρωμα) έγινε με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Στον πίνακα 3.30 που ακολουθεί, δίνονται οι ποσότητες ελεύθερου μετάλλου που προσδιορίστηκαν στα διηθήματα.

**Πίνακας 3.30:** Ποσότητα του ελεύθερου μετάλλου(M) των συμπλόκων II.(1-6).

Χρώμα	Ελεύθερο M (mg/kg χρώματος)
Π.1	130
Π.2	1100
Π.3	66
Π.4	70
Π.5	260
Π.6	280

Στο πίνακα 3.30 φαίνεται η σημαντική ποσότητα ελεύθερου κοβαλτίου κυρίως που απομακρύνθηκε με την υπερδιήθηση. Τα σύμπλοκα Co είναι σημαντικά ανάλογα με τα σύμπλοκα του Cr. Οι τιμές ελεύθερου μετάλλου για τα σύμπλοκα II.(1-6) του πίνακα 3.30 είναι σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων τιμών για τα σύμπλοκα I.(1-6) (πίνακας 3.13).



### 3.2.4. Χρωματομετρία

Στον παρακάτω πίνακα 3.31 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$  των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων με τα αζωχρώματα-σύπλοκα με μέταλλα Π.(1-8) και οι τιμές K/S στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης  $\lambda_{max}$ . Οι ίδιες τιμές δίνονται και για το αζώχρωμα Π.

**Πίνακας 3.31:** Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των αζωχρωμάτων-συμπλόκων Π.(1-8) και του αζωχρώματος Π.

Χρώμα	Υφασμα	K/S	$\lambda_{max}$ (nm)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
Π	Πολυαμίδιο	8.30	560	31.07	9.12	-8.87	12.72	315.82
	Μαλλί	27.91	520	15.58	6.53	1.06	6.61	9.23
Π.1	Πολυαμίδιο	22.48	580	18.97	0.02	-3.49	3.49	270.28
	Μαλλί	25.19	580	16.11	0.68	-1.25	1.42	298.66
UF Π.1	Πολυαμίδιο	24.92	580	17.54	0.38	-3.23	3.26	276.65
	Μαλλί	26.48	580	15.32	0.76	-1.15	1.38	303.49
Π.2	Πολυαμίδιο	23.28	580	20.20	14.29	-1.62	14.38	353.55
	Μαλλί	26.48	580	16.27	7.50	-0.17	7.50	358.73
UF Π.2	Πολυαμίδιο	29.31	580	17.33	12.37	-1.60	12.47	352.63
	Μαλλί	29.79	580	15.77	6.08	-0.13	6.09	358.75
Π.3	Πολυαμίδιο	18.78	520	23.25	15.32	5.38	16.24	19.36
	Μαλλί	25.89	520	17.00	7.08	3.05	7.70	23.31
UF Π.3	Πολυαμίδιο	21.33	520	21.99	15.54	6.21	16.74	21.80
	Μαλλί	26.04	520	17.18	7.76	3.38	8.46	23.53
Π.4	Πολυαμίδιο	23.28	560	22.00	19.60	-10.28	22.13	332.32
	Μαλλί	29.31	540	15.37	9.06	-1.75	9.22	349.08
UF Π.4	Πολυαμίδιο	25.61	560	19.89	17.97	-8.58	19.92	334.47
	Μαλλί	29.91	540	15.22	6.55	-1.08	6.64	350.62
Π.5	Πολυαμίδιο	23.48	560	19.77	14.47	-6.53	15.88	335.71
	Μαλλί	26.84	560	16.23	9.06	-2.41	9.37	245.10
UF Π.5	Πολυαμίδιο	25.14	560	19.54	14.34	-7.76	16.31	331.57
	Μαλλί	26.94	560	16.60	10.85	-2.52	11.13	346.95
Π.6	Πολυαμίδιο	17.65	520	23.67	19.10	1.08	19.13	3.23
	Μαλλί	26.48	520	16.60	8.82	0.60	8.84	3.87
UF Π.6	Πολυαμίδιο	20.11	520	21.64	17.99	0.81	18.01	2.59
	Μαλλί	26.84	520	15.56	5.60	0.28	5.61	2.86
Π.7	Πολυαμίδιο	23.40	560	22.06	22.88	-0.55	22.89	358.61
	Μαλλί	25.19	540	18.34	15.03	2.52	15.24	9.52
UF Π.7	Πολυαμίδιο	23.36	560	21.20	20.20	-2.18	20.31	353.85
	Μαλλί	25.24	540	18.30	11.89	1.28	11.96	6.13
Π.8	Πολυαμίδιο	21.67	520	20.11	14.81	0.12	14.81	0.45
	Μαλλί	24.70	520	16.06	3.42	-0.41	3.44	353.13

Στον πίνακα 3.32 δίνονται οι ίδιες τιμές για τα εμπορικά χρώματα Neutrilan Black MR, MRX.

**Πίνακας 3.32:** Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX.

Χρώμα	Ύφασμα	K/S	$\lambda_{max}$ (nm)	L*	a*	b*	C*	h
MR	Πολυαμίδιο	24.40	580	18.09	0.05	-3.47	3.47	270.79
	Μαλλί	27.91	580	14.93	0.69	-1.72	1.85	291.80
UF MR	Πολυαμίδιο	22.94	580	18.27	0.40	-3.19	3.22	277.08
	Μαλλί	28.95	580	14.40	0.68	-1.55	1.69	293.81
MRX	Πολυαμίδιο	28.59	580	15.69	0.35	-2.83	2.85	277.01
	Μαλλί	28.59	580	14.35	0.67	-1.03	1.23	302.89
UFMRX	Πολυαμίδιο	29.68	580	15.37	0.60	-3.12	3.17	280.88
	Μαλλί	30.06	580	13.71	0.64	-1.03	1.22	301.75

Με βάση τους πίνακες 3.31 και 3.32 προκύπτουν τα εξής όσον αφορά τη χρωματομετρία των αζωχρωμάτων συμπλόκων II.(1-8):

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα μάλλινα υφάσματα από ό,τι στα πολυαμιδικά, επειδή η κερατινική μάλλινη ίνα περιέχει πολλές κατιονικές (πρωτιομιμένες) αμινοομάδες σε σχέση με την πολυαμιδική, οι οποίες δεσμεύουν με μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων (ετεροπολικές έλξεις) τις δύο ανιονικές σουλφοομάδες του χρώματος. Η πολυαμιδική ίνα έχει μόνο ακραίες αμινοομάδες.
- Σε όλες τις περιπτώσεις των πολυαμιδικών υφασμάτων οι τιμές K/S είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές K/S του αζωχρώματος II, ενώ είναι μικρότερες στην περίπτωση των μάλλινων υφασμάτων. Οι τιμές K/S των υφασμάτων βαμμένων με το αζώχρωμα I είναι για το πολυαμίδιο 6.26 και για το μαλλί 13.41 (πίνακας 3.14), ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το αζώχρωμα II είναι 8.30 για το πολυαμίδιο και σημαντικά υψηλότερη 27.91 για το μαλλί. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό προκύπτει από τη δομική διαφορά των δύο ενώσεων. Το αζώχρωμα II διαθέτει μια επιπλέον νιτροομάδα ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων στο ναφθαλινικό δακτύλιο. Αυτή προκαλεί πλήρη διάσταση των δύο υδροξυλίων του δακτυλίου (σχήμα 3.20) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ανιονικές ομάδες οι υπεύθυνες για τη συγκράτηση του χρώματος στην πρωτεϊνική ίνα με συνακόλουθη αύξηση της

χρωστικής ισχύος του χρώματος στην ίνα, δηλαδή αύξηση του K/S. Η αύξηση αυτή είναι μικρή για την πολυαμιδική ίνα, αλλά σημαντική για τη μάλλινη ίνα, η οποία διαθέτει πολύ μεγαλύτερο αριθμό αμινοομάδων.

- Κατά κανόνα η τιμή L ελαττώνεται μετά την υπερδιήθηση, όπως αναμενόταν, αφού αυξάνεται η συγκέντρωση του προσροφημένου χρώματος.
- Οι τιμές L είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα πολυαμιδικά υφάσματα από τις αντίστοιχες στα μάλλινα. Η τιμή L του πολυαμιδικού υφάσματος βαμμένου με το αζώχρωμα Π είναι υψηλότερη όλων.
- Οι τιμές του a, b και C συμφωνούν με τα υπόλοιπα χρωματομετρικά αποτελέσματα αλλά και με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων.
- Με βάση τις τιμές  $h^\circ$ , το σύμπλοκο με Cr βρίσκεται στην περιοχή του μπλε καθώς και το μάλλινο ύφασμα βαμμένο με ΑΙ. Όλα τα άλλα δείγματα βρίσκονται στην περιοχή του κόκκινου. Οι μικρές διαφορές των τιμών  $h^\circ$  των χρωμάτων πριν και μετά την υπερδιήθηση υποδηλώνουν ότι δεν επηρεάζεται πρακτικά η χροιά των βαμμένων υφασμάτων από αυτή τη διεργασία καθαρισμού των χρωμάτων.
- Οι τιμές K/S για τα εμπορικά χρώματα είναι κατά τι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του συμπλόκου Π.1 (σύμπλοκο Cr) ιδίως οι τιμές για το Neutrilan Black MRX (υπερδιηθημένο MR).

### **3.2.5. Δοκιμασίες Αντοχής**

Στους παρακάτω πίνακες 3.33 και 3.34 δίνονται τα αποτελέσματα των αξιολογήσεων των δειγμάτων στις δοκιμασίες αντοχής στο πλύσιμο, στο φως και στην τριβή (ξηρή και υγρή), στις οποίες υποβλήθηκαν.

**Πίνακας 3.33:** Τιμή αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα σύμπλοκα αζωχρώματα Π.(1-8) και το αζώχρωμα Π.

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως	Αντοχή στην τριβή	
		*CC	*CS		Ξηρή	Υγρή
Π	Πολυαμίδιο	3/4	pa=4/5,c=3	1	4/5	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=3	2-3	4	2/3-3
Π.1	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4,dia=4/5	>7	4/5-5	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,dia=4/5	>7	2/3	2/3-3
UF Π.1	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5	>7	4	4
	Μαλλί	5	pa=4/5	>7	2/3	2/3
Π.2	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5	>7	4/5-5	3-3/4
	Μαλλί	5	pa=4/5	>7	4	2/3-3
UF Π.2	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5	>7	4/5	3-3/4
	Μαλλί	5	pa=4/5	>7	2/3	2/3
Π.3	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4/5,dia=4	4	4	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,dia=4/5	5	2/3	3
UF Π.3	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=4/5	4	3	4-4/5
	Μαλλί	5	5 all	5	2/3	3
Π.4	Πολυαμίδιο	5	pa=4,c=3/4,w=4	6	4/5	3-3/4
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=4/5	>7	4	3
UF Π.4	Πολυαμίδιο	5	pa=3/4,c=3,w=3/4	>7	4/5	3
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=4/5	>7	3-3/4	3/4
Π.5	Πολυαμίδιο	5	c=4	4	4/5-5	3/4
	Μαλλί	5	pa=4/5,c=4	>7	2/3-3	2/3-3
UF Π.5	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,c=3/4,dia=4/5	4	4	2/3-3
	Μαλλί	5	pa=4,c=3/4,dia=3	6	2/3-3	2/3
Π.6	Πολυαμίδιο	5(darker)	pa=4/5,c=3	2	4/5-5	4
	Μαλλί	5(darker)	pa=4/5,c=3	3-4	4	3/4
UF Π.6	Πολυαμίδιο	5(darker)	pa=4/5,c=3	2	4/5-5	4
	Μαλλί	5(darker)	pa=4/5,c=3	3	4/5-5	4/5
Π.7	Πολυαμίδιο	5	pa=4,c=4,w=4	>7	4/5-5	4
	Μαλλί	5	5 all	>7	4/5-5	3
UF Π.7	Πολυαμίδιο	5	pa=3/4,c=3/4,w=3/4	6	4/5-5	4-4/5
	Μαλλί	5	5 all	>7	3	3
Π.8	Πολυαμίδιο	5(darker)	pa=4/5,c=3	2-3	4	4/5
	Μαλλί	5(darker)	pa=4/5,c=4	5	2/3	3

\*CC=Color Change, \*CS=Color Staining

**Πίνακας 3.34:** Τιμή αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα εμπορικά χρώματα Neutrilan Black MR και MRX.

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως	Αντοχή στην τριβή	
		*CC	*CS		Ξηρή	Υγρή
MR	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	4/5-5	3/4
UF-MR	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	>7	4/5-5	4/5-5
	Μαλλί	5	5 όλα	>7	4/5-5	3/4
MRX	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5,dia=4	>7	4/5	4
	Μαλλί	5	pa=4/5,dia=4/5	>7	3/4	2/3-3
UF MRX	Πολυαμίδιο	5	pa=4/5	>7	4/5-5	4
	Μαλλί	5	pa=4/5	>7	4/5-5	2/3-3

\*CC=Color Change, \*CS=Color Staining

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους παραπάνω πίνακες είναι:

- Τα σύμπλοκα αζωχρώματα παρουσιάζουν κατά κανόνα υψηλότερη αντοχή στο φως από το αζώχρωμα II, του οποίου η αντοχή στο φως εμφανίζεται χαμηλή: πολυαμιδικό και μάλλινο δείγμα βαμμένα με το χρώμα II εμφανίζουν αντοχή 1 και 3-4 αντιστοίχως της κλίμακας 1-8.
- Ιδιαίτερα τα σύμπλοκα Cr και Co παρουσιάζουν άριστη αντοχή στο φως (τιμή >7). Ακολουθούν τα σύμπλοκα Cu και Ni των οποίων οι τιμές είναι πολύ καλές έως άριστες (6, >7).
- Τα ίδια σύμπλοκα παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στο πλύσιμο όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) (5 της κλίμακας 1-5) και πολύ καλή (4/5-5 της κλίμακας 1-5) όσον αφορά το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS=Color Staining). Έτσι τα σύμπλοκα του κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά ή συμπληρωματικά των συμπλόκων Cr με συγκρίσιμες βαφικές και χρωματικές ιδιότητες.
- Η αντοχή στην τριβή είναι μέση έως πολύ καλή κατά περίπτωση (2/3-4/5 της κλίμακας 1-5).
- Η αντοχή ιδιαίτερα στο φως των συμπλόκων των υπόλοιπων μετάλλων σιδήρου, αργιλίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου είναι χαμηλή (2-5 της κλίμακας 1-8).
- Οι τιμές αντοχών των εμπορικών χρωμάτων Neutrilan Black MR και MRX συμφωνούν με τις τιμές του παρασκευασθέντος συμπλόκου με Cr II.1.

### **3.3. ΟΞΙΝΕΣ ΜΕΛΑΝΕΣ INK-JET ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΙΙ.(1-8)**

Αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα της σειράς ΙΙ.(1-8), το αζώχρωμα ΙΙ, καθώς και το εμπορικό χρώμα Neutrilan Black MRX χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατογενών μελανών ink-jet εκτύπωσης σε ύφασμα. Η τεχνολογία της ψηφιακής εκτύπωσης εξελίσσεται τα τελευταία χρόνια ταχύτατα στο χώρο της κλωστοϋφαντουργίας, γιατί παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα (περιβαλλοντικά, οικονομικά, δυνατότητες εξατομίκευσης των επιλογών) έναντι του συμβατικού τυπώματος, αλλά και της βαφής με εξάντληση.

Μετρήθηκαν το pH, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η αγωγιμότητα των μελανών συναρτήσει του χρόνου για διάστημα 180 ημερών. Η σταθερότητα των παραμέτρων αυτών συναρτήσει του χρόνου είναι μια ευρέως αποδεκτή μέθοδος εκτίμησης της σταθερότητας και καταλληλότητας των μελανών [99, 102].

Τέλος έγινε και μια δοκιμαστική εκτύπωση σε μάλλινο ύφασμα.

#### ***3.3.1. Παρασκευή των Μελανών των Αζωχρωμάτων Συμπλόκων ΙΙ.***

Οι μελάνες συγκέντρωσης 1% w/v παρασκευάζονται ως εξής:

200ml Απιονισμένο νερό

37.5ml Προπανάλη-2  $C_3H_8O$

12.5ml Αιθυλενογλυκόλη  $C_2H_6O_2$

2.5gr Χρώμα

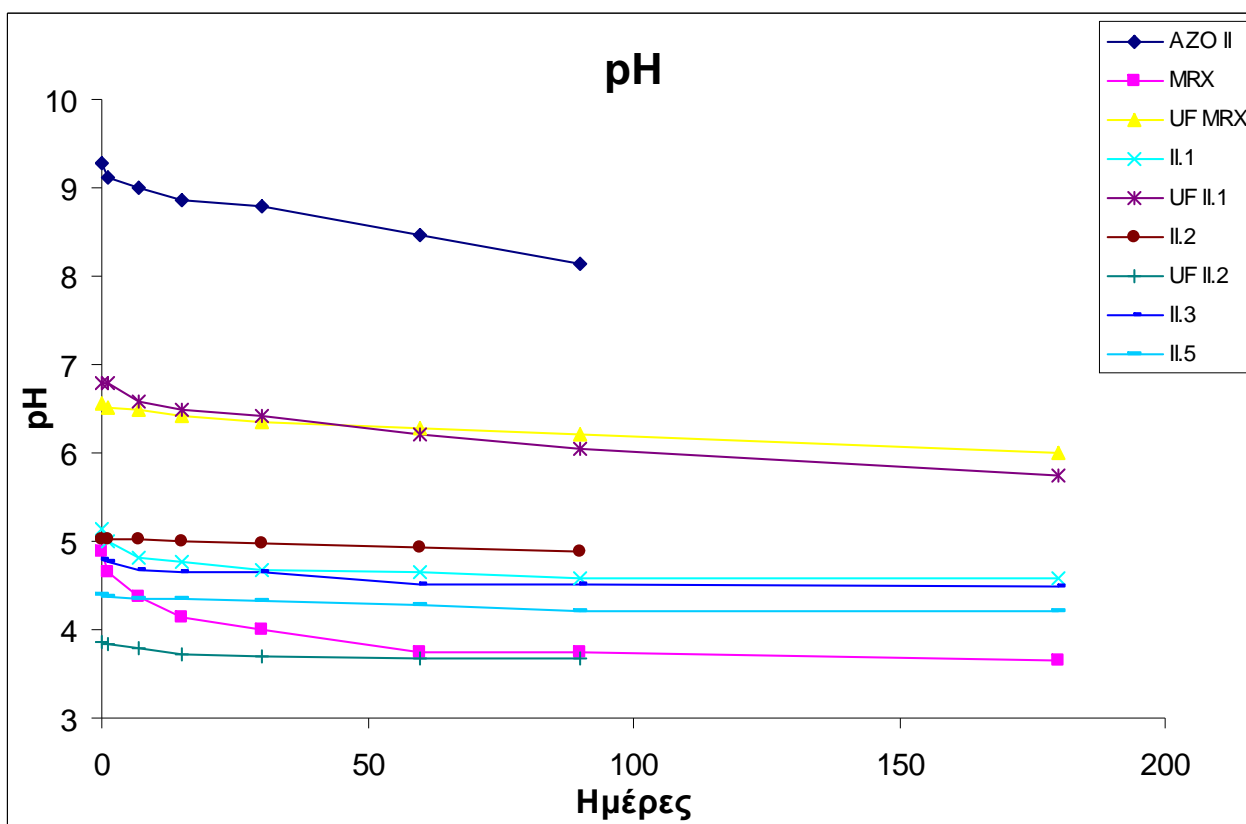
Αρχικά διαλύεται το χρώμα στο μίγμα προπανάλης και αιθυλενογλυκόλης και στη συνέχεια προστίθεται νερό. Το μίγμα ομογενοποιείται με τη βοήθεια του αναδευτήρα υπερήχων και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250ml και συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή.

### 3.3.2. Μέτρηση Ιδιοτήτων

#### 3.3.2.1. pH

Πίνακας 3.35: Τιμές pH των μελανών σε συνάρτηση με το χρόνο.

Ημέρες	Αζόχρωμα II	MRX	UF-MRX	II.1	UF II.1	II.2	UF II.2	II.3	II.5
0	9.29	4.88	6.55	5.13	6.78	5.03	3.86	4.79	4.39
1	9.12	4.65	6.52	5.01	6.78	5.02	3.83	4.76	4.37
7	9.01	4.37	6.48	4.82	6.59	5.02	3.80	4.68	4.35
15	8.87	4.15	6.42	4.76	6.48	5.01	3.71	4.66	4.35
30	8.80	4.00	6.35	4.67	6.41	4.98	3.70	4.66	4.32
60	8.47	3.74	6.28	4.65	6.22	4.92	3.67	4.52	4.29
90	8.13	3.74	6.22	4.58	6.05	4.89	3.67	4.52	4.22
180	-	3.66	6.01	4.58	5.75	-	-	4.50	4.20



Γράφημα 3.1: Μεταβολή του pH των μελανιών συναρτήσει του χρόνου.

Από το γράφημα 3.1 προκύπτουν τα εξής:

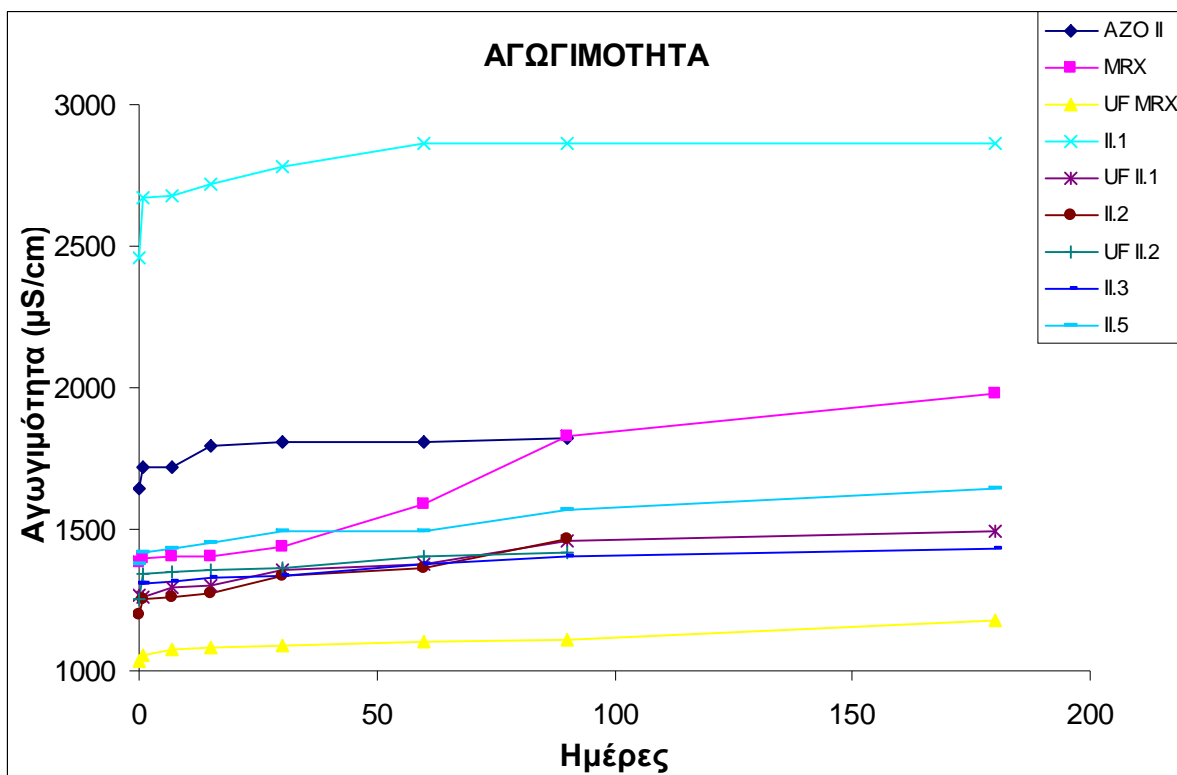
- Το pH κυρίως της μελάνης του αζωχρώματος II έχει σημαντική πτωτική τάση αυναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές των υπόλοιπων μελανών δε μεταβάλλονται σημαντικά συναρτήσει του χρόνου.
- Τα αποδεκτά όρια τιμών του pH για τις μελάνες ink-jet εκτύπωσης είναι 6-8 (ουδέτερη περιοχή) [97-105]. έτσι όλες οι παρασκευασθέντες μελάνες εκτός από τα υπερδιηθημένα Neutrilan Black MRX και II.1 (UF MRX και UF II.1) βρίσκονται εκτός των αποδεκτών ορίων pH και χρειάζονται διόρθωση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για ink-jet εκτύπωση.

### 3.3.2.2 Αγωγιμότητα

**Πίνακας 3.36:** Τιμές αγωγιμότητας των μελανών σε συνάρτηση με το χρόνο.

Ημέρες	Αζώχρωμα II	MRX	UF-MRX	II.1	UF II.1	II.2	UF II.2	II.3	II.5
0	1647	1386	1033	2460	1264	1196	1256	1306	1378
1	1717	1398	1055	2670	1258	1252	1345	1309	1420
7	1719	1402	1074	2680	1294	1260	1351	1318	1430
15	1795	1404	1081	2720	1304	1272	1353	1329	1454
30	1809	1441	1086	2780	1353	1337	1362	1339	1490
60	1811	1590	1100	2860	1374	1364	1406	1378	1495
90	1819	1827	1108	2860	1456	1464	1421	1406	1566
180	-	1978	1177	2860	1496	-	-	1429	1645





Γράφημα 3.2: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών συναρτήσει του χρόνου.

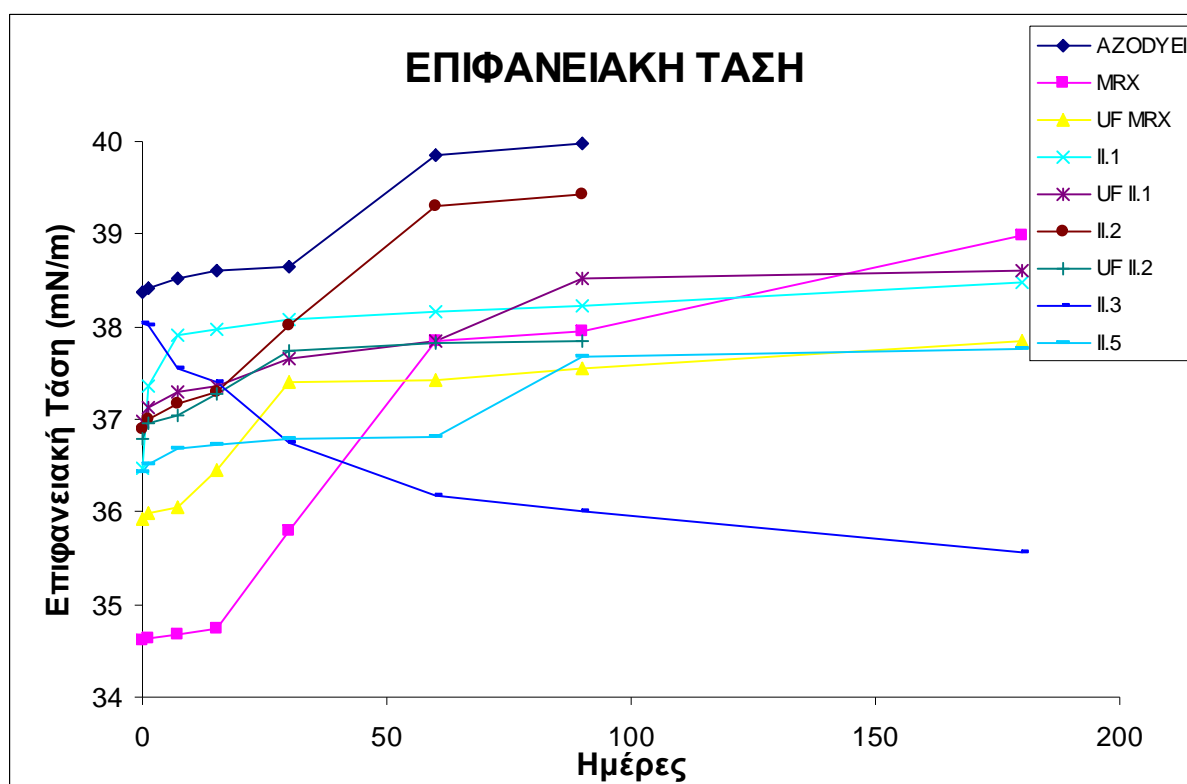
Από τον παραπάνω πίνακα 3.36 αλλά και από το γράφημα 3.2 παρατηρούμε τα εξής:

- Όλες οι μελάνες έχουν τιμές αγωγιμότητας που τις καθιστά κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια αγωγιμότητας <math><6000\mu\text{S}/\text{cm}</math>) [97-105]. Πάντως η αγωγιμότητα καλό είναι να διατηρείται κατά το δυνατόν χαμηλή.
- Υπάρχει μια ανοδική τάση στην αγωγιμότητα για όλες τις μελάνες.
- Στην περίπτωση του εμπορικού χρώματος MRX και του συμπλόκου με Cr (II.1) οι τιμές της αγωγιμότητας της μελάνης πέφτουν μετά την εφαρμογή της υπερδιήθησης.

### 3.3.2.3. Επιφανειακή Τάση

**Πίνακας 3.37:** Τιμές επιφανειακής τάσης των μελανιών σε συνάρτηση με το χρόνο.

Ημέρες	Αζόχρωμα II	MRX	UF-MRX	II.1	UF II.1	II.2	UF II.2	II.3	II.5
0	38.38	34.61	35.93	36.48	36.98	36.89	36.79	38.04	36.44
1	38.41	34.63	35.98	37.35	37.12	36.99	36.96	38.02	36.52
7	38.52	34.67	36.05	37.90	37.29	37.17	37.05	37.54	36.68
15	38.60	34.73	36.46	37.97	37.36	37.29	37.27	37.41	36.72
30	38.64	35.79	37.40	38.07	37.65	38.01	37.74	36.75	36.78
60	39.85	37.85	37.43	38.16	37.84	39.31	37.82	36.17	36.81
90	39.97	37.95	37.54	38.23	38.52	39.42	37.85	36.01	37.68
180	-	38.98	37.84	38.48	38.61	-	-	35.56	37.76



**Γράφημα 3.3:** Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών συναρτήσει του χρόνου.

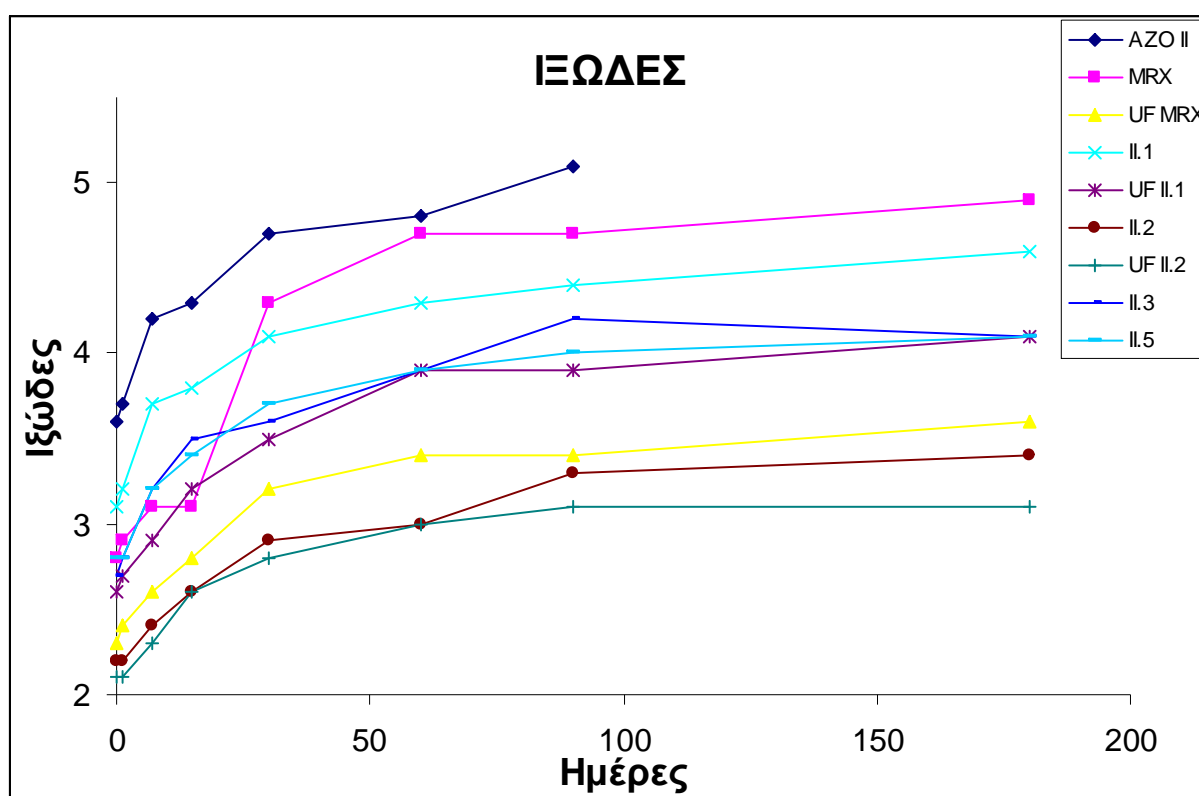
Από τον παραπάνω πίνακα 3.37 αλλά και από το γράφημα 3.3 παρατηρούμε τα εξής:

- Γενικά όλες οι μελάνες έχουν τιμές επιφανειακής τάσης που τις καθιστούν κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια επιφανειακής τάσης=30-60mN/m) [97-105].
- Υπάρχει μια ανοδική τάση στην επιφανειακή τάση για όλες τις μελάνες με εξαίρεση αυτή με το σύμπλοκο του Fe (II.3).
- Η υπερδιήθηση προκαλεί μείωση των τιμών της επιφανειακής τάσης των μελανών (UF II.1, UF II.2) λόγω της απομάκρυνσης των προσμίξεων.

### 3.3.2.4. Ιξώδες

Πίνακας 3.38: Τιμές ιξώδους των μελανιών σε συνάρτηση με το χρόνο.

Ημέρες	Αζώχρωμα II	MRX	UF-MRX	II.1	UF II.1	II.2	UF II.2	II.3	II.5
0	3.6	2.8	2.3	3.1	2.6	2.2	2.1	2.7	2.8
1	3.7	2.9	2.4	3.2	2.7	2.2	2.1	2.8	2.8
7	4.2	3.1	2.6	3.7	2.9	2.4	2.3	3.2	3.2
15	4.3	3.1	2.8	3.8	3.2	2.6	2.6	3.5	3.4
30	4.7	4.3	3.2	4.1	3.5	2.9	2.8	3.6	3.7
60	4.8	4.7	3.4	4.3	3.9	3.0	3.0	3.9	3.9
90	5.1	4.7	3.4	4.4	3.9	3.3	3.1	4.2	4.0
180	-	4.9	3.6	4.6	4.1	3.4	3.1	4.1	4.1



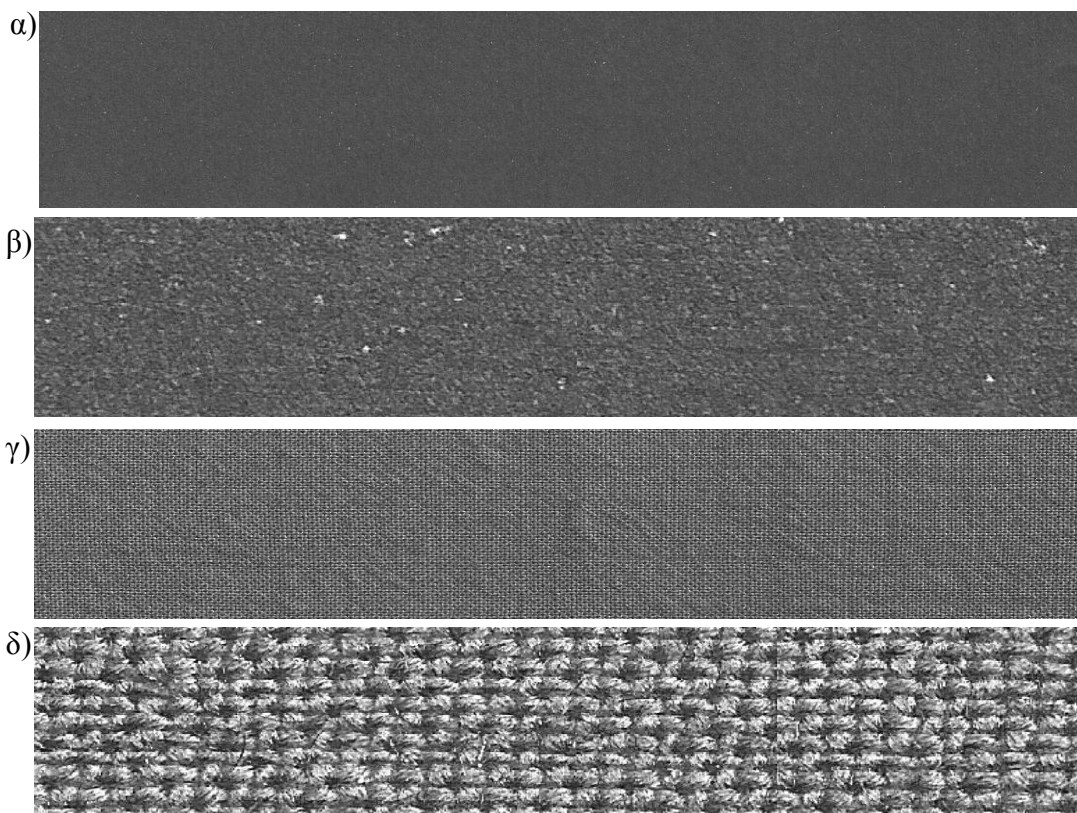
Γράφημα 3.4: Γράφημα για τις τιμές ιξώδους των μελανιών συναρτήσει του χρόνου.

Από τον παραπάνω πίνακα 3.38 αλλά και από το γράφημα 3.4 παρατηρούμε τα εξής:

- Όπως φαίνεται στο γράφημα 3.4 οι μελάνες παρουσιάζουν μια ελαφρώς ανοδική τάση.
- Παρατηρούμε ότι μετά την υπερδιήθηση οι τιμές του ιξώδους ελαττώνονται και αυτό είναι αναμενόμενο εφόσον απομακρύνεται κάποιο ποσοστό του περιεχομένου σε ιόντα.
- Τα αποδεκτά όρια ιξώδους για τις ink-jet μελάνες είναι 2-3cps [97-105].

### 3.3.3. Εκτύπωση

Έγινε δοκιμαστικά εκτύπωση με τη μελάνη του UF II.1, δηλαδή με το σύμπλοκο του Cr μετά την υπερδιήθηση. Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε αρχικά σε χαρτί και στη συνέχεια σε μάλλινο ύφασμα. Για την επίτευξη της εκτύπωσης χρησιμοποιήθηκε ο ψηφιακός εκτυπωτής ink-jet EPSON Stylus. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα της εκτύπωσης σε χαρτί και σε μάλλινο ύφασμα.



**Σχήμα 3.41:** Εκτύπωση με το μελάνη UFII.1: α)χαρτί και σάρωση 200dpi β)χαρτί και σάρωση 1200dpi γ)μάλλινο ύφασμα και σάρωση 200dpi δ)μάλλινο ύφασμα και σάρωση 1200dpi.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο ομάδων αζωχρωμάτων συμπλόκων με μέταλλα και η υπερδιήθηση υδατικών διαλυμάτων τους. Στα χρώματα σύμπλοκα με μέταλλα τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση εφαρμόστηκαν διάφορες φασματοσκοπικές μέθοδοι προσδιορισμού ( $^1\text{H}$  NMR, UV-Vis, FTIR, XRF, AAS). Επίσης έγινε βαφή μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος και έγινε εκτίμηση των χρωματομετρικών συντεταγμένων των βαμμένων δειγμάτων αλλά και των ιδιοτήτων αντοχής (φως, πλύσιμο, τριβή). Αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα της σειράς Π.(1-8), το αζώχρωμα Π, καθώς και το εμπορικό χρώμα Neutrilan Black MRX χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατογενών μελανών ink-jet εκτύπωσης σε ύφασμα. Στις μελάνες μετρήθηκε το pH, το ιξώδες, η αγωγιμότητα και η επιφανειακή τάση συναρτήσει του χρόνου για διάστημα 180 ημερών. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω μετρήσεις και εκτιμήσεις, παρατίθενται στη συνέχεια:

- ➔ Όλα τα σύμπλοκα χρώματα παρουσιάζουν σημεία τήξεως  $>350^\circ\text{C}$ . Αυτά τα υψηλά σημεία σ.τ. συμφωνούν με το υψηλό σημείο τήξεως των αντίστοιχων εμπορικών χρωμάτων και μπορούν να αποδοθούν στην υψηλή συμμετρία του μορίου των 1:2 συμπλόκων με δύο σουλφονικές ομάδες.
- ➔ Όλα τα σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερη απορρόφηση στο  $\lambda_{\text{max}}$  μετά την υπερδιήθηση, όπως αναμενόταν, αφού το υπερδιηθημένο χρώμα είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις και την περίσσεια μετάλλου μη-συμπλοκοποιημένου, η δε μετατόπιση του  $\lambda_{\text{max}}$  του χρώματος μετά την υπερδιήθηση είναι ασήμαντη, όπου εμφανίζεται.
- ➔ Οι δονήσεις τάσεις στα φάσματα FT-IR όλων των χρωμάτων επιβεβαιώνουν την αποδοθείσα δομή.

➔ Συμπεράσματα για την ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ:

- Σημαντικά ποσοστά ελάττωσης της περιεκτικότητας των χρωμάτων στα ανόργανα Na, S, Cl. Αυτό αποδεικνύει την καταλληλότητα της μεμβράνης PCI ES404, η οποία επιλέχθηκε μετά από επανειλημμένες δοκιμές και επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ως μεθόδου καθαρισμού των συμπλόκων χρωμάτων και αύξησης της χρωστικής ισχύος τους.
- Τα υψηλότερα % ποσοστά ελάττωσης των Na, S με την υπερδιήθηση των εμπορικών χρωμάτων σε σχέση με τα σύμπλοκα Cr που παρασκευάστηκαν, καθώς και η σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση του Cl οφείλονται στην παρουσία ανόργανων προσθέτων, ηλεκτρολυτών, διασπαρτικών μέσων στα εμπορικά χρώματα (“cutting agents”).
- Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων αντοχής και των βαφικών ιδιοτήτων των συμπλόκων χρωμάτων με Cr η έρευνα στρέφεται προς την κατεύθυνση της ελάττωσης του περιεχομένου Cr ή της αντικατάστασής του με άλλο μέταλλο π.χ. Fe, χωρίς απομείωση κατά το δυνατόν των εξαιρετικών ιδιοτήτων του χρώματος. Η % μείωση του ποσοστού του περιεχομένου μετάλλου οφείλεται στην απομάκρυνση της περίσσειας των αλάτων του μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπλόκων, δηλαδή την απομάκρυνση του ελεύθερου μετάλλου. Τα αξιοσημείωτα ποσοστά ελάττωσης κυρίως του περιεχομένου Cr αλλά και του Fe δείχνουν την καταλληλότητα της μεθόδου προς επίτευξη αυτού του στόχου της βιομηχανίας.
- Από τις μετρήσεις με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης φαίνεται η σημαντική ποσότητα ελεύθερου χρωμίου, που απομακρύνθηκε με την υπερδιήθηση. Ακολουθεί το κοβάλτιο. Τα σύμπλοκα με Co είναι χρώματα σημαντικά ανάλογα με τα σύμπλοκα του Cr. Απομάκρυνση περίσσειας μετάλλου παρατηρήθηκε σε όλα τα σύμπλοκα που συντέθηκαν.
- Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ως μεθόδου καθαρισμού και αύξησης της χρωστικής ισχύος των συμπλόκων χρωμάτων, αναντικατάστατων στη βιομηχανία για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών.

➔ Συμπεράσματα από τη ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ:

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S που είναι ανάλογη της χρωστικής ισχύος του χρώματος στο ύφασμα αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα μάλλινα υφάσματα από ό,τι στα πολυαμιδικά σε όλα τα χρώματα σύμπλοκα I. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός, ότι η πρωτεϊνική μάλλινη ίνα περιέχει πολλές κατιονικές (πρωτονιομένες) αμινοομάδες σε σχέση με την πολυαμιδική, οι οποίες δεσμεύουν με μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων (ετεροπολικές έλξεις) τις δύο ανιονικές σουλφοομάδες του χρώματος. Για τον ίδιο λόγο οι τιμές K/S των συμπλόκων χρωμάτων I είναι κατά κανόνα μεγαλύτερες από τις τιμές K/S του αζώχρωματος I (μία σουλφοομάδα). Επιπλέον και η πιθανή συναρμογή του μετάλλου με την ίνα συνεισφέρει στην αύξηση της τιμής K/S των συμπλόκων σε σχέση με το αζώχρωμα I (και τη συνακόλουθη ελάττωση της τιμής L).
- Σε όλες τις περιπτώσεις των πολυαμιδικών υφασμάτων οι τιμές K/S είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές K/S του αζώχρωματος II, ενώ είναι μικρότερες στην περίπτωση των μάλλινων υφασμάτων στα χρώματα σύμπλοκα II. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη δομική διαφορά των αζώχρωμάτων.
- Οι χρωματογραφικές συντεταγμένες L, a, b και C συμφωνούν με τις τιμές K/S αλλά και με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων.
- Με βάση τις τιμές  $h^\circ$ , για την ομάδα I το σύμπλοκο με Cr βρίσκεται στην περιοχή του μπλε, τα σύμπλοκα με Co, Cu και Al στην περιοχή του μπλε-μωβ και τα σύμπλοκα με Mn, Fe, Zn, Ni καθώς και το μη συμπλοκοποιημένο αζώχρωμα στην περιοχή του κόκκινου. Στην περίπτωση της ομάδας II το σύμπλοκο με Cr βρίσκεται επίσης στην περιοχή του μπλε καθώς και το μάλλινο ύφασμα βαμμένο με Al. Όλα τα άλλα δείγματα βρίσκονται στην περιοχή του κόκκινου. Οι μικρές διαφορές των τιμών  $h^\circ$  των χρωμάτων πριν και μετά την υπερδιήθηση υποδηλώνουν ότι δεν επηρεάζεται πρακτικά η χροιά των βαμμένων υφασμάτων από αυτή τη διεργασία καθαρισμού των χρωμάτων.

→ Συμπεράσματα από τις δοκιμές ANTOXHΣ:

- Τα σύμπλοκα αζωχρώματα παρουσιάζουν κατά κανόνα υψηλότερη αντοχή στο φως από τα μη συμπλοκοποιημένα αζωχρώματα των οποίων η αντοχή στο φως εμφανίζεται χαμηλή.
- Ιδιαίτερα τα σύμπλοκα Cr εμφανίζουν άριστη αντοχή στο φως (τιμή >7), εφαρμοζόμενα σε μάλλινο ή πολυαμιδικό ύφασμα.
- Τα άλλα σύμπλοκα παρουσιάζουν μέτριες έως άριστες αντοχές και είναι ελαφρώς καλύτερες στη περίπτωση της II ομάδας. Οι υψηλότερες τιμές αντοχής στο φως των μάλλινων υφασμάτων σε σχέση με τα πολυαμιδικά αποδίδονται στην υψηλότερη συγκέντρωση χρώματος (μεγαλύτερο K/S) των μάλλινων υφασμάτων από τα πολυαμιδικά.
- Για την ομάδα I η αντοχή στο πλύσιμο εμφανίζεται άριστη για τα σύμπλοκα Cr, Co, Fe και Cu, όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) και το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS=Color Staining). Τα υπόλοιπα σύμπλοκα παρουσιάζουν μέτρια έως καλή αντοχή στο πλύσιμο (CC και CS) εκτός του συμπλόκου του Mn, του οποίου η αντοχή εμφανίζεται χαμηλή. Αντιθέτως η αντοχή στο πλύσιμο του αζωχρώματος I είναι μέτρια.
- Για την ομάδα II τα σύμπλοκα Cr, CO, Cu και Ni παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στο πλύσιμο όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) και πολύ καλή όσον αφορά το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS=Color Staining). Έτσι τα σύμπλοκα του κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά ή συμπληρωματικά των συμπλόκων Cr με συγκρίσιμες βαφικές και χρωματικές ιδιότητες. Η αντοχή ιδιαίτερα στο φως των συμπλόκων των υπόλοιπων μετάλλων σιδήρου, αργιλίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου είναι χαμηλή.
- Οι εξαιρετικές ιδιότητες αντοχής, αλλά και η χρωστική ισχύς των συμπλόκων Cr που είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τις τιμές αντοχών και χρωστικής ισχύος των εμπορικών χρωμάτων, εξηγούν τη δυσκολία αντικατάστασης στη βιομηχανία των χρωμάτων συμπλόκων με χρώμιο και δικαιολογούν την έρευνα, που γίνεται προς την κατεύθυνση αυτή.
- Τέλος η αντοχή στην τριβή όλων των συμπλόκων, αλλά και των αζωχρωμάτων εμφανίζεται πολύ καλή έως άριστη εκτός ελαχίστων



εξαιρέσεων (κυρίως μάλλινα δείγματα), όπου αυτή εμφανίζεται χαμηλή έως μέση.

➔ Συμπεράσματα για την ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ των μελανών για ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ:

- Το pH κυρίως της μελάνης του αζωχρώματος II έχει σημαντική πτωτική τάση συναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές των υπόλοιπων μελανών δε μεταβάλλονται σημαντικά συναρτήσει του χρόνου. Τα αποδεκτά όρια τιμών του pH για τις μελάνες ink-jet εκτύπωσης είναι 6-8 (ουδέτερη περιοχή). έτσι όλες οι παρασκευασθείσες μελάνες βρίσκονται εκτός των αποδεκτών ορίων pH και χρειάζονται διόρθωση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για ink-jet εκτύπωση.
- Όλες οι μελάνες έχουν τιμές αγωγιμότητας που τις καθιστά κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια αγωγιμότητας <math><6000\mu\text{S}/\text{cm}</math>) [97-105]. Πάντως η αγωγιμότητα καλό είναι να διατηρείται κατά το δυνατόν χαμηλή. Υπάρχει μια ανοδική τάση στην αγωγιμότητα για όλες τις μελάνες.
- Γενικά όλες οι μελάνες έχουν τιμές επιφανειακής τάσης που τις καθιστούν κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια επιφανειακής τάσης = 30-60 mN/m). Υπάρχει μια ελαφρά ανοδική τάση στην επιφανειακή τάση για όλες τις μελάνες με εξαίρεση αυτή με το σύμπλοκο του Fe (II.3). Η υπερδιήθηση προκαλεί μείωση των τιμών της επιφανειακής τάσης των μελανών (UF II.1, UF II.2) λόγω της απομάκρυνσης των προσμίξεων.
- Όπως φαίνεται στο γράφημα 4.4 οι μελάνες παρουσιάζουν μια ελαφρώς ανοδική τάση. Παρατηρούμε ότι μετά την υπερδιήθηση οι τιμές του ιξώδους ελαττώνονται και αυτό είναι αναμενόμενο εφόσον απομακρύνεται κάποιο ποσοστό του περιεχομένου σε ιόντα. Τα αποδεκτά όρια ιξώδους για τις ink-jet μελάνες είναι 2-3 cps.
- Έγινε δοκιμαστικά εκτύπωση με τη μελάνη του UF II.1, δηλαδή με το σύμπλοκο του Cr μετά την υπερδιήθηση. Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε αρχικά σε χαρτί και στη συνέχεια σε μάλλινο ύφασμα. Το αποτέλεσμα της εκτύπωσης υπήρξε αρκετά ενθαρρυντικό δεδομένου του εξοπλισμού. Μελλοντική έρευνα θα βοηθούσε στη βελτίωση της εκτύπωσης και θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ε. Τσατσαρώνη και Ι. Ελευθεριάδης, *Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος*. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη, 2009.
- 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, Ορμούλια 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*, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών της κατεύθυνσης Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών του τμήματος Χημείας. Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007.
- 5) Γ. Καραγιαννίδη, Ε. Σιδερίδου, “Χημεία Πολυμερών”, Θεσσαλονίκη 2006, σελ.214.
- 6) Σ. Σαμπάνη, Πτυχιακή Εργασία, *Βαφή Ινών με Φυτικές Χρωστικές: Ακονιζά (Inula Viscosa L.)*, Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2006.
- 7) Α.Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, Α. Λιάκου, Π. Λασκαρίδου και Μ. Παπαγεωργίου, *Χημεία και Καθημερινή Ζωή. Χρώματα. Η Πράσινη Προσέγγιση*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- 8) R. Allen, “Colour Chemistry”, ICI, Pitmann Press, Bath, 1971.
- 9) H. Zollinger, “Color Chemistry, Synthesis, Properties and applications of Organic Dyes and Pigments”, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Federal Republic of Germany, 1987.
- 10) D. G. Duff and R. S. Sinclair, “Gilles ‘s Laboratory course in dyeing”, 4<sup>th</sup> Edition, The Society of dyers and Colourists, Bradford, 1989.
- 11) I. E. Ellis, “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, H. Mark, N. Gaylord and N. Bikales, eds., Interscience, Vol 5, New York 1969, σελ.264.
- 12) Α. Π. Βασιλειάδης, “Σημειώσεις Βαφικής- Τυποβαφικής”, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1984.

- 13) J. Griffiths, "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, 1976, σελ.1, 81-82.
- 14) Colour Index", 3<sup>rd</sup> Edition, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Bradford, 1975 (6 τόμοι); 3<sup>rd</sup> Edition, 4<sup>th</sup> Revision, 1997 (CD-ROM).
- 15) Emel Yildiz and Hamit Boztepe, "Synthesis of Novel Acidic Mono Azo Dyes and an Investigation of Their Use in the Textile Industry", Turk J Chem, 26:897-903 (2002).
- 16) Jin-Seok Bae, Harold S. Freeman, Ahmed El-Shafei, "Metallization of non-genotoxic direct dyes", Dyes and Pigments, 57:121-129 (2003).
- 17) Wilcock CC, Tattersfield CP. J Soc Dyers Colour 1943; 59:119.
- 18) Matthews JM. Application of dyestuffs. New York: John Wiley; 1947.
- 19) Schmitz A. J Soc Dyers Colour 1955; 71:910.
- 20) Venkataraman K. The chemistry of synthetic dyes, chapter XIV, vol I. New York: Academic Press; 1952
- 21) Trotman ER. Dyeing and chemical technology of textile fibers, 5<sup>th</sup> ed. London: Charles Griffin; 1975.
- 22) Zollinger H. Color chemistry; syntheses, properties and application of organic dyes and pigments. VCH; 1991.
- 23) Jones F. The chemistry and property of metal-complex dyes. In: Shore J, editor. Organic chemistry and application properties. Soc Dyers Colour; 1990. pp 196, 218.
- 24) Grossley ML. Am Dyest Rep 1938; 27(3):124.
- 25) Varghese J, Bhattacharyya N, Sahasrabdle AS. Colourage 1989; 3:16.
- 26) Preston C. The dyeing of cellulosic fibers. Dyer' s Company Publication Trust; 1986.
- 27) Shore J. Cellulosic dyeing. Soc Dyers Colour; 1995.
- 28) Perkins WS. Textile coloration and finishing. Durham, North Carolina: Carolina Academic Press; 1996.
- 29) K.Lemr, M.Holcapek, P.Jandera and A.Lycka, "Analysis of metal complex azo dyes by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry and multistage mass spectrometry", Rapid Commun. Mass Spectrom., 14:1881-1888 (2000).

- 30) S. E. Ghazy, A. H. Ragab, Removal of copper from water samples by sorption onto powdered limestone, *Indian Journal of Chemical Technology*, 14, 2007, 507-514.
- 31) M.A. Hashim, Soumyadeep Mukhopadhyay, Jaya Narayan Sahu, Bhaskar Sengupta, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 2355-2388.
- 32) Fenglian Fu, Qi Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 407-418.
- 33) Erol Pehlivan, Ali Mujdat Ozkan, Salih Dinc, Serife Parlayici, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, 1044-1049.
- 34) S. E. Ghazy, A. H. Gad, Separation of Zn(II) by sorption onto powdered marble wastes, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 15, 2008, 433-442.
- 35) Sevgi Kocaoba, Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 488-496.
- 36) A. Martin-Garin, J.P. Gaudet, L. Charlet, X. Vitart, A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils, *Waste Management*, 22, 2002, 201-207.
- 37) Fatima Ouadjenia-Marouf, Reda Marouf, Jacques Schott, Ahmed Yahiaoui, Removal of  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  and  $\text{Cr}(\text{III})$  ions from aqueous solution by dam silt, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010.
- 38) Upendra Kumar, Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review, *Scientific Research and Essay*, 1(2), 2006, 033-037.
- 39) Shaban E. Ghazy, Abdullah H.M. Gad, Lead separation by sorption onto powdered marble waste, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, 1-10.
- 40) M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 2011, 361-377.
- 41) Yang Du, Fei Lian, Lingyan Zhu, Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells, *Environmental Pollution*, 159, 2011, 1763-1768.
- 42) Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert Y.S. Chan, Wai-hung Lo, Sandhya Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment*, 366, 2006, 409-426.

- 43) Flaviane Vilela Pereira, Leandro Vinicius Alves Gurgel, Laurent Frederic Gil, Removal of  $Zn^{2+}$  from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD), *Journal of Hazardous Materials*, 176, 2010, 856–863.
- 44) Mohammad Ajmal, Rifaqat A.K. Rao, Rais Ahmad, Jameel Ahmad, Liaqat A.K. Rao, Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, B87, 2001, 127–137.
- 45) Haluk Aydin, Yasemin Bulut, Çiğdem Yerlikaya, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 87, 2008, 37–45.
- 46) John Mc Murry, *Οργανική Χημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, 1998.
- 47) Αθ.Π.Βαλαβανίδης, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, Πανεπιστήμιο Αθηνών*, 2005.
- 48) Ε. Μικροπούλου, Ε.Βαρέλλα, Ε. Τσατσαρώνη και Ι. Ελευθεριάδης, *Χρώμα Μερικών Φυσικών Χρωστικών της Παραδοσιακής Υφαντουργίας*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 8<sup>ο</sup> Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου 2004.
- 49) Ε.Γ.ΧΑΤΖΗΣ, MSc ΓΕΩΠΙΟΝΟΣ, *Μέτρηση Χρώματος-Χρωματομετρία* [www.cold.org.gr/MEΛΕΤΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.pdf](http://www.cold.org.gr/MEΛΕΤΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.pdf)
- 50) Natural Colouring agents <http://www.vscht.cz/lam/new/banc.pdf>
- 51) Θ. Α. Κουϊμτζή, “Ενόργανη Χημική Ανάλυση”, Θεσσαλονίκη, 1985, σελ. 68-69.
- 52) J. Park and J. Shore, *J. Soc. Dyers Colorists*, **102** (1986) 330-335.
- 53) “Giles’s Laboratory course in dyeing”, Fourth Edition by David G. Duff and Roy S.Sinclair, *Society of Dyers and Colorists*, 1989, σελ.72-73, 131-137.
- 54) *Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. Second edition of book published by Kluwer Academic Publishers, 1996, 1 – 564.*
- 55) *Metcalf and Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Publisher, McGraw-Hill Professional, 2003.*
- 56) Χ.Π. Κουτσού, Σ.Γ. Γιάντσιος, Α.Γ. Καράμπελας. Αριθμητική και πειραματική μελέτη της μεταφοράς μάζας σε στοιχεία μεμβρανών σπειροειδούς μορφής: Η επίδραση της γεωμετρίας του αριθμού Sc. 7<sup>ο</sup> ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΠΑΤΡΑ, 3-5 ΙΟΥΝΙΟΥ, 2009.

- 57) Wang, F., Tarabara, V. V. Coupled effects of colloidal deposition and salt concentration polarization on reverse osmosis membrane performance. *J. Membr. Sci.* **293** 111–123 (2007).
- 58) Σιοτόπουλος Δημήτρης. Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός. Συγκριτική μελέτη της ρύπανσης μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης και υπερδιήθησης από οργανικές ενώσεις. Διδακτορική Διατριβή. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2010.
- 59) Κατσουφίδου Κωνσταντίνα Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Επεξεργασία νερού με μεμβράνες υπερδιήθησης για απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών. Διδακτορική Διατριβή. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009.
- 60) S. Sostar-Turk, M. Simonič, I. Petrinič. Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes and Pigments*. 64(2). 2005. 147-152.
- 61) M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*. 138. 2001. 75-82.
- 62) Cheima Fersi, Lassaad Gzara, Mahmoud Dhahbi. Treatment of textile effluents by membrane technologies. *Desalination*. 185. 2005. 399-409.
- 63) Cheima Fersi, Mahmoud Dhahbi. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*. 222. 2008. 263-271.
- 64) D. Karamanis, K.G. Ioannides and K.C. Stamoulis: Determination of <sup>226</sup>Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and  $\alpha$ -spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 573-574 (2006) 319-327.
- 65) C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, K. Ioannides, K. Gravani: A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence, multivariate statistics and mineralogical analysis. *Analytica Chimica Acta* 573-574 (2006) 347-353.
- 66) D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos: Efficiency of an Al-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions. *Water Research* 41 (2007) 1897-1906.
- 67) D. Karamanis, K.G. Ioannides, K.C. Stamoulis: Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece. *Desalination* 213 (2007) 90-97.
- 68) R. Cesareo, A. Castellano, A. M. Cuevas, *Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of thin and intermediate environmental samples*, *X Ray Spectrometry*, (23), pp 257-264, (1998).

- 69) J. M. Jaklevik, A. C. Thomson, *X-ray methods for the chemical characterization of atmospheric aerosols*, Nuclear Instruments and Methods, (193), pp 309-314, (1982).
- 70) P. H. McMurry, *A review of atmospheric aerosol measurements*, Atmospheric Environment, (34), pp 1959-1999, (2000).
- 71) C. Petaloti, A. Triantafyllou, Th. Kouimtzis, C. Samara, *Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece*, Chemosphere, (65), pp 2233-2243, (2006).
- 72) P. J. Potts, P. C. Webb, *X-ray fluorescence spectrometry*, Journal of Geo-chemical Exploration, (44), pp 251-296, (1992).
- 73) W. E. Wilson, J. C. Chow, C. Claiborn, W. Fucheng, J. Engelbrecht, J. G. Watson, *Monitoring of particulate matter outdoors*, Chemosphere, (49), pp 1009-1043, (2002).
- 74) D. Karamanis, K. Stamoulis, K. Ioannides, D. Patiris: *Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia*. Desalination 224 (2008) 250-260.
- 75) D. Karamanis, K.G. Ioannides, K.C. Stamoulis: *Environmental assessment of natural radionuclides and heavy metals in waters discharged from a lignite-fired power plant*. Fuel 88 (2009) 2046-2052.
- 76) Sperling M, Xu S, Welz B (1992) Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line Preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. Analytical Chemistry .64, 3101-3108.
- 77) Γιαννοπούλου Ευγενία και Εταιρίδου Κυριακή. *Μεταπτυχιακή εργασία: Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Μυτιλήνη 2005.
- 78) Gurvinder S. Jolly, Roger Stephens Multi-channel measurements by non-dispersive magneto-optic rotation. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 39 (2-3).1984. 335-342.
- 79) Ralph E. Sturgeon , S. N. Willie , S. S. Berman. Atomic absorption determination of lead at picogram per gram levels by ethylation with in-situ concentration in a graphite furnace. *Anal. Chem.* 1989. 61 (17). 1867-1869.
- 80) Θ. Α. *Κουϊμτζή*. *Ενοργανη Χημική Ανάλυση*, Θεσσαλονίκη 1985.

- 81) Methods of Test for Colour Fastness of Textiles and Leather. The Society of Dyers and Colourists. BS 1006:1990. Bradford UK.
- 82) Z. Yi, F. Jihong, C. Shuilin, *Coloration Technology*, **121** (2005) 76-80.
- 83) D. Sarma, S. Liker, "Water-based Inks for Textile Printing", IS & T's NIP 21 International Conference on Digital Printing Technologies, Baltimore, Maryland, 2005.
- 84) T. Yamamoto, M. Haruta, S. Koike, K. Shirota, A. Yoshirita, M. Suzuki, "Textile-printing Method, Printed Textile obtained Thereby and Ink", U.S. Patent 5, 888, 253, U.S.A., 1999.
- 85) J. E. Kaeding, "Ink Recording Element Containing Stabilized Polymer Particles", U.S. Patent 20030198761, U.S.A., 2003.
- 86) M. Holbrook, B. Meyrick, "Aqueous Ink Compositions", W.O. 1998014524, W.O., 1998.
- 87) A. Hancock, L. Lui, *Pigment & Resin Technology*, **33** (2004) 280-286.
- 88) A. Umada, K. Azuma, N. Tanaka, N. Takizawa, T. Tsutsumi, "Water- Based Ink For Inkjet Printing", WO2006046759, W. O., 2006.
- 89) N. Srivastana, A. Roy, N. Pant, H. Nagpal, C. R. Vohra, A. N. Bhaskarwar *Chem. Eng. Sci.*, **60** (2005) 1725-1731.
- 90) Y. Kawashima, H. Morimoto, T. Takagi, T. Abe, "The Development of New Disperse Dye Inks for Inkjet Textile Printing", 2003, σελ. 630-632.
- 91) N. Jones, S. J. Sargeant, K. Sargeant, J. C. Briggs, "Characterizing and Modeling Coalescence in Inkjet Printing", IS & T's NIP 14: International Conference on Digital Printing Technologies, Toronto, Ontario, Canada, 1998.
- 92) B. Vogt, "Stability Issues and Test Methods for Ink Jet Materials", Department of Image Engineering University of Applied Science, Cologne, Germany, 2001.
- 93) H. Ujiie, "Textile Design Education in Digital Inkjet Fabric printing", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.
- 94) J. C. Owens, "A Tutorial on Printing".
- 95) C. Yoon, J.-Choi, B.-Koob, Y.-. Jeong, *Coloration Technology*, **121** (2005) 13-17.
- 96) L. P. Chapman, C. L. Istook, "Virtual Designing in 3D for Textile Printing", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.



- 97) G. M. Lawrence, "Digital Printing and Traditional Surface Design Techniques", Department of Textile and Apparel, Technology and Management, North Carolina, Raleigh, 2002.
- 98) D. Langevin, *Advances in Colloid and Interface Science*, **88** (2000) 209-222.
- 99) S. Daplyn, L. Lin, *Pigment & Resin Technology*, **32** (2003) 307.
- 100) A. Dehghani, F. Jahanshah, D. Borman, K. Dennis, J. Wang, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **16** (2004) 262-273.
- 101) A. Tian, K. Fang, X. Zhang, S. Fu, C. Wang, X. Jiang, "Colour properties of disperse dye inks and pigment inks on polyester fabrics", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, Anchorage, Alaska, 2007, σελ. 536-539.
- 102) I. Holme, *Text Mag.*, **1** (2004) 11-16.
- 103) G. Schulz, *Melliand Textilberichte*, **83** (2003) 154.
- 104) B. Siegel, K. Siemensmeyer, M. Dorer, *Melliand Textilberichte*, **79** (1993) 867.
- 105) K. Siemensmeyer, M. Dover, *Melliand Textilberichte*, **80** (1999) 297.
- 106) R. P. Buck, S. Rondini, A. K. Convigton, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson, *Pure Appl. Chem.*, **74** (2002) 2169.
- 107) I. A. Μουμτζής, Δ. Π. Σαζού, "Ηλεκτροχημεία", Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997, σελ. 171-173.
- 108) K. Shinoda, M. Fukuda, Carlsson A., *Langmuir*, **6** (1990) 334-337.
- 109) Κ. Παναγιώτου, "Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κολλοειδή συστήματα", Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1998, σελ. 29-31.
- 110) C. Wester, "Measurements of Interfacial Tension and Surface Tension General Review for Practical Man", GIT Fachzeitschrift fur das Laboratorium, Hamburg, Germany, 1980, σελ. 642-648, 734-742.
- 111) Π. Μ. Καραμπίνας, Γ. Ι. Κοκκινίδης, Α. Γ. Αναστασόπουλος-Τζάμαλης, Γ. Χ. Ριτζούλης, "Σημειώσεις Φυσικής Χημείας Καταστάσεων της Ύλης και Θερμοδυναμικής", Τμήμα Εκδόσεων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 62-63.
- 112) I. A. Μουμτζής, "Πειραματική Φυσική Χημεία", Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994, σελ. 23-28.
- 113) G. R. M. Green, *Pigment & Resin Technology*, **26** (1997) 357-362.

- 114) D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, K. Y. Rani, “Viscosity of Liquids-Theory, Estimation, Experiment and Data”, Springer, 2006.
- 115) Παραπομπή [112], σελ.182.
- 116) H. Macholdt, “Pigments and Dyes for Non-Planar Printing Applications”, IS & T’s NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies”, San Diego, California, 2002.
- 117) M Fryberg, Rev. Prog. Color., **35** (2005) 1-30.
- 118) K. Dunkerley, Rev. Prog in Coloration, **11** (1981) 74.
- 119) A. Deghani, F. Jahanshah, D. Borman, K. Dennis and J. Wang, International Journal of Clothing Science and Technology, **16** (2004) 262-273.
- 120) C. T. Kosolia, E.G. Tsatsaroni, J. Appl. Polym. Sci., **116** (2010) 1422-1427.
- 121) C. T. Kosolia, E. G. Tsatsaroni, N. F. Nikolaidis, Coloration Technology, **127** (2011) 357-364.
- 122) C. T. Kosolia, E. M. Varka, E. G. Tsatsaroni, J. of Surfactants and Detergents, **14** (2011) 3-7.
- 123) S. Fu, G.Zhang, C. Du, A. Tian, J. Appl. Polym. Sci., **121** (2011) 1616-1622.
- 124) D. Tyler, Textile Progress, **37** (2005) 1-64.
- 125) H. Ujiie, “Digital Printing of Textiles”, Ed.V. Cahill, CRC Woodhead Publishing, Campridge, 2006, Chapter 1, σελ.1.
- 126) J. Provost, Surface Coating International (JOCCA), **77** (1994) 36-41.
- 127) Stork Textile Printing Group, “Developments in the textile printing industry”, 2002.
- 128) V. Cahill, “Digital Textile Printing 2004” Presentation, VCE Solutions, Philadelphia University, Salt Lake City, UT, 2004.
- 129) R. A. Work III, J.P.Kane, “Developments in Jet Inks for Textile Printing”, Dupont Co., Wilmington DE.
- 130) H. P. Le, Journal of Imaging Science and Technology, **42** (1998) 49-62.
- 131) L. Lin, X. Bai, Pigment and Resin Technology, **33** (2004) 238-244.
- 132) D. E. Bugner, P. Artz, “A Comparison of the Image Stability of Digital Photographic prints Produced by Various Desktop Output Technologies”, IS & T’s NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.
- 133) P. S.Choi and others, Textile Asia, **34** (2003) 21.

- 134) T. Phillips, "DOD Printhead Considerations", IMI Europe, Imperial College London, England, 2008.