

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

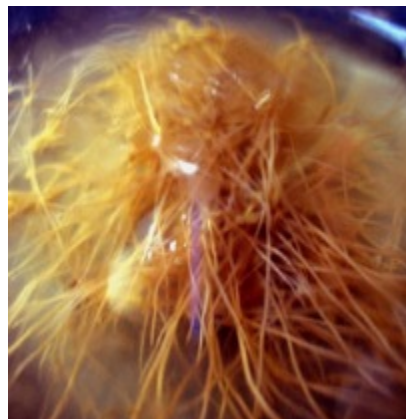


**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΒΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΚΑΙ
ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ ΑΝΝΑΤΤΟ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ**

ΝΑΪΔΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: ΛΕΚΤ. Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΑΪΔΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΒΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΚΑΙ
ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ ΑΝΝΑΤΤΟ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ**

εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τομέα Χημικής
Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Λέκτορας ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ- Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγήτρια ΕΥΦΟΡΙΑ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ- Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Επικ. Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ- Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε σύμφωνα με τη Γ.Σ.Ε.Σ. 261/25-10-2013, για τη κρίση της Διπλωματικής Εργασίας του Ναΐδη Παναγιώτη, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 19/12/2013, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο ΜΕΛΕΤΗ ΒΑΦΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ ΑΝΝΑΤΤΟ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ και την ενέκρινε με βαθμό ΔΕΚΑ (10).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Πρόλογος	1
Περίληψη	2
I. Θεωρητικό μέρος.....	3
1.1 Υφάνσιμες ίνες.....	4
1.1.1 Ιστορική αναδρομή	4
1.1.2 Χαρακτηριστικά ιών	5
1.1.3 Ταξινόμηση των ιών.....	6
1.1.4 Φυσικές κυτταρινικές ίνες-βαμβάκι.....	6
1.1.5 Φυσικές πρωτεϊνικές ίνες-μαλλί	9
1.1.6 Τεχνητές πολυαμιδικές ίνες-νάιλον	14
1.1.7 Πολυεστερικές ίνες	15
1.2 Χρωστικές.....	16
1.2.1 Κατάταξη χρωστικών.....	16
1.2.2 Τα χρώματα του φάσματος-η αίσθηση του χρώματος.....	17
1.2.3 Σχέση χρώματος-δομής.....	20
1.3 Φυσικές χρωστικές.....	24
1.3.1 Ταξινόμηση φυσικών χρωστικών	25
1.3.2 Η φυσική χρωστική αννάττο.....	26
1.4 Ισόθερμες προσρόφησης.....	29
1.4.1 Ισόθερμη Freundlich	31
1.4.2 Ισόθερμη Langmuir.....	32
1.4.3 Ισόθερμη Nerst.....	32
1.4.4 Ισόθερμη BET	33

1.5 Η τεχνική της υπερδιήθησης στη συμπύκνωση και τον καθαρισμό των χρωμάτων	34
II. Πειραματικό μέρος.....	41
2.1 Υλικά	42
2.2 Συσκευές	42
2.3 Μέθοδοι	44
2.3.1 Προκατεργασία υφασμάτων	44
2.3.2 Μέτρηση της απορρόφησης στο μήκος κύματος λ_{\max}	44
2.3.3 Βαφές	45
2.3.4 Υπερδιήθηση (ultrafiltration) υδατικού διαλύματος αννάττο.....	46
3. Αποτελέσματα	48
3.1 Αποτελεσματα βαφής κατεργασμένου βαμβακιού και νάιλον σε όξινο και αλκαλικό pH, με διάφορες συγκεντρώσεις NaCl	48
3.2 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού, πολυεστέρα) σε διάφορες θερμοκρασίες και τόνους βαφής, και σε pH \approx 4,5 (καμπύλες εξάντλησης ή exhaustion curves).....	50
3.3 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού) σε θερμοκρασία 98°C, pH \approx 4,5, χρόνο 2 ωρών, και αποτελέσματα βαφής κατεργασμένου πολυεστέρα σε θερμοκρασία 130°C, pH \approx 4,5, χρόνο 2 ωρών (ισόθερμες ισορροπίας προσρόφησης ή equilibrium adsorption isotherms).....	55
3.4 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού, πολυεστέρα) σε διάφορες θερμοκρασίες , σε pH \approx 4,5 (καμπύλες εξάντλησης ή exhaustion curves), με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση (ultrafiltration) του αννάττο σε τόνο βαφής 4%	63
3.5 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού) σε θερμοκρασία 98°C, pH \approx 4,5, χρόνο 2 ωρών, και αποτελέσματα βαφής κατεργασμένου πολυεστέρα σε θερμοκρασία 130°C, pH \approx 4,5, χρόνο 2 ωρών (ισόθερμες ισορροπίας προσρόφησης ή equilibrium adsorption isotherms) με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση (ultrafiltration)	68
3.6 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων σε γραφήματα από τις βαφές των προαναφερθέντων υποστρωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες και σε τόνο βαφής 4% (καμπύλες εξάντλησης), με εμπορικό χρώμα αννάττο και με χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση	74

3.7 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων βαφών των προαναφερθέντων υποστρωμάτων σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμες προσρόφησης), με εμπορικό χρώμα αννάττο και με χρώμα που προέκυψε από υπερδιήθηση.	78
3.8 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων.....	82
Βαμβάκι.....	82
Νάιλον.....	82
Μαλί.....	83
Πολυεστέρας.....	83
3.9 Αποτελέσματα απορροφήσεων στο ορατό- υπεριώδες (uv-vis) υδατικού διαλύματος εμπορικού αννάττο και υδατικού διαλύματος με χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση (ultrafiltration) του αννάττο.....	84
4. Γενικά συμπεράσματα	85
Βιβλιογραφία	88

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών με έμφαση στη Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών.

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου κ. Νικολαΐδη Νικόλαο, λέκτορα του τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για την επιλογή του πρωτότυπου θέματος, την καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης του μεταπτυχιακού.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την καθηγήτρια κ. Τσατσαρώνη Ευφορία και τον επίκουρο καθηγητή κ. Ελευθεριάδη Ιωάννη για τη βοήθειά τους στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και την αποδοχή της συμμετοχής τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επίσης ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα κ. Ζαρκογιάννη Μαρία και την κ. Λυκίδου Σμαρώ, Ε.Ε.ΔΙ.Π. του τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και τη συνάδελφο κ. Λίλη Μισχοπούλου για την άψογη συνεργασία κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, λόγω των αυστηρών προδιαγραφών που θεσπίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και αφορούν στην προστασία του περιβάλλοντος, αυξάνεται συνεχώς το ενδιαφέρον για τη χρήση φυσικών χρωστικών στη βαφή υφάνσιμων ινών. Μέσω της χρήσης φυσικών χρωστικών, αντί των συνθετικών, μπορεί να επιτευχθεί ελάττωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος.

Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία η βαφή φυσικών αλλά και συνθετικών ινών με τη φυσική χρωστική αννάττο (εμπορική ονομασία). Οι διάφορες βαφές έλαβαν χώρα σε προκατεργασμένα υποστρώματα βαμβακιού, μαλλιού, νάιλον και πολυεστέρα, σε διαφορετικούς τόνους βαφής και θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η τεχνική της υπερδιήθησης σε υδατικό διάλυμα της συγκεκριμένης χρωστικής, που είχε ως στόχο τη συμπύκνωση και τον καθαρισμό της, με τη χρήση μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης. Με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση, επαναλήφθηκε μέρος των προαναφερθέντων βαφικών διαδικασιών, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Τέλος, μελετήθηκαν και αποτιμήθηκαν οι βαφικές ιδιότητες της χρωστικής πριν και μετά την υπερδιήθηση, με τη χρήση της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού (UV – VIS).

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ

1.1.1 Ιστορική αναδρομή

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

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

Και ενώ το βαμβάκι αποτελεί και θα αποτελεί για πολλά ακόμη χρόνια την κύρια υφάνσιμη ίνα και οι φυσικές υφάνσιμες ίνες γενικά καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής, η μεγάλη αύξηση του γήινου πληθυσμού κατέστησε αναγκαία την εξεύρεση 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 οι 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 νάυλον 66 και του νάυλον 6 και η βιομηχανική παραγωγή του (Du Pont de Nemours)
- Η ανάπτυξη και η 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 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.

1.1.2 Χαρακτηριστικά ινών

Κάθε ίνα χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω μεγέθη:

Πυκνότητα (fineness)

Το πάχος των ινών κυμαίνεται μεταξύ 10-50μm. Όμως ακόμη και η ελάχιστη διαταραχή της ομοιομορφίας της ίνας και της διατομής ης επηρεάζει το πάχος της και εμποδίζει την αξιόπιστη μικροσκοπική μέτρηση. Έτσι για μία στατιστική 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 g 1.000 m της ίνας. Η τιμή tex αντικατέστησε την παλιότερα χρησιμοποιούμενη μονάδα denier, που εκφράζει το βάρος 9.000m της ίνας σε g.

Συνεκτικότητα (tenacity)

Αυτή εκφράζει τη δύναμη που χρειάζεται να εφαρμοσθεί 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 ανάλογα 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%.

1.1.3 Ταξινόμηση των ινών

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

Μια συμβατική κατάταξη των ινών είναι αυτή που ακολουθεί :

Φυσικές ίνες

Φυτικές (κυτταρινικές) ίνες : Βαμβάκι, λινό, κάνναβη, σίζαλ κ.λ.π.

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

Τεχνητές ίνες

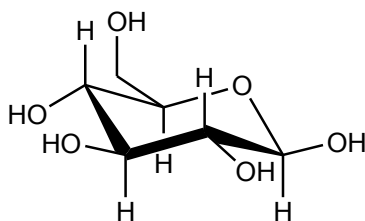
Προερχόμενες από φυσικά πολυμερή : Αναγεννημένη κυτταρίνη (ραιγιόν βισκόζης, modal), οξικοί εστέρες της κυτταρίνης, πρωτεϊνικές (καζεΐνη).

Προερχόμενες από συνθετικά πολυμερή (συνθετικές) : Πολυπροπυλένιο, πολυακριλονιτρίλιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαμίδια, (νάυλον 6, νάυλον 66) πολυεστέρες, πολυουρεθάνες.

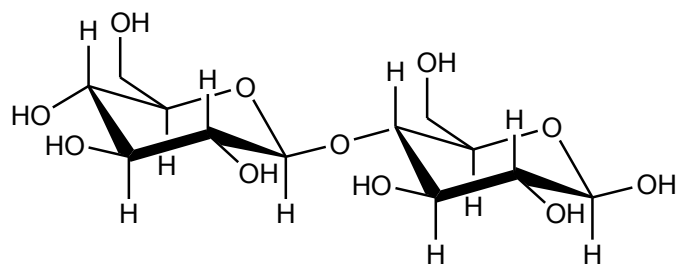
Άλλες (ανόργανες) : Ίνες άνθρακα, γυαλιού, μεταλλικές.[1]

1.1.4 Φυσικές κυτταρινικές ίνες-βαμβάκι

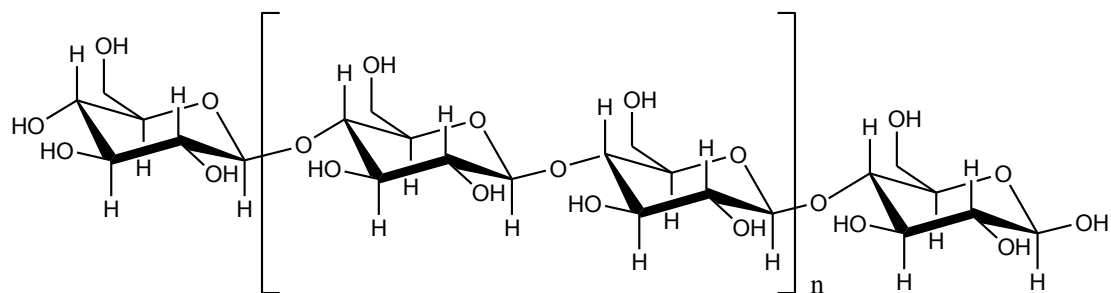
Το βαμβάκι αποτελεί τη σημαντικότερη φυσική κυτταρινική ίνα, η οποία είναι το κύριο συστατικό όλων των φυτικών υφάνσιμων ινών. Από χημική άποψη αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη 1, η οποία αποτελεί το κύριο συστατικό όλων των φυτικών υφάνσιμων ινών. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές, ένας μη ζαχαροειδής πολυσακχαρίτης με επαναλαμβανόμενες μονάδες κελλοβιόζης, η οποία είναι μία διμερής β-D-γλυκόζη, ενωμένες μεταξύ τους με 1,4-β-γκυκοζιτικούς δεσμούς. Το μοριακό βάρος της κυτταρίνης ποικίλλει ανάλογα με την προέλευσή της. Η κυτταρίνη του βαμβακιού έχει μοριακό βάρος περίπου 500.000 και βαθμό πολυμερισμού $n > 3.000$.



β-D-γλυκόζη



Κελλοβιόζη



Κυτταρίνη

Σχήμα 1.1.1 Οι συντακτικοί τύποι της β-D-γλυκόζης

Η κυτταρίνη απαντάται σε περισσότερες της μιας κρυσταλλικές μορφές με σπουδαιότερες της I και II. Με τη μορφή I απαντάται 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 ινών μεταβάλλεται, όπως φαίνεται παρακάτω : κυτταρίνη 70%, μερσερισμένη κυτταρίνη (κυτταρίνη II) 50%, ανηγμένη κυτταρίνη 40%, οξικοί εστέρες της κυτταρίνης 40%.

Γενικά οι ίνες αποτελούνται από κρυσταλλικές περιοχές, στις οποίες τα μακρομόρια είναι τακτοποιημένα, προσανατολισμένα με κανονικό, αυστηρό τρόπο 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. Καταρχήν 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 υδρολύουν τους γλυκοζιτικούς δεσμούς. Έτσι προκαλούν αποπολυμερισμό και προκύπτουν οι υδροκυτταρίνες, που διασπώνται πολύ εύκολα παραπέρα.

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

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

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

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

Η επίδραση οξειδωτικών στην κυτταρίνη προκαλεί διάνοιξη του δακτυλίου της γλυκόζης χωρίς αποπολυμερισμό, οπότε προκύπτουν οι οξυκυτταρινικές. Αυτές διασπώνται πολύ εύκολα παρουσία αλκαλίων με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά η αντοχή της ίνας. Πάντως η χρήση ήπιων οξειδωτικών, όπως NaClO₃ και H₂O₂, υπό κατάλληλες συνθήκες ως λευκαντικών δεν επηρεάζει πρακτικά το βαμβάκι.

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

Τέλος η παρατεταμένη επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας(ηλιακού φωτός) προκαλεί ελάττωση της αντοχής και κιτρίνισμα της βαμβακερής ίνας.

Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η παρατεταμένη θέρμανση στους 120°C λόγω σχηματισμού οξυκυτταρινών. Θέρμανση στους 120°C καταστρέφει το βαμβάκι σε λίγα λεπτά. Αντίθετα η ξηρή μικρής διάρκειας θέρμανση δεν έχει βλαπτική επίδραση σε αυτό.

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

Από τις υπόλοιπες φυσικές κυτταρινικές υφάνσιμες ίνες η σπουδαιότερη, το λινάρι, ήταν η πρώτη υφάνσιμη ίνα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος από την αρχαιότητα

στην Αίγυπτο. Η περιεκτικότητά του σε κυτταρίνη κυμαίνεται από 65-89%. Επίσης περιέχει πηκτίνη 2-75, πρωτεΐνες 2-5%, λιγνίνη 1-5%.

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

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

A. μήκος 26-60 mm, Αιγυπτιακό, Σουδανικό, Ισραηλινό.

B. μήκος 13-33 mm, Αμερικάνικο

Γ. μήκος 9-25 mm, Ινδικό, Ασιατικό(γενικώς) [1,2]

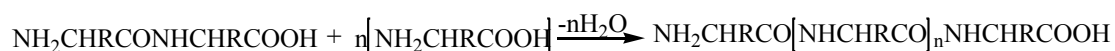
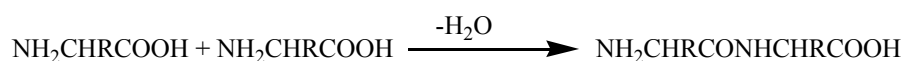
1.1.5 Φυσικές πρωτεϊνικές ίνες- Μαλλί

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.

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

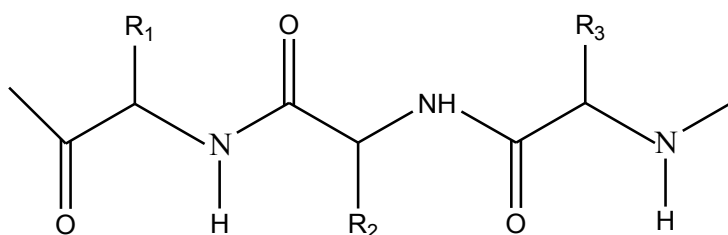
Αν και ανήκει στην κατηγορία των κερατινών, το μαλλί στην πραγματικότητα περιέχει μόνο 82% κερατινοειδείς πρωτεΐνες που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση κυστίνης. Περίπου 17% της μάλλινης ίνας συντίθεται από μη κερατινοειδείς πρωτεΐνες (χαμηλής περιεκτικότητας σε κυστίνη), ενώ περιέχει επίσης 1% μη πρωτεϊνικό υλικό, κηρώδη λιπίδια και μικρή ποσότητα πολυσακχαριτών. Οι μη κερατινοειδείς πρωτεΐνες και τα λιπίδια δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στην ίνα, αλλά συγκεντρώνονται σε ορισμένα σημεία.

Οι πρωτεΐνες είναι φυσικά πολυμερή με μεγάλη σχετική μοριακή μάζα. Είναι πολύ διαδεδομένες στη φύση ως βασικά συστατικά ζωικών και φυτικών ιστών. Βασικές δομικές μονάδες των πρωτεϊνών είναι τα α-αμινοξέα, όπου η πλευρική αλυσίδα R μπορεί να είναι αλειφατική ή αρωματική ή κυκλική ομάδα. Με εξαίρεση τη γλυκίνη τα αμινοξέα των πρωτεϊνών είναι οπτικώς ενεργά εξαιτίας της ύπαρξης ασύμμετρων ατόμων άνθρακα. Οι πρωτεΐνες σχηματίζονται με συμπύκνωση L-α-αμινοξέων από τις καρβοξυ- και αμινο-ομάδες τους. Δύο μόρια αμινοξέων συμπυκνώνονται προς σχηματισμό ενός διπεπτιδίου. Συμπύκνωση περισσοτέρων μορίων του ίδιου ή διαφορετικών αμινοξέων δίνει ένα γραμμικό πολυμερές. Μια τέτοια ένωση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φυσικό πολυαμίδιο γιατί οι δομικές μονάδες ενώνονται με μια αμιδική ομάδα. Στην περίπτωση των πρωτεϊνών ωστόσο η επαναλαμβανόμενη μονάδα $-NHCHRCO-$ ονομάζεται πεπτίδιο και οι αντίστοιχες ενώσεις πολυπεπτίδια.



Η πλήρης υδρόλυση του μαλλιού δίνει ένα μείγμα 18 αμινοξέων. Αυτά είναι η γλυκίνη, η αλανίνη, η φαινυλανίνη, η βαλίνη, η λευκίνη, η ισολευκίνη, η σερίνη, η θρεονίνη, η τυροσίνη, η ιστιδίνη, η αργινίνη, η λυσίνη, η μεθειονίνη, η κυστίνη, η θρυπτοφάνη, η προλίνη, το ασπαραγινικό και γλουταμινικό οξύ. Οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες των αμινοξέων αυτών ποικίλουν στους διάφορους ερευνητές. Οι διαφορές αυτές είτε οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα, είτε κυρίως είναι πραγματικές οφειλόμενες σε διάφορους παράγοντες : σημαντικές διαφορές ως προς τη σύσταση των αμινοξέων μπορούν να προκύψουν είτε μεταξύ ινών διαφορετικών ατόμων του ίδιου είδους, είτε ακόμη σε διάφορα σημεία μιας ίνας του ίδιου ζώου. Οι διαφορές αυτές επηρεάζονται από τη γενετική προέλευση φυσιολογική κατάσταση και διατροφή του ζώου. Διαφορετικές καιρικές συνθήκες επίσης, στις οποίες υπόκειται το μαλλί, πριν ακόμη αποσπασθεί από το πρόβατο, είναι υπεύθυνες για τις διαφορές στην επί τοις εκατό περιεκτικότητα των πρωτεϊνών σε αμινοξέα. Η μέθοδος καθαρισμού του δείγματος επίσης πριν από την ανάλυση επηρεάζει το αποτέλεσμα.

Η γενική δομή ενός πολυπεπτιδίου του μαλλιού δίνεται στο σχήμα 1.1.2, όπου R_1 , R_2 , R_3 , είναι πλευρικά αμινοξέα. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες στο μαλλί πιστεύεται ότι σχηματίζουν μια έλικα. Αυτή η διευθέτηση είναι υπεύθυνη για το χαρακτηριστικό pattern x-ray της κερατίνης.



Σχήμα 1.1.2

Οι πλευρικές αλυσίδες R₁, R₂, R₃, ποικίλουν ως προς το μέγεθος και τη χημική δομή τους. Οι μη πολικές πλευρικές αλυσίδες της γλυκίνης, αλανίνης, φαινυλανίνης, βαλίνης, λευκίνης, ισολευκίνης έχουν χαμηλή δραστηριότητα και περιορισμένο υδρόφοβο χαρακτήρα. Η σερίνη, θρεονίνη, τυροσίνη περιέχουν υδροξυ-ομάδες, οι οποίες καθιστούν τις πλευρικές αλυσίδες τους πολικές και χημικά δραστικότερες από τις προηγούμενες υδρογονοανθρακικές αλυσίδες, ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι πλευρικές αλυσίδες, που κυρίως επηρεάζουν τις ιδιότητες του μαλλιού, βαφικές και άλλες, είναι αυτές που περιέχουν όξινες ή βασικές ομάδες. Όξινες καρβοξυ-ομάδες υπάρχουν σε πλευρικό ασπαρτικό και γλουταμινικό οξύ, ενώ η ιστιδίνη, αργινίνη και λυσίνη περιέχουν βασικές πλευρικές αλυσίδες-ιμιδαζολικές, γουανιδικές και αμινο-ομάδες αντιστοίχως.

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

Εκτός από ένα μικρό ποσό του αμινοξέος μεθειονίνη, το θείο στο μαλλί υπάρχει υπό τη μορφή του αμινοξέος κυστίνη. Οι δισουλφιδικοί δεσμοί της κυστίνης σχηματίζουν είτε inter- είτε intra- σταυροδεσμούς. Στους δια-πεπτιδικούς σταυροδεσμούς οφείλεται η μεγαλύτερη σταθερότητα και η μικρότερη διαλυτότητα της κερατίνης, σε σύγκριση με άλλες πρωτεΐνες.

Ένας άλλος τύπος ομοιοπολικών σταυροδεσμών στο μαλλί είναι οι ισοπεπτιδικοί δεσμοί. Αυτοί σχηματίζονται μεταξύ της ε-NH₂ της λυσίνης και των β- και γ-καρβοξυομάδων του ασπαρτικού ή γλουταμινικού οξέος, με επικρατέστερους τους ισοπεπτιδικούς της ε-(γ-γλουταμινο) λυσίνης.

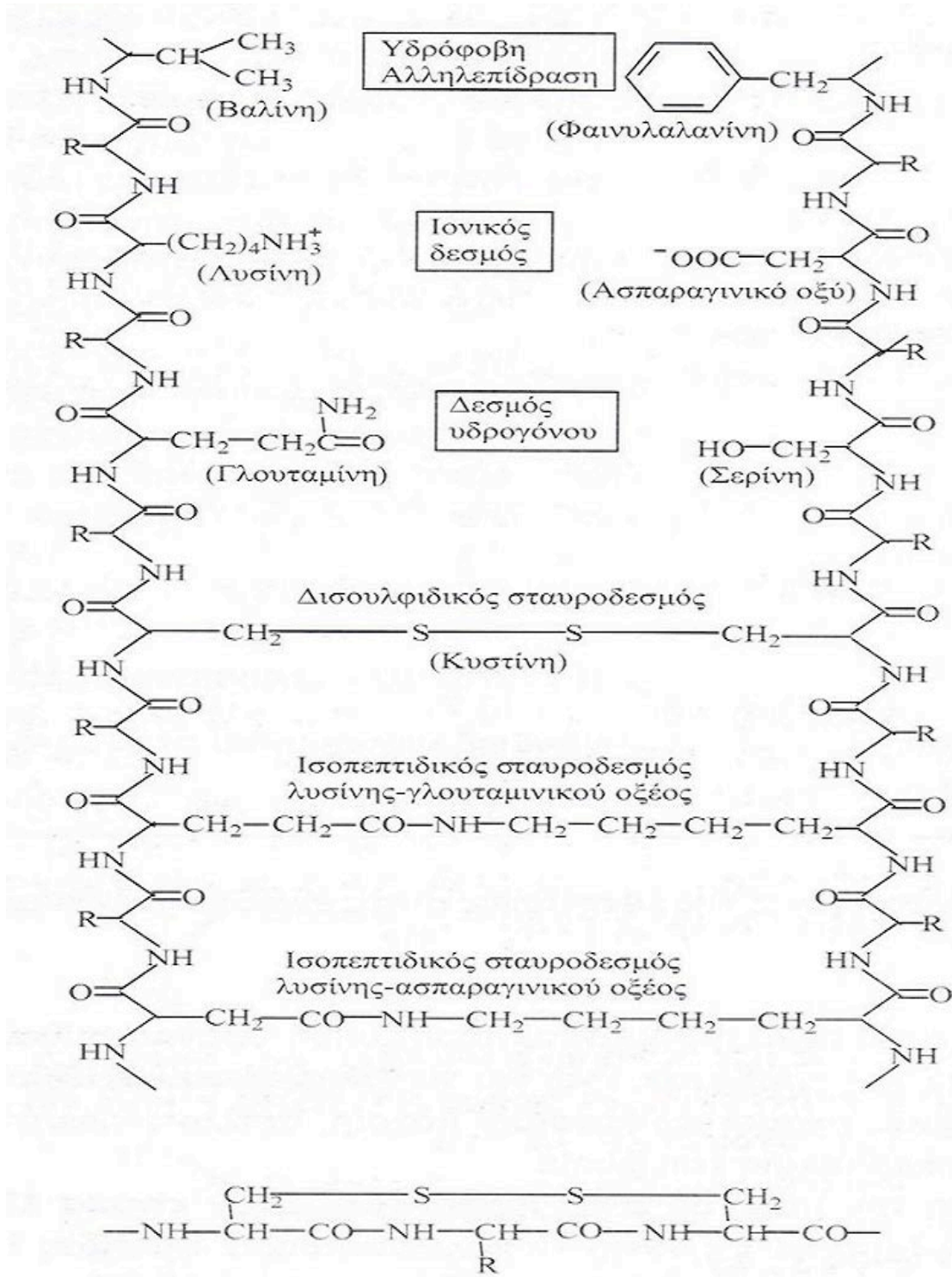
Οι μη πολικοί δεσμοί είναι επίσης δια- και ενδο-πεπτιδικοί με μεγάλη σημασία στις ιδιότητες της ίνας και κατατάσσονται σε τρεις κύριες ομάδες.

Δεσμοί υδρογόνου : Οι –CO- και –NH- ομάδες στην πεπτιδική αλυσίδα και οι αμινο- και καρβοξυ-ομάδες των πλευρικών αλυσίδων σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται ακόμη και μεταξύ των πλευρικών αμινοξέων μέσα στην ίδια α-ελικοειδή αλυσίδα.

Ιονικοί δεσμοί : Οι πλευρικές αλυσίδες περιέχουν περίπου ίδιο αριθμό βασικών αμινο- και όξινων καρβοξυ-ομάδων. Αυτές οι ομάδες είναι υπεύθυνες για την επαμφοτερίζουσα φύση της ίνας και την ικανότητά της να ενώνεται με όξινες ή βασικές ενώσεις : Στο ισοηλεκτρικό σημείο όλες αυτές οι ομάδες είναι πλήρως ιονισμένες και το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο της ίνας είναι μηδέν. Μεταξύ των αμινο- και καρβοξυ- ομάδων ασκούνται ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις π.χ. λυσίνη $\text{NH}_3 \dots \text{OOC}$ - ασπαρτικό οξύ. Αυτοί οι ιονικοί δεσμοί ονομάζονται επίσης δεσμοί άλατος και έχουν άμεση σχέση με το pH. Η ύπαρξή τους προτάθηκε για να εξηγηθούν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες της ίνας με τη μεταβολή του pH. Μαζί με τους δεσμούς υδρογόνου επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες του ξηρού μαλλιού. Και οι δύο τύποι δεσμών καταστρέφονται βαθμηδόν, όταν το μαλλί απορροφά νερό, αλλά ακόμη και όταν η ίνα είναι κορεσμένη, μερικοί από αυτούς παραμένουν στη δομή της πρωτεϊνικής ίνας. Πάντως η συμμετοχή τους στις φυσικές ιδιότητες του υγρού μαλλιού είναι πολύ μικρότερη απ'ότι του ξηρού.

Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις (δεσμοί) : Υπάρχουν μεταξύ μη πολικών ομάδων, αλανίνης, φαινυλανίνης, λευκίνης, ισολευκίνης και σχηματίζονται μεταξύ δύο μη-πολικών πλευρικών αλυσίδων με σύγχρονη αποβολή συνεζευγμένων μορίων νερού. Αυτός ο τύπος δεσμών συνεισφέρει στη μηχανική αντοχή της κερατίνης (ιδιαίτερα παρουσία μεγάλων ποσοτήτων νερού).

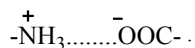
Οι ελεύθερες αμινο- και καρβοξυ-ομάδες στο μακρομόριο της κερατίνης σχηματίζουν εσωτερικά άλατα. Τα μόρια έλκονται μεταξύ τους ηλεκτροστατικά και σχηματίζουν δέσμες. Έτσι μια σχηματική παράσταση του μακρομορίου της κερατίνης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 1.1.3).



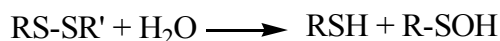
Σχήμα 1.1.3

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

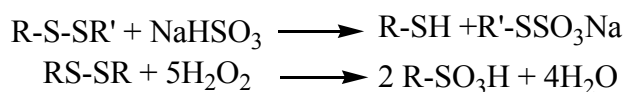


Τέλος γίνεται και διάσπαση των δισουλφιδικών γεφυρών:



Η μάλλινη ίνα είναι αρκετά ανθεκτική στα οξέα. Ωστόσο σε υψηλή θερμοκρασία τα ισχυρά οξέα όπως το πυκνόθειικό οξύ διασπούν τους πεπτιδικούς δεσμούς και διαλυτοποιούν το μαλλί.

Οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες διασπούν τους δισουλφιδικούς δεσμούς :



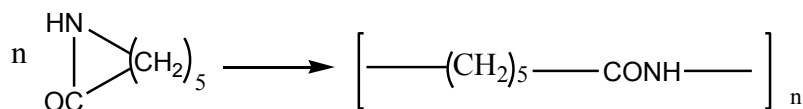
Επίσης η παρατεταμένη έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (ηλιακό φως) διασπά τους δισουλφιδικούς δεσμούς με αποτέλεσμα το κιτρίνισμα του μαλλιού.

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. Ωστόσο τα δεύτερα σήμερα χρησιμοποιούνται 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).[1,2]

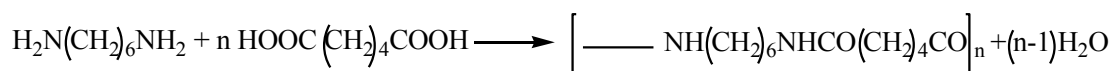
1.1.6 Τεχνητές πολυαμιδικές ίνες-Νάιλον

Ο όρος νάιλον έχει καθιερωθεί σήμερα ως γενική ονομασία για όλα τα γραμμικά συνθετικά πολυαμίδια.

Οι σπουδαιότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα νάυλον-6 (σχήμα 4) και νάυλον-6,6 (σχήμα 5). Η παραγωγή του νάυλον 6 λαμβάνει χώρα με τον πολυμερισμό της καπρολακτάμης, ενώ το νάυλον-6,6 με πολυσυμπύκνωση εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος.



Σχήμα 1.1.4



Σχήμα 1.1.5

Τα νάιλον είναι ίνες πολύ ανθεκτικές στην τριβή, ελαστικές, πιο δύσκαμπτες από το μαλλί, αλλά λιγότερο δύσκαμπτες από το βαμβάκι και τον πολυεστέρα. Οι ιδιότητες αυτές τις καθιστούν κατάλληλες για την κατασκευή σχοινιών, χαλιών, γυναικείων εσωρούχων, καλσόν, καλτσών κ.λ.π.

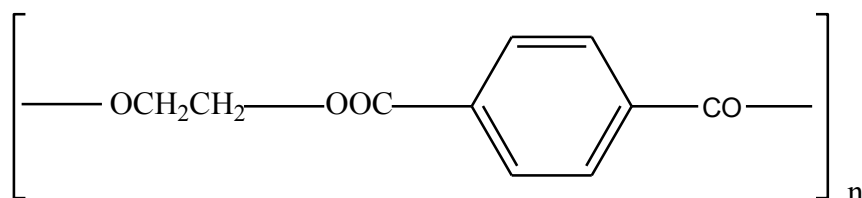
Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν στις ΗΠΑ για την κατασκευή πουκαμίσων, λόγω του περιορισμένου υδρόφιλου χαρακτήρα της ίνας τα νάιλον πουκάμισα δεν φοριούνται πλέον σήμερα.

Τα νάιλον είναι γνωστά με τα εμπορικά ονόματα : Celon, Perlon L (νάυλον-6), Bri-Nylon (νάυλον-6,6) κ.λ.π. Είναι ανθεκτικά στα 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 νάυλον ίνες μπορούν να βαφούν με τα χρώματα που βάφουν το μαλλί. Επίσης βάφονται και με χρώματα διασποράς (Procinyl 1).

1.1.7 Πολυεστερικές ίνες

Ο πολυεστέρας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υφάνσιμης ίνας είναι ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (PET) (σχήμα 1.1.6), ο οποίος παρασκευάζεται με πολυσυμπύκνωση τερεφθαλικού οξέος ή του διμεθυλεστέρα του με αιθυλενογλυκόλη. Οι ίνες αυτές φέρονται με τα εμπορικά ονόματα Terylene, Dacron, Diolen, Trevira.



Σχήμα 1.1.6

Οι πολυεστερικές ίνες είναι ελαστικές, υδρόφοβες και δύσκαμπτες, γιατί μετά την έκταση της ίνας οι αρωματικοί δακτύλιοι γίνονται ομοεπίπεδοι με αποτέλεσμα την αύξηση των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μακρομορίων και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Έτσι βάφονται ικανοποιητικά μόνο με μη-υδατοδιαλυτά χρώματα διασποράς σε υψηλή θερμοκρασία ή παρουσία ενώσεων, των λεγόμενων «φορέων», οι οποίοι δρουν ως επιταχυντές βαφής, γιατί προκαλούν τη χαλάρωση της δομής της ίνας.

Χρησιμοποιούνται σε μίγματα με βαμβάκι και μαλλί συνήθως για την παραγωγή πουκαμίσων, παντελονιών κλπ.

Σημαντικά πλεονεκτήματά τους είναι που συνετέλεσαν στη ραγδαία αύξηση της παραγωγής και της χρήσης τους είναι ότι είναι ισχυρές, ανθεκτικές στη θερμότητα, στα ανόργανα οξέα, τα ήπια αλκάλια, τα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα και την υπεριώδη ακτινοβολία. Για αυτούς τους λόγους χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή κουρτινών.[1,2]

1.2 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

1.2.1 Κατάταξη Χρωστικών

Οι χρωστικές χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να απορροφούν την ορατή ακτινοβολία (400-700 nm) και για αυτό το λόγο είναι έγχρωμες. Οι χρωστικές μπορούν να χωρισθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε ανόργανες και οργανικές. Και οι δύο αυτές ομάδες περιλαμβάνουν φυσικές και συνθετικές ενώσεις.

Μια σημαντική διάκριση των χρωστικών είναι σε χρώματα βαφής (dyes) και χρώματα επίστρωσης (pigments). Χαρακτηριστικό των χρωμάτων επίστρωσης είναι ότι είναι πρακτικώς αδιάλυτα στο μέσο, από το οποίο εφαρμόζονται και συγκρατούνται στο υπόστρωμα με κάποιο συνδετικό μέσο, π.χ. ένα πολυμερές. Αντίθετα τα χρώματα βαφής εφαρμόζονται στο υπόστρωμα (ύφασμα, δέρμα, χαρτί κλπ.) από ένα υγρό, στο οποίο είναι πλήρως ή μερικώς διαλυτά. Σε αντίθεση με τα χρώματα επίστρωσης τα χρώματα βαφής πρέπει να έχουν κάποια συγγένεια με το υπόστρωμα, στο οποίο χρησιμοποιούνται.

Από χημική άποψη οι οργανικές χρωστικές-χρώματα μπορεί να είναι αζωενώσεις, νιτρο- και νιτροδοενώσεις, πολυμεθινικές, αζα[18] αννουλενο- τριαρυλο-καρβονικές, καρβονυλικές ενώσεις κ.λ.π.

Από την άποψη του τρόπου βαφής οι οργανικές χρωστικές διακρίνονται σε :

1. Υδατοδιαλυτά: Όξινα, απευθείας βάφοντα, αντίδρασης, σύμπλοκα με μέταλλα, βασικά.
2. Αδιάλυτα στο νερό: αναγωγής, θείου, διασποράς. Τα χρώματα επίστρωσης υπάγονται σε αυτήν την κατηγορία (πλήρως αδιάλυτα στο νερό).
3. Ανάπτυξης (συντίθενται πάνω στην ίνα).

Όλες σχεδόν 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 της μιας ινών.

Τα χρώματα αντίδρασης π.χ. που είναι κατάλληλα για τη βαφή πρωτεϊνικών, κυτταρινικών ή πολυαμιδικών ινών μπορεί από χημική άποψη να είναι αζωχρώματα, ανθρακινονικά χρώματα κ.λ.π.[1]

1.2.2 Τα χρώματα του φάσματος- η αίσθηση του χρώματος

Χρώμα είναι η συγκεκριμένη ιδιότητα μιας νοητής εικόνας, η οποία γίνεται αντιληπτή από έναν παρατηρητή και μπορεί να περιγραφεί με ονόματα χρωμάτων.

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

Ένας σφαιρικός ορισμός 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 την 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.

Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι το φως δεν είναι έγχρωμο, αλλά η επεξεργασία του στο οπτικό σύστημα και στον εγκέφαλο παράγει την εντύπωση του χρώματος. Δηλαδή τα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός μετατρέπονται σε ηλεκτρικά ερεθίσματα και με τη μορφή διαφορετικών τιμών φωτεινότητας γίνονται αντιληπτά ως χρώματα. Έτσι στη θεωρία των χρωμάτων τα χρώματα του οπτικού φάσματος ονομάζονται χρώματα του φάσματος ή φωτεινές ακτινοβολίες.

Σύμφωνα με την κυματική θεωρία το φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος λ και τη συχνότητα ν , που συνδέονται με την ταχύτητα του φωτός c με τη σχέση: $\lambda\nu=c/n$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό: $2,9976 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ και n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ($n_{\text{κενού}} = 1,00$).

Κατά τη σωματιδιακή θεωρία η μονοχρωματική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από την ενέργεια του κάθε φωτονίου. Η εξίσωση Planck συνδέει αυτή την ενέργεια E με

τη συχνότητα του φωτονίου ν : $E = h\nu = hc/\lambda$ όπου h είναι η σταθερά του Planck $6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει ακτινοβολίες πολύ χαμηλού μήκους κύματος (υψηλής ενέργειας), όπως ακτίνες X και ακτίνες γ έως ακτινοβολία πολύ υψηλού μήκους κύματος (ραδιοκύματα). Το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο σε ακτινοβολίες μήκους κύματος 380-750 nm και αυτό το μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το ονομάζουμε ορατό φως.

Κοσμικές ακτίνες	Ακτίνες γ	Ακτίνες X	Υπεριώδης ακτινοβολία	Ορατό φως	Υπέρυθρη ακτινοβολία	Ραδιοκύματα
10^{-5} nm	10^{-3} nm	10^{-1} nm	10 nm		10^3 nm	10^9 nm
Ορατό Φάσμα (λnm)						
400	450	500	550	600	650	700

Η μίξη των ακτινοβολιών όλων των μηκών κύματος της ορατής περιοχής (400-800nm) δίνει λευκό φως. Όταν αυτό διέλθει από ένα πρίσμα, αναλύεται στις παρακάτω ακτινοβολίες-χρώματα του ορατού φάσματος : κόκκινη, πορτοκαλί, κίτρινη, πράσινη, μπλε και ιώδη. Τα μήκη κύματος αυτών των ακτινοβολιών ελαττώνονται από την κόκκινη στην ιώδη.

Αν δύο χρωματικές ακτινοβολίες δίνουν μαζί τη χρωματική εντύπωση του λευκού, τότε αυτά τα χρώματα λέγονται συμπληρωματικά. Συμπληρωματικά είναι το ερυθρό με το κυανό, το πράσινο με το πορφυρό, το μπλε με το κίτρινο.

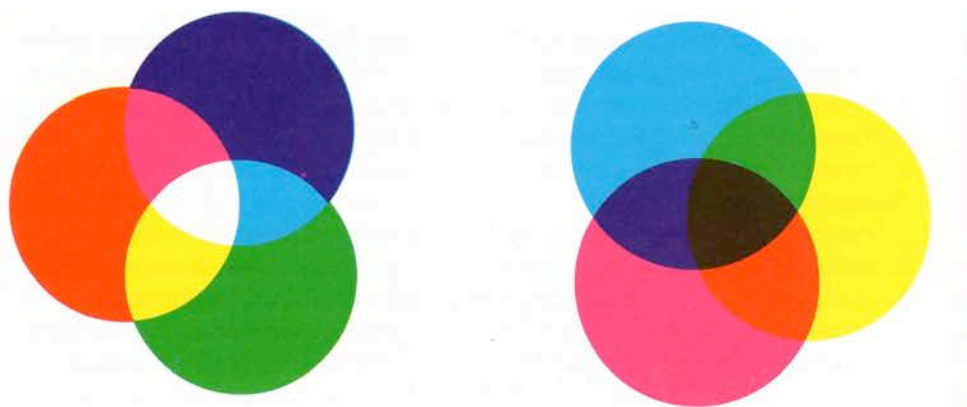
Προσθετική μίξη

Η μίξη των ακτινοβολιών ονομάζεται προσθετική. Με την προσθετική μίξη κόκκινου, μπλε και πράσινου, των λεγόμενων πρωτεύοντων πρόσθεσης (additive primaries), μπορεί να παραχθεί πληθώρα χρωμάτων. Επιλέχθηκαν αυτά τα τρία χρώματα ως πρωτεύοντα στην προσθετική μίξη, γιατί μίγματα αυτών δίνουν την ευρύτερη δυνατή ποικιλία αποχρώσεων από οποιοδήποτε άλλο σύστημα τριών χρωμάτων.

Μίξη ανά δύο των πρωτεύοντων δίνει τα λεγόμενα δευτερεύοντα (secondaries) χρώματα, δηλ. μωβ (κόκκινο και μπλε), κίτρινο (κόκκινο και πράσινο), γαλαζοπράσινο (μπλε και πράσινο). Μίξη των τριών πρωτεύοντων πρόσθεσης δίνει το λευκό. Τα χρώματα κόκκινο, μπλε και πράσινο επιλέχθηκαν αυθαίρετα ως πρωτεύοντα.

Αφαιρετική μίξη

Η πλειοψηφία των χρωμάτων του περιβάλλοντος δεν προκύπτει από την προσθετική αλλά από την αφαιρετική μίξη, η οποία συνδέεται με αφαίρεση μέρους της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μία φωτεινή πηγή. Η αφαίρεση αυτή γίνεται με απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας από ένα αντικείμενο ή και σκέδαση. Όταν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος αφαιρείται από το μίγμα, το χρώμα που προσλαμβάνει ο παρατηρητής είναι το συμπληρωματικό της αφαιρεθείσας ακτινοβολίας. Αν για παράδειγμα ηλιακό φως διέλθει από ένα φίλτρο, που απορροφά τη γαλαζοπράσινη ακτινοβολία μήκους κύματος 495 nm, το μάτι θα προσλάβει τη συμπληρωματική ακτινοβολία, δηλ. την κόκκινη και αντιστρόφως. Χρώματα επίστρωσης (dyes, pigments), καθώς και άλλες έγχρωμες ουσίες οφείλουν το χρώμα τους σε αυτό το φαινόμενο, γιατί τα μόρια απορροφούν εκλεκτικά ακτινοβολία από το ηλιακό φάσμα.



Σχήμα 1.1.7. Προσθετική(αριστερά)και αφαιρετική(δεξιά) μίξη

Αν τα παραπάνω εφαρμοσθούν στην πράξη στα χρώματα βαφής ή επίστρωσης, συνάγονται τα εξής:

Όταν ένα χρώμα απορροφά την κόκκινη ακτινοβολία του φάσματος, το μάτι προσλαμβάνει την συμπληρωματική μπλε και πράσινη ακτινοβολία και το βαμμένο υλικό εμφανίζεται γαλαζοπράσινο, κυανό (cyan). Ανάλογα συμβαίνουν, όταν το χρώμα απορροφά την πράσινη ή μπλε ακτινοβολία του φάσματος, οπότε το βαμμένο υλικό εμφανίζεται μωβ (μπλε-κόκκινο) ή κίτρινο (κόκκινο-πράσινο) αντιστοίχως. Τα κίτρινο, κυανό και μωβ χρησιμοποιούνται ως πρωτεύοντα στην αφαιρετική μίξη.

Όταν τα τρία πρωτεύοντα αφαίρεσης αναμιχθούν σε ίσες αναλογίες, όλο το προσπίπτον φως απορροφάται και το βαμμένο υλικό εμφανίζεται μαύρο.[1,3,4]

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα πρωτεύοντα χρώματα αφαίρεσης και το αποτέλεσμα της μίξης τους.

Πρωτεύοντα αφαίρεσης

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

Μίγματα πρωτευόντων αφαίρεσης

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

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

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

Ανοικτότερες αποχρώσεις πετυχαίνονται με την ανάμειξη μικρότερων ποσοτήτων χρωμάτων, αλλά με σταθερή τη μεταξύ τους αναλογία. Αυτό ισοδυναμεί με την προσθήκη λευκού χρώματος.[1]

1.2.3 Σχέση χρώματος-δομής

Το φαινόμενο της απορρόφησης ενέργειας από ένα μόριο και η σχέση της δομής του με την ύπαρξη ή όχι χρώματος έγιναν πλήρως κατανοητά υπό το φως των νεότερων κβαντοχημικών θεωριών.

Κατά τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (Hueckel Molecular Orbital Theory, HMO) η απορρόφηση ακτινοβολίας στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος αντιστοιχεί σε ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από τη δεσμική κατάσταση S_0 στην

αντιδεσμική S_1 . Διέγερση σε υψηλότερες αντιδεσμικές καταστάσεις S_2 αντιστοιχεί σε απορρόφηση ακτινοβολίας στο άπω υπεριώδες.

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

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος λ της απορροφούμενης ακτινοβολίας και δίνεται από τη συνθήκη του Bohr: $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, όπου h : $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.sec (σταθερά του Planck), c : ταχύτητα του φωτός, λ : μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, ν : συχνότητα της απορρόφησης.

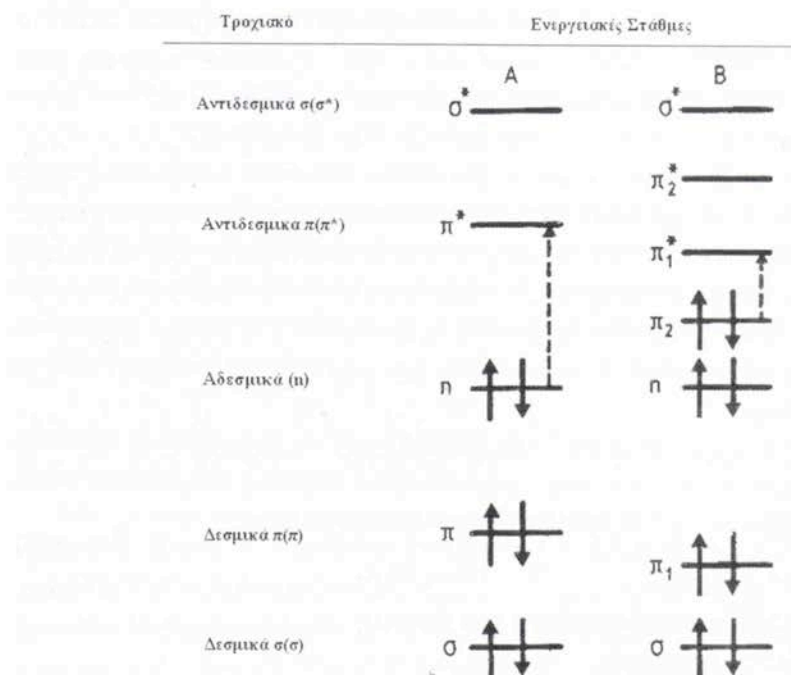
Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, που αναπτύχθηκε από τους Hund, Lennard-Jones και Mulliken, δύο ατομικά τροχιακά συγχωνεύονται και δημιουργείται ένα νέο μοριακό τροχιακό με ιδιαίτερη κυματική συνάρτηση.

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

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

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

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



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

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

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

Το αζωβενζόλιο με δύο αρωματικούς πυρήνες και μια αζωμάδα είναι κίτρινο με μήκος κύματος μεγίστου απορρόφησης $\lambda_{\max} = 400\text{nm}$. Η ένωση με τρεις αρωματικούς πυρήνες και δύο αζωμάδες είναι πορτοκαλόχρωμη με $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$.

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

Η διέγερση $n \rightarrow \pi^*$ εμφανίζεται στις καρβονυλικές και στις ετεροαρωματικές ενώσεις με ετεροάτομο N και οφείλεται στην ανύψωση ενός μονήρους, αδεδσμικού ηλεκτρονίου στην π^* αντιδεδσμική κατάσταση. Η διέγερση αυτή είναι απαγορευμένη, επειδή τα n ηλεκτρόνια βρίσκονται σε κάθετο επίπεδο σε σχέση με τα π και εμφανίζεται με μικρή ένταση σε $\lambda_{\max} \sim 300\text{nm}$.

Τέλος η διέγερση $n \rightarrow \sigma^*$ εμφανίζεται στις καρβονυλικές ενώσεις επίσης και γενικά σε όλες τις ενώσεις που έχουν άτομα με μονήρη ηλεκτρόνια (αλκοόλες, αιθέρες, αμίνες, αλκυλαγονίδια) και οφείλεται σε ανύψωση ενός n ηλεκτρονίου σε μια αντιδεδσμική κατάσταση σ^* του μορίου. Η διέγερση αυτή εμφανίζεται σε $\lambda < 200\text{nm}$, δηλαδή το ίδιο με τη διέγερση $\pi \rightarrow \pi^*$.

Οι ομάδες που περιέχουν ακόρεστο σύστημα (ηλεκτρόνια σε π και n τροχιακά), όπως $>C=C<$, $>C=O$, $-NO_2$, $-N=O$, $-N=N-$, αρωματικός δακτύλιος και η παρουσία τους σε μια ένωση προκαλεί βαθυχρωμία και άρα εμφάνιση χρώματος, ονομάστηκαν από τον Witt χρωμοφόρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις αρκεί η παρουσία μιας μόνο τέτοιας ομάδας, της $-N=N-$ ή $-N=O$ για να εμφανιστεί η ένωση χρωματισμένη.

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

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

- I. Χρωμοφόρα $n \rightarrow \pi^*$, π.χ. $>C=O$, $>C=N-$ (ιμίνη), $RR'C=NR''$ (αλδιμίνες ή κετιμίνες), $-N=N-$ (αζω), $-N=O$ (νιτρωδο), $-NO_2$ (νιτρο)
- II. Χρωμοφόρα δότη-δέκτη, π.χ. ομάδα δότης $-NH_2$, ομάδα δέκτης $-NO_2$.
- III. Ακυκλα και κυκλικά πολυένια π.χ. $CH_3(CH=CH)_9CH_3$
- IV. Χρωμοφόρα τύπου κυανίνης

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

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

Η ένταση της απορρόφησης ενός χρωματισμένου διαλύματος εκφράζεται με το μοριακό συντελεστή απόσβεσης ϵ , που δίνεται από την εξίσωση Beer-Lambert :

$$I=I_0e^{-\epsilon cd} \quad \text{ή} \quad \log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon cd \quad \text{και} \quad \epsilon = \frac{A}{cd}$$

όπου I και I_0 = εντάσεις διερχόμενου και προσπίπτοντος φωτός

c = συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/l

d = πάχος της στιβάδας που διέρχεται το φως σε cm

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

Εκτός από τις χρωμοφόρες ομάδες το μόριο ενός χρώματος περιέχει και άλλες ομάδες που του προσδίδουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι π.χ. οι ομάδες $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OSO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$, $-\text{OH}$ (ανιονικά χρώματα), $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}_3$ κ.τλ. (κατιονικά χρώματα), αυξάνουν τη υδατοδιαλυτότητα ενώ οι αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα την ελαττώνουν. Την υδατοδιαλυτότητα επίσης επηρεάζει και το μέγεθος του μορίου του χρώματος, Όσο αυξάνει το μοριακό βάρος ελαττώνεται η διαλυτότητα.

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

1.3 Φυσικές χρωστικές

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βιομηχανίας των χρωστικών και οι ολοένα αυστηρότερες προδιαγραφές που θεσπίζονται σχετικά με τη χρήση αυτών, επανέφεραν το ενδιαφέρον για τις φυσικές χρωστικές οι οποίες εμφανίζουν βιοαποικοδομισιμότητα, χαμηλότερη τοξικότητα και μεγαλύτερη συμβατότητα με το περιβάλλον σε σχέση με τις συνθετικές χρωστικές. Ωστόσο, οι φυσικές χρωστικές δεν μπορούν να υποκαταστήσουν πλήρως τις συνθετικές εξαιτίας των φτωχότερων

βαφικών τους ιδιοτήτων, των χαμηλότερων αντοχών τους και του σχετικά υψηλού τους κόστους.

1.3.1 Ταξινόμηση φυσικών χρωστικών

Οι φυσικές χρωστικές ταξινομούνται με βάση τη χημική δομή τους, τη μέθοδο εφαρμογής τους, την προέλευσή τους, την απόχρωση κ.α.

Με βάση τη χημική δομή διακρίνονται σε :

- **Ανθοκυανίνες:** Οι χρωστικές των λουλουδιών.
- **Καροτενοειδείς χρωστικές :** Η χρωμοφόρα ομάδα διαθέτει μεγάλη συζυγία διπλών δεσμών όπως το αννάτο και ο κρόκος.
- **Φλαβόνες:** Οι περισσότερες κίτρινες φυσικές χρωστικές είναι παράγωγα των φλαβονών και ισοφλαβονών.
- **Ανθρακινονικές χρωστικές :** Σημαντική κατηγορία τη δομή της οποίας έχουν πολλές κόκκινες χρωστικές, με ιδιαίτερη αντοχή στην ηλιακή ακτινοβολία και στο πλύσιμο, εξαιτίας της δημιουργίας συμπλόκων με μεταλλικά άλατα.
- **A-υδροξυ- ναφθακινόνες:** Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι η χένα.
- **Ινδιοειδείς χρωστικές:** Η πιο σημαντική ομάδα των φυσικών χρωστικών στις αποχρώσεις του μπλε.

Με βάση τη μέθοδο εφαρμογής ταξινομούνται σε :

Απευθείας βάφουσες χρωστικές: Οι χρωστικές βάφουν απευθείας το ύφασμα χωρίς την προσθήκη υποστηρικτικών βοηθητικών υλών, π.χ. κρόκος (saffron).

Χρωστικές προστύμματος : Είναι η πλειοψηφία των φυσικών χρωστικών. Απαιτείται η παρουσία προστύμματος (συνήθως μεταλλικό άλας) για την ολοκλήρωση της βαφής, με το μεταλλικό ιόν να δημιουργεί σύμπλοκο με τις λειτουργικές ομάδες του υφάσματος και το οποίο με τη σειρά του να αλληλεπιδρά με τη χρωστική σχηματίζοντας αδιάλυτο χρώμα. Ανάλογα με το μεταλλικό ιόν μπορεί η χρωστική να εμφανίσει διαφορετικό χρώμα. Το πρόστυμμα συνήθως συμβάλλει στην επίτευξη πιο φωτεινών και σταθερών στις αντοχές βαφών.

Χρωστικές αναγωγής : Αδιάλυτες στο νερό, γίνονται διαλυτές σε υδατικό διάλυμα υπό συνθήκες αναγωγής και μετατρέπονται σε άχρωμες υδατοδιαλυτές ενώσεις(λευκοένωση). Αυτές εισχωρούν στις ίνες και μετατρέπονται στην αδιάλυτη μορφή επανακτώντας την απόχρωσή τους, αφού οξειδωθούν εκτιθέμενες στον αέρα,

π.χ. ινδικό. Παλαιότερα ως αναγωγικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν αναερόβια βακτήρια, ενώ σήμερα χρησιμοποιείται το υδροθειώδες νάτριο.[5,6,7,8,9,10,11,12,13]

1.3.2 Η φυσική χρωστική ANNATTO

Το annatto είναι μία ποικιλία των δέντρων achiote των τροπικών περιοχών της Αμερικής. Κυκλοφορεί ευρέως στο εμπόριο ως φυσική εναλλακτική χρωστική ουσία αντί των συνθετικών χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στις τροφές και επίσης χρησιμοποιείται ως καλλωπιστικό φυτό. Άλλες ονομασίες του ίδιου φυτού είναι achiote, arnotto, rocou, urucu και otter.

Το αννάτο παράγεται από τον κόκκινο πολτό που περιβάλλει τον σπόρο του achiote με βοτανική ονομασία bixa orellana προς τιμή του Francisco de Orellana, διάσημου Ισπανού εξερευνητή.

Το αννάτο φύεται στη Λατινική Αμερική και στη Καραϊβική και έχει διαδοθεί σε πολλά μέρη του κόσμου. Χρειάζεται τροπικές ή υποτροπικές συνθήκες για να αναπτυχθεί και είναι εύκολο να καλλιεργηθεί σε τέτοιες συνθήκες. Φυτρώνει είτε από σπόρους είτε από μοσχεύματα και θα φέρει καρπούς μετά από δύο χρόνια.

Χρειάζεται πλήρη ηλιοφάνεια και προστασία από ανέμους. Αναπτύσσεται εξίσου καλά σε πεδινές και ορεινές περιοχές. Ως ενδημικό της τροπικής Αμερικής η Bixa orellana συναντάται σε μεγάλες ποσότητες στο Μεξικό, στο Εκουαδόρ, στη Βραζιλία και στη Βολιβία.

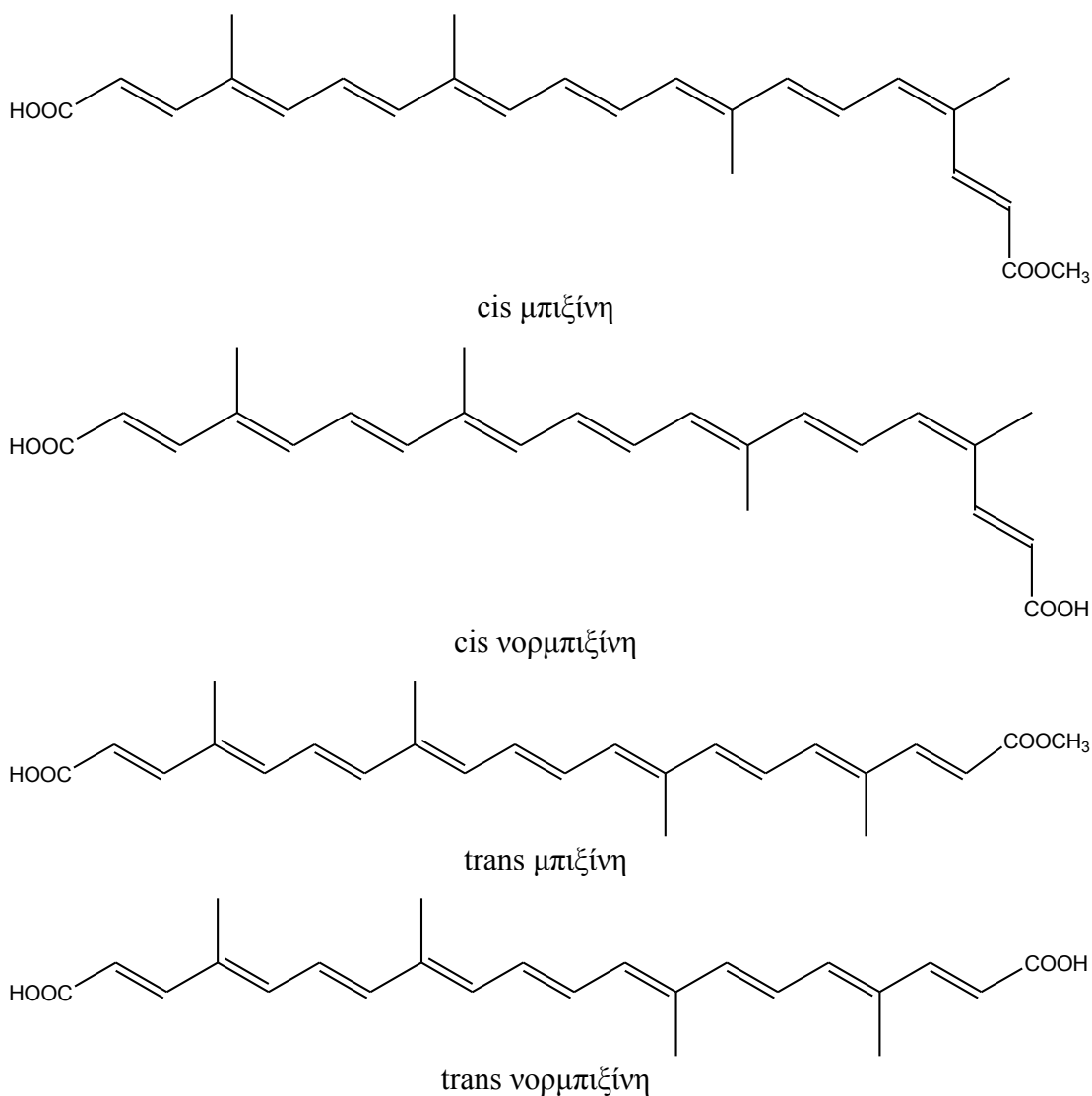
Η Bixa orellana L. (Achiote, Annatto) είναι ένας θάμνος ή θαμνώδες δέντρο που το ύψος του κυμαίνεται από τα 2 έως τα 3 μέτρα. Τα γυαλιστερά ωοειδή φύλλα του είναι αειθαλή με κοκκινωπά νεύρα. Στη βάση είναι στρογγυλεμένα, σε σχήμα καρδιάς και μυτερά στην άκρη. Οι μίσχοι είναι λεπτοί και τα φύλλα έχουν 8-10 εκ. μήκος και 5-10 εκ. πλάτος. Τα κλαδιά καλύπτονται από μια καστανοκόκκινη φλούδα όταν είναι νεαρά και απογυμνώνονται όταν μεγαλώσουν. Τα άνθη του φυτού είναι ροζ, άσπρα ή κάποιος συνδυασμός των δύο και έχουν διάμετρο 4 με 6 εκ. Δημιουργούν ανθοστοιχίες που φέρουν διακλαδώσεις λουλουδιών με πέντε πέταλα που παράγουν έναν εντυπωσιακό καρπό με πλήθος από κάψουλες. Αυτοί οι στρογγυλοί καρποί με πλάτος κατά προσέγγιση 4 εκατοστά συναντώνται σε ποικιλία χρωμάτων όπως : έντονο κόκκινο, κίτρινο, καφεπράσινο, βυσσινί και συχνότερα φωτεινό κόκκινο, καλύπτονται με μαλακά αγκάθια ή μαλλιά. Όταν ωριμάσουν, οι κάψουλες ανοίγουν στα δύο για να εκθέσουν μέχρι πενήντα μικρούς, σαρκώδεις

σπόρους, περίπου 5 χιλιοστών και οι οποίοι περιβάλλονται από έναν μαλακό, κοκκινοπορτοκαλί πολτό. Είναι αυτός ο πολτός που περιέχει τη χρωστική ουσία.

Χημική σύσταση

Η ανάλυση των σπόρων του αννάττο δείχνει ότι περιέχουν 40 έως 45% κυτταρίνη, 3,5% έως 5,5% σακχαρόζη, 0,3% έως 0,9% αιθέριο έλαιο, 3% σταθερό λάδι, 4,5% έως 5,5% χρωστικές ουσίες, και 13% έως 16% πρωτεΐνες, β-καροτένια καθώς και άλλα συστατικά. Η σύσταση μπορεί να διαφέρει από φυτό σε φυτό.

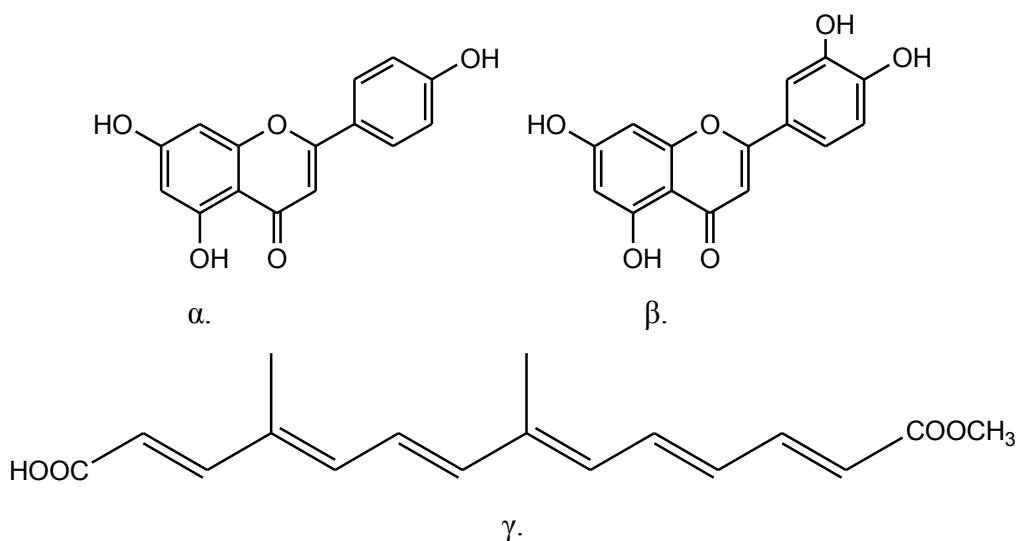
Το έλαιο αννάττο εξάγεται από τους σπόρους και είναι μείγμα κυρίως δύο καροτενοειδών ενώσεων, της μπιξίνης και της νορμπιξίνης. Η νορμπιξίνη είναι μία δικαρβοξυλική ένωση, ενώ η μπιξίνη είναι ο μονομεθυλεστέρας της νορμπιξίνης. Και οι δύο ενώσεις βρίσκονται συνήθως στη cis μορφή τους, αλλά με θέρμανση μετατρέπονται σε ένα ποσοστό στα πιο σταθερά trans ισομερή τους.



Σχήμα1.1.8. Οι συντακτικοί τύποι της μπιξίνης, νορμπιξίνης και των trans ισομερών

Οι χρωστικές που περιέχονται στους σπόρους του φυτού, εκτός από τις καροτενοειδείς είναι τανίνες και φλαβόνες. Οι βαφές κίτρινου-κόκκινου χρώματος που παράγονται από το αννάττο είναι απευθείας, αλλά μπορούν επίσης να τροποποιηθούν με τη χρήση προστυμμάτων. Δύο από τις σημαντικότερες φλαβόνες του αννάττο είναι η απιγενίνη(arigenin) και η λουτεολίνη(luteoline). Εκτός από αυτές τις ενώσεις το αννάττο περιέχει και άλλες ενώσεις όπως μπιζόλη, κροκετίνη, ελλαγικό οξύ, φαινυλανίνη, σαλικυλικό οξύ, θρεονίνη και θρυπτοφάνη.

Σε αλκαλικό διάλυμα, η νορ-μπιζίνη είναι ιδιαίτερα ενεργή. Κανένα από το χρώμα που παράγονται δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στο φως, μερικά ξεθωριάζουν αρκετά γρήγορα και το ξεθώριασμα μπορεί επίσης να προκύψει μετά το πλύσιμο με σαπούνι. Επίσης με τη θέρμανση του αννάττο παράγεται ένα έγχρωμο προϊόν διάσπασης, το οποίο στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως C17. Μετά από σχετικά μεγάλης διάρκειας θέρμανση το C17 μπορεί να διασπασθεί περαιτέρω και να προκύψουν το μ-ξυλένιο και το τολουόλιο.



Σχήμα 1.1.9 Οι συντακτικοί τύποι α.απιγενίνη β.λουτεολίνη γ.C17

Τόσο οι καροτενοειδείς ενώσεις όσο και οι φλαβόνες που περιέχονται στο αννάττο θεωρείται ότι είναι ευεργετικές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτές οι ενώσεις συνδέονται με τη μείωση της πιθανότητας ανάπτυξης φλεγμονών και καταρρακτών, καθώς και χρόνιων εκφυλιστικών ασθενειών, όπως καρκίνου και καρδιαγγειακών ασθενειών. Πιο συγκεκριμένα η μπιζίνη έχει αποδειχθεί σε κλινική έρευνα ότι προστατεύει από τις υπεριώδεις ακτίνες και έχει προστατευτικές ιδιότητες του ήπατος. Αυτές οι ιδιότητες αυτών των ενώσεων οφείλονται στην ικανότητά τους στο να αποδιεγείρουν την απλή διεγερμένη κατάσταση του μοριακού οξυγόνου και την τριπλή διεγερμένη κατάσταση άλλων ευαισθητοποιητών.

Εμπορική χρήση

Τη Bixa Orellana μπορεί να συναντήσει κανείς σε όλες σχεδόν τις περιοχές της γης που το επιτρέπουν οι κλιματολογικές συνθήκες. Τα τελευταία χρόνια η καλλιέργεια του συγκεκριμένου φυτού παρουσιάζει ραγδαία αύξηση στα νοτιότερα τμήματα της Ινδίας. Η κατανάλωση του αννάττο σε παγκόσμιο επίπεδο ανέρχεται περίπου σε 10.650 τόνους ετησίως, και το καθιστά τη δεύτερη σημαντικότερη φυσική χρωστική που χρησιμοποιείται στα τρόφιμα, μετά τον κρόκο.

Εξάγεται ανακατεύοντας τους σπόρους με νερό. Χρησιμοποιείται ως πορτοκαλοκόκκινη βαφή στο χρωματισμό προϊόντων, ιδιαίτερα για τις μαργαρίνες, το βούτυρο, τα γαλακτοκομικά και τυροκομικά προϊόντα, γιατί είναι άγευστο και αβλαβές. Εξαιτίας της ιδιότητας των συστατικών του να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τις πρωτεΐνες, το αννάττο χρησιμοποιείται και για το χρωματισμό του κρέατος και του ψαριού.

Πωλείται σε μορφή πάστας ή σκόνης για μαγειρική χρήση, κυρίως για το χρωματισμό και είναι γνωστό με τις ονομασίες “achiote”, “annatto”, ή “bijol” “pimentao doce”. Έχοντας μια ευδιάκριτη γεύση από μόνο του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χρωματίσει και να αρωματίσει το ρύζι, αντικαθιστώντας το πολύ πιο ακριβό σαφράν.[6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21]

1.4 Ισόθερμες προσρόφησης

Η βαφική διαδικασία, δηλαδή η κατανομή του χρώματος ανάμεσα στις δύο φάσεις (λουτρό και υπόστρωμα) μπορεί να περιγραφεί με τη θερμοδυναμική της βαφής (ρόφηση και εκρόφηση στην κατάσταση ισορροπίας).

Είναι απαραίτητο να γίνεται διάκριση μεταξύ της προσρόφησης (συγκράτηση του χρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος), χημειορόφησης και απορρόφησης (συγκράτησης του χρώματος στο εσωτερικό του). Αν αυτό δεν καθορίζεται μιλούμε για ρόφηση.

Οι βαφικές διαδικασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτά χρώματα σε υδατικά λουτρά βαφής και οποιουδήποτε είδους υπόστρωμα (ίνες, νήματα, υφάσματα, χαρτί, δέρμα) αποτελούν σχεδόν πάντα διαδικασίες κατανομής μεταξύ δύο φάσεων (λουτρού βαφής και υποστρώματος). Στις βαφές με χρώματα διασποράς μία επιπλέον στερεή φάση είναι παρούσα και αποτελείται από τα σωματίδια του χρώματος που βρίσκονται σε διασπορά. Η μεταφορά του χρώματος από τη στερεή φάση στο υπόστρωμα λαμβάνει χώρα μέσω του λουτρού. Στη βαφή πολυαμιδίου και πολυεστέρα με χρώματα διασποράς, η μεταφορά των χρωμάτων από τη στερεή φάση

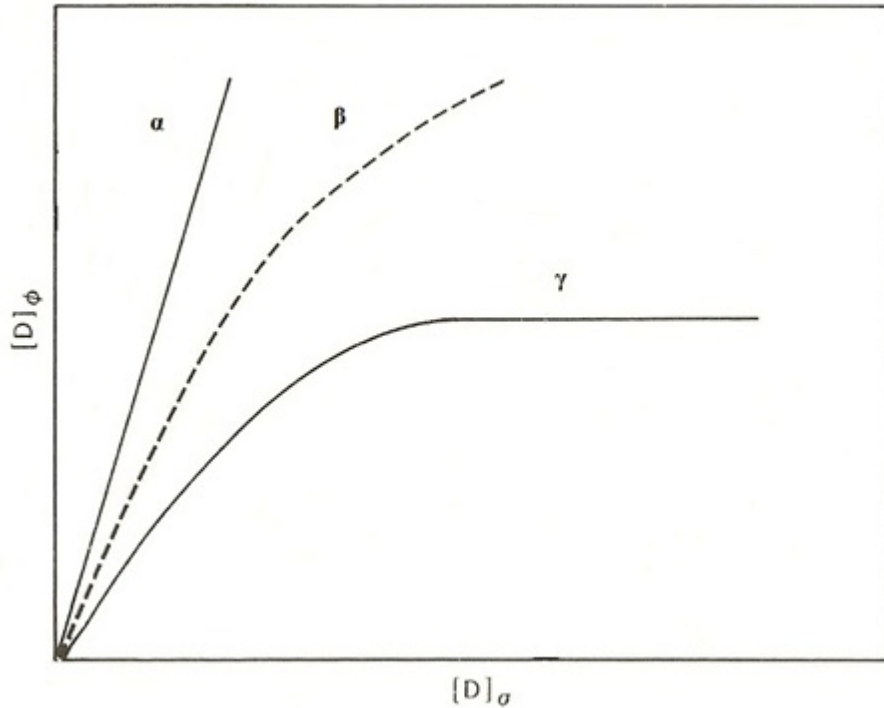
των σωματιδίων που είναι σε διασπορά στο υπόστρωμα λαμβάνει χώρα μέσω της αέριας φάσης στους 180 με 220°C.

Το πιο σημαντικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της βαφής, είναι η διάχυση των μορίων των χρωμάτων από το λουτρό στην επιφάνεια και ύστερα στο εσωτερικό των ινών. Δηλαδή η συνεχής μετακίνηση μορίων σε βάρος των συσσωματωμάτων προς και από το εσωτερικό της ίνας.

Τέλος μετά από αρκετό χρόνο αποκαθίσταται μια θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στα μόρια του χρώματος που είναι προσροφημένα στις ίνες και σε αυτά που βρίσκονται στο λουτρό βαφής. Για να αποκατασταθεί η ισορροπία αυτή χρειάζεται πολύς χρόνος (αρκετές ώρες).

Η κατανομή χρώματος ανάμεσα στην ίνα και το λουτρό βαφής όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, αποτελεί βασικό παράγοντα στη μελέτη και στην ερμηνεία της βαφής. Η μελέτη αυτής της κατανομής είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για μια ημιποσοτική εκτίμηση της βαφικής διαδικασίας. Η σχέση των συγκεντρώσεων του χρώματος που κατανέμεται στις δύο φάσεις σε μία σταθερή θερμοκρασία (συγκεντρώσεις ισορροπίας) παρέχει τις ισόθερμες κατανομής. Σε μια ισόθερμη κατανομή απεικονίζονται γραφικά οι συγκεντρώσεις χρώματος στο διάλυμα (D_s) σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του χρώματος στην ίνα (D_f). Είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται οι ίδιες μονάδες για την έκφραση των συγκεντρώσεων του χρώματος στην ίνα και στο λουτρό βαφής. Έτσι η συγκέντρωση D_f εκφράζεται σε mmol/Kg, mol/Kg, και g χρώματος/Kg ξηρής ίνας. Αντίστοιχα η συγκέντρωση D_s εκφράζεται σε mmol/L, mol/L, και g χρώματος/L λουτρού βαφής.

Οι ισόθερμες που συναντώνται κατά κύριο λόγο στη βαφή, είναι τριών τύπων. Λόγω της ομοιότητας της μαθηματικής τους έκφρασης με τις ισόθερμες προσρόφησης των αερίων, χαρακτηρίζονται ως ισόθερμες Nerst (α), Freundlich (β) και Langmuir (γ), όπου D_s η συγκέντρωση του χρώματος στο λουτρό βαφής και D_f η συγκέντρωση του χρώματος στην ίνα. Η μορφή των τριών ισόθερμων απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 1.4.1) :



Σχήμα 1.4.1 Ισόθερμες προσρόφησης α. Nerst β. Freundlich γ. Langmuir

1.4.1 Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση με την οποία συνδέονται η συγκέντρωση του χρώματος στην ίνα με τη συγκέντρωση του χρώματος στο λουτρό βαφής είναι η εξής:

$$[D_f] = k[D_s]^x \quad (1 > x > 0) \quad (1.4.1)$$

όπου k σταθερά για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Με τη λογαρίθμηση της παραπάνω σχέσης λαμβάνεται η παρακάτω σχέση :

$$\log [D_f] = \log k + x \log [D_s] \quad (1.4.2)$$

Η γραφική παράσταση με $\log [D_f]$ στον άξονα των y και $\log [D_s]$ της εξίσωσης 1.4.2 στον άξονα των x δίνει μία ευθεία γραμμή με κλίση x και τεταγμένη επί την αρχή $\log k$.

Σύμφωνα με την εξίσωση Freundlich η προσρόφηση του χρώματος στο υπόστρωμα μπορεί να αυξάνεται χωρίς όριο όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρώματος στο λουτρό βαφής, έως ότου φθάσει η τελευταία την τιμή της διαλυτότητας του χρώματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αυτό όμως δεν ισχύει συνήθως στην πράξη. Σε πολλές περιπτώσεις αρκετά ευδιάλυτων χρωμάτων η καμπύλη προσρόφησης τείνει να γίνει ευθεία, πάνω από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση του χρώματος στο λουτρό βαφής, και παρουσιάζει ένα εμφανές πλατό, η εμφάνιση του οποίου δεν προβλέπεται από την εξίσωση.

Η καμπύλη Freundlich απαντάται σε περιπτώσεις βαφής κυτταρινικών ινών που φέρουν στα μόριά τους καρβοξυλικές ομάδες με ανιονικά χρώματα παρουσία ηλεκτρολυτών, όπως NaCl. Επίσης συναντάται στην προσρόφηση ανιονικών σουλφονιωμένων παραγώγων αρυλοσουλφονών, syntans, στο νάιλον, όπου χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της αντοχής της βαφής με ανιονικά χρώματα, καθώς και στην προσρόφηση των syntans στο μαλλί, όπου τα προσροφημένα μόρια των syntans εμποδίζουν την προσρόφηση ανιονικών χρωμάτων, κυρίως των υδρόφιλων στις μάλλινες ίνες.

1.4.2 Ισόθερμη Langmuir

Για την παραγωγή της εξίσωσης που συνδέει τη συγκέντρωση D_f με τη συγκέντρωση D_s έγιναν οι παρακάτω παραδοχές:

- Η προσρόφηση του χρώματος λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες περιοχές της ίνας (εντοπισμένη προσρόφηση).
- Όταν ένα μόριο χρώματος καταλαμβάνει μία συγκεκριμένη περιοχή της ίνας, η περιοχή αυτή καθίσταται κορεσμένη και ανίκανη περαιτέρω προσρόφησης.
- Η θερμότητα προσρόφησης είναι ανεξάρτητη του αριθμού των μορίων του χρώματος που έχουν ήδη προσροφηθεί.

Η εξίσωση που περιγράφει την ισόθερμη Langmuir είναι :

$$[D_f] = \frac{k[D_s]S}{1+k[D_s]} \Rightarrow \left[\frac{1}{D_f} \right] = \frac{1}{kS} \left[\frac{1}{D_s} \right] + \frac{1}{S} \quad (1.4.2.1)$$

όπου k σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας και S η τιμή κορεσμού της ίνας.

Η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των εξισώσεων Freundlich και Langmuir είναι ότι με βάση την τελευταία η συγκέντρωση του χρώματος στην ίνα τείνει σε μία ορισμένη οριακή τιμή με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρώματος στο διάλυμα. Έτσι από την ισόθερμη Langmuir μπορεί να κατασκευαστεί ευθεία με συντεταγμένες $1/[D_f]$ και $1/[D_s]$, από την κλίση της οποίας μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας k και την τιμή κορεσμού της ίνας S .

Η ισόθερμη Langmuir συναντάται σε βαφικά συστήματα όπως στη βαφή μάλλινων ινών και νάιλον με όξινα χρώματα.

1.4.3 Ισόθερμη Nerst

Η εξίσωση με την οποία συνδέονται η συγκέντρωση D_f με τη συγκέντρωση D_s έχει τη μορφή : $[D_f] = k [D_s]$ (1.4.3.1), όπου k η σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας.

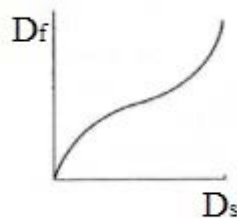
Η ισόθερμη Nerst συναντάται στη βαφή υδρόφοβων ινών, κυρίως του πολυεστέρα, με χρώματα διασποράς. Επίσης συναντάται και στη βαφή του νάυλον, αλλά και στη βαφή υδρόφιλων ινών, όπως του μαλλιού, με χρώματα διασποράς.

Σύμφωνα με μία θεωρία τα χρώματα διασποράς αλληλεπιδρούν με την υδρόφοβη ίνα μέσω μηχανισμού στερεού διαλύματος, σύμφωνα με τον οποίο το χρώμα διαλύεται και διαχέεται εντός της ίνας, με τον τρόπο ανάλογο που διαλυόταν και θα διαχεόταν σε έναν οργανικό διαλύτη. Η υδρόφοβη ίνα δρα ως διαλύτης για το χρώμα, με τρόπο ανάλογο με αυτόν που δρα ένας διαλύτης π.χ. το οξικός αιθυλεστέρας. Το χρώμα διαλύεται στην ίνα μέσω διαφόρων ειδών δυνάμεων αλληλεπίδρασης, όπως είναι οι δυνάμεις διασποράς και ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου. Αυτή η θεωρία αμφισβητήθηκε γιατί τέτοιου τύπου ισόθερμες λαμβάνονται και στη βαφή υδρόφιλων ινών με χρώματα διασποράς, όπως του μαλλιού.

Σύμφωνα με μία άλλη θεωρία τα χρώματα διασποράς αλληλεπιδρούν με συγκεκριμένες περιοχές της ίνας. Όμως αυτές οι περιοχές είναι παρόμοιες με αυτές που θα αλληλεπιδρούσε ένα χρώμα διασποράς αν διαλυόταν στην ίνα. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι η διαφορά μεταξύ των δύο θεωριών είναι μικρή, αν όχι ανύπαρκτη.

1.4.4 Ισόθερμη BET (Brunnauer-Emmett-Teller)

Η γενική μορφή της συγκεκριμένης ισόθερμης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 1.4.4.1

Στις βαφές που συναντάται αυτού του τύπου η ισόθερμη, υπάρχει ο σχηματισμός πολλαπλών στρωμάτων μορίων του προσροφημένου χρώματος πάνω στην ίνα.

Η ισόθερμη BET συναντάται στην προσρόφηση των syntans (synthetic tanning agents) στο νάυλον 6,6 και στο μαλλί, όταν οι συγκεντρώσεις τους στο λουτρό βαφής είναι αρκετά υψηλές. Όταν οι συγκεντρώσεις των syntans είναι σχετικά χαμηλές, η ισόθερμη προσρόφησης τους στο μαλλί και στο νάυλον έχει τη μορφή της ισόθερμης Freundlich, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί το αρχικό τμήμα της ισόθερμης BET, και λαμβάνεται εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων των syntans που χρησιμοποιούνται.

Ο σχηματισμός της καμπύλης BET υποδεικνύει ότι η προσρόφηση των syntans τόσο στις ίνες νάιλον όσο και στις μάλλινες ίνες δεν οφείλεται αποκλειστικά στην επίδραση ιόντος – ιόντος μεταξύ των ανιονικών μορίων syntans και συγκεκριμένων περιοχών των ινών π.χ. πρωτονιομένων αμινομάδων, όπως συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις syntans. Στην περίπτωση της ισόθερμης BET, όπου υπάρχει πολυστρωματική προσρόφηση μορίων syntans στο υπόστρωμα, συμβάλλουν πιθανώς και άλλα είδη δυνάμεων, πολικών και μη πολικών, όπως είναι οι δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις ιόντος-διπόλου, καθώς και αλληλεπιδράσεις υδρόφοβου χαρακτήρα, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών κέντρων των μορίων των syntans και των υδρόφοβων περιοχών των ινών. [1,22,23,24,25,26]

1.5 Η τεχνική της υπερδιήθησης στον καθαρισμό και τη συμπύκνωση χρωμάτων

Τα τελευταία είκοσι χρόνια η χρήση των μεμβρανών από πολυμερικά υλικά βρίσκει ολοένα και περισσότερες εφαρμογές σε βιομηχανικές διεργασίες, στις οποίες απαιτείται αξιόπιστος και επαναλήψιμος καθαρισμός ή αξιόπιστη και επαναλήψιμη συμπύκνωση. Έτσι, οι διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μεμβράνες βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων, στη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, καθώς και στον καθαρισμό του νερού.

Η διήθηση μέσω μεμβράνης ως μέσο καθαρισμού ή συμπύκνωσης βασίζεται στην εξής αρχή: Όταν ένα υγρό διέρχεται, διαμέσου ενός φυσικού εμποδίου, τα σωματίδια που περιέχονται στο υγρό, των οποίων το μέγεθος είναι μεγαλύτερο από αυτό των πόρων της μεμβράνης, συγκρατούνται στη μία μεριά της μεμβράνης, ενώ το εναπομένον υγρό διέρχεται μέσω αυτής. Φυσικά αυτή η αρχή διέπει όλα τα φίλτρα, ακόμη και τα απλά κόσκινα. Τα χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τη μεμβρανική διήθηση, είναι το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων που φιλτράρονται, και η κινητήρια δύναμη, η οποία είναι κατά κανόνα η πίεση.

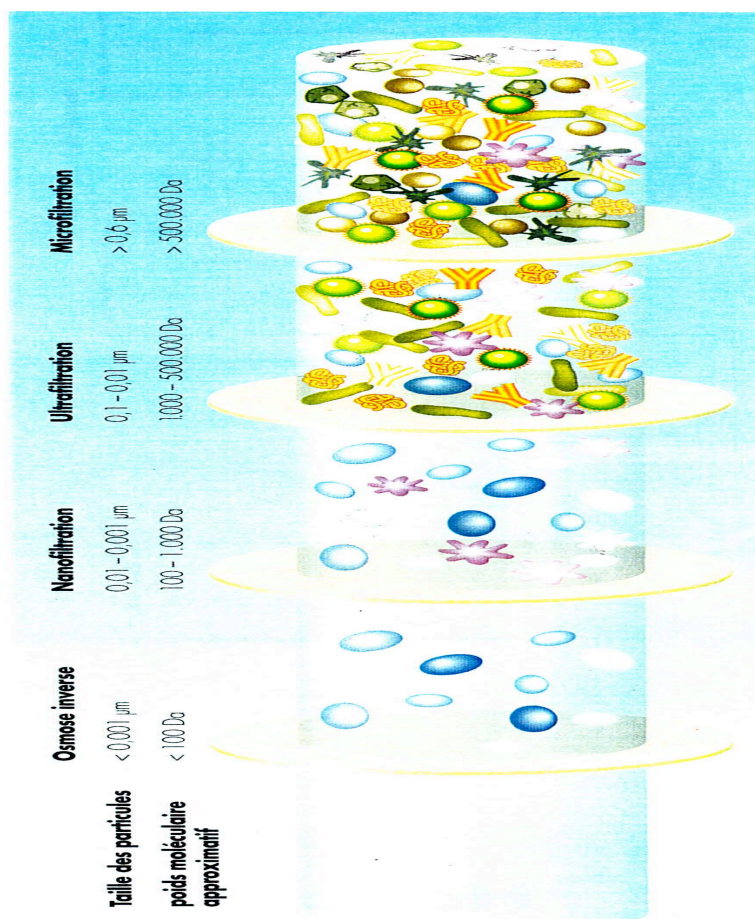
Η υπερδιήθηση μπορεί να λάβει χώρα με τη χρήση μεμβρανών διαφόρων τύπων. Έτσι υπάρχει η υπερδιήθηση μέσω μεμβρανών ultrafiltration, υπερδιήθηση μέσω μεμβρανών nanofiltration και υπερδιήθηση μέσω μεμβρανών reverse osmosis.

Η υπερδιήθηση με μεμβράνη ultrafiltration χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει σωματίδια, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 0,1μm και 0,01μm.

Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χρωμάτων στις διεργασίες του καθαρισμού και της συμπύκνωσης.

Οι μεμβράνες nanofiltration έχουν ιδιότητες ενδιάμεσες, μεταξύ των ιδιοτήτων των μεμβρανών ultrafiltration και την ιδιοτήτων μεμβρανών reverse osmosis. Μέσω της διήθησης με μεμβράνες nanofiltration διαχωρίζονται σωματίδια, των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 0,01 μm και 0,001 μm . Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός αυτών των σωματιδίων, μέσω των μεμβρανών nanofiltration, περιλαμβάνουν στερεοπαρεμποδίσεις, ηλεκτροστατικές απώσεις καθώς και ρόφηση. Αυτοί οι μηχανισμοί επιτρέπουν στις μεμβράνες nanofiltration να είναι αποτελεσματικές στο διαχωρισμό αρκετών οργανικών ενώσεων (φορτισμένων ή μη) και αλάτων. Γενικά η συγκράτηση των αλάτων που φέρουν μονοσθενή ανιόντα στο μόριό τους, και η συγκράτηση μη φορτισμένων οργανικών μορίων, τα οποία έχουν μοριακό βάρος μικρότερο από 150, κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά. Αντίθετα, τα ποσοστά συγκράτησης οργανικών ουσιών, που έχουν μοριακό βάρος πάνω από 300, και των αλάτων που φέρουν δισθενή ή πολυσθενή ιόντα στο μόριό τους, είναι αρκετά υψηλά.. Έτσι, η υπερδιήθηση μέσω μεμβρανών nanofiltration μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για την αφαλάτωση και τη συμπύκνωση υδατικών διαλυμάτων χρώματος.

Η υπεδιήθηση με τη χρήση μεμβρανών reverse osmosis χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση φορτισμένων ιόντων μέσω της εφαρμογής πίεσης, η οποία ξεπερνά την οσμωτική, κατά πλάτος μίας ημιπερατής μεμβράνης. Η διήθηση αυτού του τύπου χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υπερκαθαρού νερού. Η διάμετρος των σωματιδίων που μπορούν να διαχωρισθούν με τη χρησιμοποίηση αυτού του τύπου μεμβρανών είναι μικρότερη από 0,001 μm .



Σχήμα 1.5.1 Μέγεθος των σωματιδίων που διαχωρίζονται με τον κάθε τύπο διήθησης

Στη βιομηχανία χρωμάτων η διήθηση μέσω μεμβρανών βρίσκει διάφορες εφαρμογές, η σπουδαιότερη εκ των οποίων είναι η αφαλάτωση και η συμπύκνωση του χρώματος που παράγεται. Αυτή η εφαρμογή αφορά κυρίως τα χρώματα αντίδρασης και σε μικρότερο βαθμό τα απευθείας βάφοντα χρώματα.

Τα χρώματα αντίδρασης αποτελούν μία τάξη έγχρωμων οργανικών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βαφή υφασμάτων. Οι πωλήσεις των χρωμάτων αντίδρασης ανέρχονται στο 20-30 % των συνολικών πωλήσεων χρωμάτων βαφής, γιατί χρησιμοποιούνται ευρέως στη βαφή ινών βαμβακιού, οι οποίες είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ίνες.

Γενικά τα χρώματα αντίδρασης παράγονται μέσω της χημικής σύνθεσης. Κατά τη διεργασία της σύνθεσης παράγονται άλατα και μικρού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία μειώνουν τη καθαρότητα των παραγόμενων χρωμάτων και πρέπει να απομακρυνθούν πριν τη τελική ξήρανση του χρώματος. Για το σκοπό αυτό τα χρώματα αντίδρασης καταβυθίζονται σε υδατικό διάλυμα με τη χρήση διαφόρων

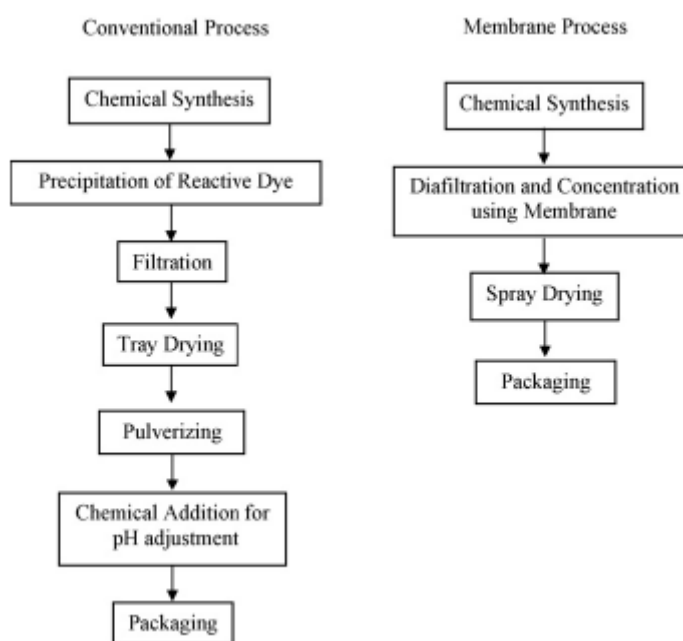
αλάτων. Ωστόσο αυτή η τεχνική οδηγεί συνήθως σε χαμηλής καθαρότητας τελικά προϊόντα, τα οποία περιέχουν ως και 30% αλάτι. Επίσης, υπάρχει σημαντική απώλεια σε χρώμα, συνήθως άνω του 50%, εξαιτίας της σχετικά υψηλής διαλυτότητας των χρωμάτων αντίδρασης στο νερό. Επιπρόσθετα, η συμβατική μέθοδος παρασκευής χρωμάτων λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά λουτρά, κάτι που προκαλεί ανακολουθία στην ποιότητα του προϊόντος.

Επίσης, σχετικά μεγάλες ποσότητες απόνερων παράγονται από τη συμβατική μέθοδο παρασκευής χρωμάτων αντίδρασης. Παρόλο που η σύσταση των απόνερων μπορεί να διαφέρει σημαντικά από περίπτωση σε περίπτωση, αυτά χαρακτηρίζονται, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, από έντονο χρώμα και υψηλή συγκέντρωση σε άλατα. Η κατεργασία αυτών των απόνερων περιλαμβάνει προσρόφηση, συσσωμάτωση, βιοδιάσπαση, χημική διάσπαση και φωτοδιάσπαση. Εξαιτίας της αρκετά ρυπασμένης φύσης των απόνερων, τέτοιες συμβατικές μέθοδοι κατεργασίας απόνερων συχνά αποτυγχάνουν να ανταποκριθούν στις αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές που αφορούν τη διαχείριση αποβλήτων. Στη βιομηχανία των χρωμάτων αντίδρασης υπάρχει συνεχής έρευνα για την εξεύρεση διεργασιών χαμηλότερης ενεργειακής κατανάλωσης, χωρίς την προσθήκη χημικών προσθέτων. Επίσης, είναι επιθυμητή η χρησιμοποίηση των διεργασιών σε διάφορες κλίμακες, καθώς και η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων που παράγονται. Στην επίτευξη αυτών των στόχων έχει συμβάλλει σημαντικά η τεχνολογία μεμβρανών, κυρίως κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών. Πιο συγκεκριμένα στη βιομηχανία των χρωμάτων αντίδρασης η τεχνολογία των μεμβρανών συμβάλλει στη βελτίωση του τελικού προϊόντος πριν τη ξήρανσή του, μέσω της αφαλάτωσης που επιτυγχάνεται. Επίσης, με τη χρησιμοποίηση της τεχνολογίας μεμβρανών επιτυγχάνεται η συμπύκνωση του χρώματος, καθώς και η αποτελεσματικότερη και οικονομικότερη διαχείριση των αποβλήτων που προέρχονται από την παραγωγή των χρωμάτων.

Η συμβατική μέθοδος παραγωγής των χρωμάτων αντίδρασης περιλαμβάνει τα εξής στάδια : χημική σύνθεση, καταβύθιση του παραγόμενου χρώματος, διήθηση, ξήρανση, κοκκοποίηση και συσκευαστική διαδικασία.

Η παρασκευή των χρωμάτων αντίδρασης με τη χρησιμοποίηση της τεχνολογίας μεμβρανών περιλαμβάνει τα εξής στάδια : χημική σύνθεση, διήθηση και συμπύκνωση με τη χρησιμοποίηση μεμβρανών, ξήρανση και συσκευαστική διαδικασία. Το στάδιο της διήθησης και συμπύκνωσης μπορεί να υποδιαιρεθεί σε διήθηση και συμπύκνωση.

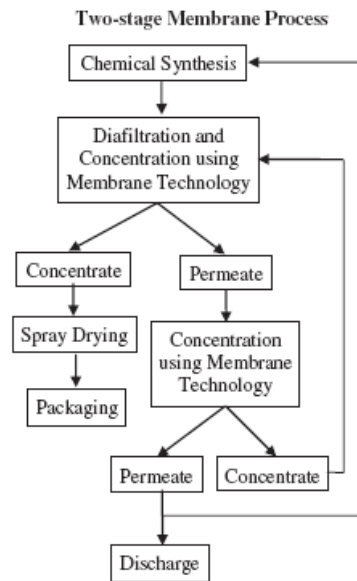
Η διήθηση περιλαμβάνει την προσθήκη νερού στην τροφοδοσία, το οποίο διέρχεται μέσω της μεμβράνης υπό καθορισμένη πίεση λειτουργίας, απομακρύνοντας άλατα και διάφορες ακαθαρσίες. Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του χρώματος μέσω της απομάκρυνσης των αλάτων και των υπολειπόμενων προϊόντων χαμηλού μοριακού βάρους από τη χημική σύνθεση. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται εξαρτάται από το επίπεδο της επιθυμητής ποιότητας του τελικού προϊόντος. Όσο υψηλότερο είναι το επίπεδο της επιθυμητής ποιότητας του τελικού προϊόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο σύστημα. Στο στάδιο της συμπύκνωσης απομακρύνεται νερό μέσω της πίεσης, που είναι η κινητήριος δύναμη, και έτσι το αντιδρών χρώμα συμπυκνώνεται. Η συμβατική μέθοδος παραγωγής χρωμάτων αντίδρασης και η μέθοδος παραγωγής αυτών με τη χρησιμοποίηση της τεχνολογίας μεμβρανών απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 1.5.1).



Σχήμα 1.5.1

Εκτός από αυτή τη διεργασία χρησιμοποιείται και η διεργασία υπερδιήθησης δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η διήθηση και η συμπύκνωση του διαλύματος χρώματος, όπως συμβαίνει και στην παραπάνω διεργασία. Στο δεύτερο στάδιο ανακτάται το χρώμα από το υδατικό διάλυμα του αποβλήτου της διήθησης του πρώτου σταδίου. Το συμπύκνωμα του δεύτερου σταδίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση χρώματος, ανακυκλώνεται, επιστρέφοντας πίσω στη διήθηση του πρώτου σταδίου, ενώ το απόβλητο του δεύτερου σταδίου απορρίπτεται ή

μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί για χημική σύνθεση. Η διεργασία υπερδιήθησης δύο σταδίων απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 1.5.2).



Σχήμα1.5.2

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης. Ένας από αυτούς είναι τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης δηλαδή το μοριακό όριο διαχωρισμού, το πορώδες, το επιφανειακό φορτίο και η υδροφιλικότητά της. Ένας άλλος παράγοντας είναι τα χαρακτηριστικά του διαλύτη, όπως είναι το μοριακό του βάρος, το μέγεθος των μορίων του, και η υδροφιλικότητά τους. Η χημεία του διαλύματος, δηλαδή το pH, η ιονική ισχύς και η σκληρότητα επηρεάζουν την απόδοση του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης. Τέλος η απόδοση διαχωρισμού μέσω μεμβράνης επηρεάζεται και από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος, όπως είναι η εφαρμοζόμενη πίεση, η θερμοκρασία και η ταχύτητα διαμεμβρανικής ροής.

Η εφαρμοζόμενη πίεση και η ταχύτητα διαμεμβρανικής ροής μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης.[27,28,29,30,31,32,33]

Ένα παράδειγμα καθαρισμού και συμπύκνωσης χρώματος μέσω της εφαρμογής υπερδιήθησης, αποτελεί ο καθαρισμός του ανιονικού αζωχρώματος σύμπλοκου με χρώμιο, acid black 194. Στο διάλυμα του χρώματος, όπως αυτό προκύπτει μετά το τέλος της σύνθεσής του, παραμένει υπολειπόμενη ποσότητα ελεύθερου χρωμίου. Με την εφαρμοζόμενη υπερδιήθηση του διαλύματος χρώματος, μέσα από μία εργαστηριακή μονάδα υπερδιήθησης που είναι εξοπλισμένη με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης σωληνοειδούς σχήματος ES404, επιτυγχάνεται η δραστική

μείωση της συγκέντρωσης του ελεύθερου χρωμίου. Επιπρόσθετα επιτυγχάνεται ο καθαρισμός του χρώματος, μέσω της απομάκρυνσης των ανόργανων ακαθαρσιών, η αύξηση της χρωματικής ισχύος του χρώματος κατά 27%, καθώς και η εντυπωσιακή αύξηση της διαλυτότητάς του.

Αυτή η σημαντική βελτίωση της ποιότητας που επιτεύχθηκε ανοίγει νέα πεδία εφαρμογών των χρωμάτων που έχουν υποστεί υπερδιήθηση, όπως είναι η ψηφιακή εκτύπωση, στην οποία η καθαρότητα του χρώματος και η σταθερότητα του διαλύματός του, είναι καθοριστικής σημασίας.[34]

II.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά

1. υφάσματα: Χρησιμοποιήθηκαν βαμβάκι, μαλλί , πολυεστέρας και νύλον. Το βάρος των δειγμάτων ήταν 2g.
2. χρωστική αννάπτο σε μορφή σκόνης, από ALPS INDUSTRIES LTD, INDIA.
3. ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) της εταιρείας Fluka
4. kahatex TE, μη ιονικός διαβρέχτης της εταιρείας KYKE
5. χλωριούχο νάτριο (NaCl), της εταιρείας Merck
6. οξικό οξύ (CH_3COOH) της εταιρείας chem-lab NV
7. φορέας χρώματος (carrier) optinol B π-υδροξυφαινολικού τύπου.

2.2 Συσκευές

1. Συσκευή βαφής κλειστού τύπου ROTADYER John Jeffreys LTD ROCHDALE-BANBURY. Σε αυτήν τη συσκευή πραγματοποιήθηκαν όλες οι βαφές.



2. Φασματοφωτόμετρο UV-VIS Shimadzu UV-2101 PC για τη μέτρηση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης των υδατικών διαλυμάτων της χρωστικής αννάττο , καθώς και των λουτρών βαφής πριν και μετά τη βαφή.



3. Συσκευή υπερήχων Ultrasonic Processor UP 100H



4. Πεχάμετρο Microprocessor pH Meter WTW pH 535
5. Συσκευή υπερδιήθησης με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης ES404 της PCL membranes



2.3 Μέθοδοι

2.3.1 Προκατεργασία υφασμάτων

Για την προετοιμασία των προς βαφή δειγμάτων, βάρους 2g το καθένα, έγινε κατεργασία αυτών με τον μη ιονικό διαβρέχτη Kahatex TE και ανθρακικό νάτριο σε υδατικό διάλυμα. Η αναλογία βάρους υφάσματος προς τον όγκο του διαλύματος ήταν 1:30, δηλαδή για ένα γραμμάριο υφάσματος ο όγκος του διαλύματος είναι 30ml. Για την προκατεργασία του βαμβακιού η συγκέντρωση του Kahatex TE ήταν 3g/L, ενώ αυτή του ανθρακικού νατρίου 1g/L. Η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν 80°C και ο χρόνος 30 λεπτά. Με ανάλογο τρόπο έγινε η προκατεργασία και των υπόλοιπων υφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

2.3.2 Μέτρηση της απορρόφησης στο μήκος κύματος λ_{max}

Για τη μέτρηση της απορρόφησης των υδατικών διαλυμάτων αννάπτο, καθώς και των διαλυμάτων βαφής πριν και μετά από αυτήν, προσδιορίστηκε το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης στο ορατό (λ_{max}) το οποίο είναι στα 400nm.

2.3.3 Βαφές

Για την πραγματοποίηση των βαφών παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα αννάπτο 1% και 0,5% βάρος κατ'όγκο. Από αυτά τα διαλύματα πάρθηκαν οι κατάλληλοι όγκοι για την παρασκευή των διαλυμάτων βαφής. Η αναλογία βάρους δείγματος λουτρού βαφής (liquor ratio) ήταν 1:20 σε όλες τις βαφές, δηλαδή για ένα γραμμάριο υφάσματος χρειάζονται 20ml όγκου διαλύματος βαφής. Οι βαφές έλαβαν χώρα σε διαφορετικούς τόνους βαφής. Τόνος βαφής είναι τα γραμμάρια του χρώματος που απαιτούνται για τη βαφή 100 γραμμαρίων υφάσματος.

Για τη βαφή του βαμβακιού προστέθηκε NaCl στο διάλυμα βαφής, με τρόπο τέτοιο ώστε η συγκέντρωσή του στο διάλυμα βαφής να είναι 20g/L. Στη βαφή του πολυεστέρα χρησιμοποιήθηκε φορέας(carrier), η συγκέντρωση του οποίου στο διάλυμα βαφής ήταν 4g/L.

Οι βαφές έγιναν σε pH≈4,5. Το pH ρυθμίστηκε με την προσθήκη των κατάλληλων ποσοτήτων οξικού οξέος στο διάλυμα βαφής.

Σε κάθε μια βαφή το δείγμα τοποθετήθηκε σε κατάλληλη φύσιγγα μαζί με το διάλυμα βαφής και στη συνέχεια οι φύσιγγες στη μηχανή βαφής κλειστού τύπου.

Στις βαφές που έγιναν για την κατασκευή καμπυλών εξάντλησης(exhaustion curves) κάθε δείγμα έβγαине από τη συσκευή βαφής όταν η θερμοκρασία στο εσωτερικό της συσκευής έφθανε σε μια ορισμένη τιμή (40,60,80,98 °C). Ένα δείγμα από κάθε ύφασμα (βαμβάκι,μαλλί,νάιλον) έμεινε για μία ώρα στους 98 °C πριν αφαιρεθεί από τη συσκευή βαφής. Στην περίπτωση του πολυεστέρα οι αντίστοιχες θερμοκρασίες ήταν 80,98 και 130°C ενώ δείγματά του κρατήθηκαν για 30 λεπτά σε αυτές τις θερμοκρασίες πριν αφαιρεθούν από τη συσκευή βαφής. Σε αυτές τις βαφές οι τόνοι βαφής ήταν 2,4 και 6%.

Από τη μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος βαφής στο μήκος κύματος λ_{max} πριν και μετά τη βαφή, υπολογίζεται η επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής, μέσω του τύπου $E \% = \frac{A_b - A_a}{A_b} \times 100$, όπου A_b η τιμή απορρόφησης

του λουτρού βαφής πριν τη βαφή και A_a η τιμή απορρόφησης μετά τη βαφή. Από την ποσοστιαία εξάντληση E% υπολογίζεται η συγκέντρωση του προσροφημένου χρώματος στην ίνα σε g/Kg (D_f), μέσω του τύπου $D_f = \frac{E \times omf}{10}$, όπου omf ο τόνος

βαφής, και η συγκέντρωση του εναπομείναντος χρώματος μετά τη βαφή στο διάλυμα βαφής D_s , η οποία εκφράζεται σε g/L, μέσω του τύπου $D_s = (100-E) \times omf \times 0,005$.

Στις βαφές που πραγματοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερων καμπυλών ισορροπίας προσρόφησης (equilibrium adsorption isotherms) οι βαφές είχαν διάρκεια δύο ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 98°C για το βαμβάκι, μαλλί, νάilon και 130°C για τον πολυεστέρα. Από την εξάντληση του χρώματος στο διάλυμα βαφής (E%) υπολογίζονται οι τιμές D_f και D_s που χρησιμοποιούνται στα διαγράμματα D_f - D_s που ακολουθούν πιο κάτω.

2.3.4 Υπερδιήθηση (ultrafiltration) υδατικού διαλύματος αννάττο

Για την πραγματοποίηση της υπερδιήθησης (ultrafiltration) παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα αννάττο συγκέντρωσης 1,5% w/v, μέσω της διάλυσης 45g πλήρως κονιορτοποιημένης σκόνης χρωστικής σε τρία λίτρα νερού με θέρμανση. Το διάλυμα διηθήθηκε με απλούς εργαστηριακούς ηθμούς, αφού πρώτα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια τα τρία λίτρα διαλύματος χρώματος αφού θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 50°C εισήχθησαν μαζί με μισό λίτρο απιονισμένου νερού στη φιάλη τροφοδοσίας της συσκευής υπερδιήθησης. Στο σημείο αυτό ξεκίνησε η υπερδιήθηση. Σταδιακά προστέθηκαν στο σύστημα 11 φορές όγκοι νερού των 500ml, θερμοκρασίας περίπου 50°C. Παράλληλα συλλέγονταν το «απόβλητο». Μετά τη προσθήκη και του ενδέκατου όγκου νερού και τη συλλογή έξι λίτρων ελαφρώς χρωματισμένου αποβλήτου έλαβε τέλος το πρώτο στάδιο της υπερδιήθησης, το οποίο καλείται diafiltration. Η μέση πίεση κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου ήταν 17 bar και η μέση θερμοκρασία στη φιάλη τροφοδοσίας ήταν 45°C.

Στο δεύτερο στάδιο της υπερδιήθησης, το οποίο λέγεται concentration, συνεχίστηκε η συλλογή αποβλήτου, χωρίς την περαιτέρω προσθήκη νερού. Μετά τη συλλογή 1,5 L αποβλήτου στο στάδιο αυτό, διακόπηκε η διεργασία. Το συμπυκνωμένο διάλυμα χρώματος που απέμεινε στη φιάλη τροφοδοσίας, όγκου περίπου 1,5 L, εισήχθη σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως και αφέθηκε να ξηραθεί στο πηριατήριο σε θερμοκρασία 50°C.

Μετά το πέρας της ξήρανσης αφαιρέθηκε το στερεό υπόλειμμα (χρώμα) από τα ποτήρια και αφού ζυγίστηκε, τοποθετήθηκε σε πλαστικό περιέκτη. Το βάρος του χρώματος που προέκυψε ήταν περίπου 19 γραμμάρια και το χρώμα του κίτρινο σε αντίθεση με το πορτοκαλί χρώμα του εμπορικού αννάττο.



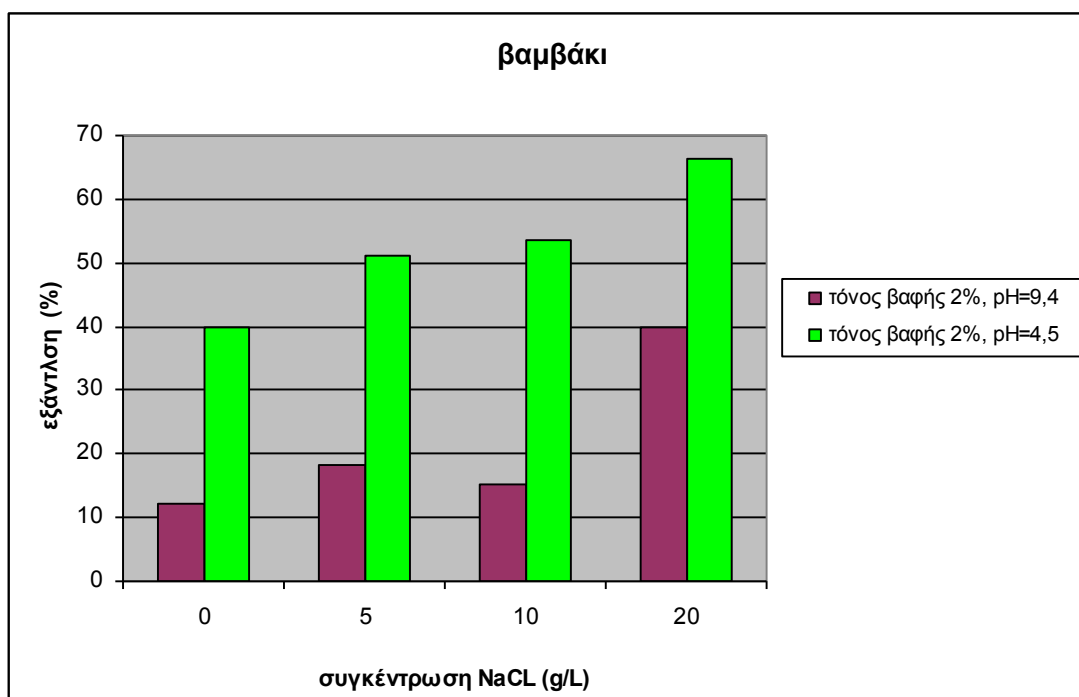
Εικόνα 2.1 Το αννάττο πριν και μετά την υπερδιήθηση

3. Αποτελέσματα

3.1 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένου βαμβακιού και νάιλον σε όξινο και αλκαλικό pH, με διάφορες συγκεντρώσεις NaCL.

Θερμοκρασία : 98 °C 1h	Υφασμα : Κατεργασμένο βαμβάκι, τόνος βαφής : 2%			
Εξάντληση(%) χρώματος στο λουτρό βαφής	Συγκέντρωση NaCL (g/L) στο λουτρό βαφής			
	0	5	10	20
Σε pH≈ 9,4	12,24	18,38	15,17	39,8
Σε pH≈ 4,5	39,78	51	53,63	66,25

Πίνακας 3.1.1 Αποτελέσματα βαφής βαμβακιού σε όξινο και αλκαλικό pH με διάφορες συγκεντρώσεις NaCL.

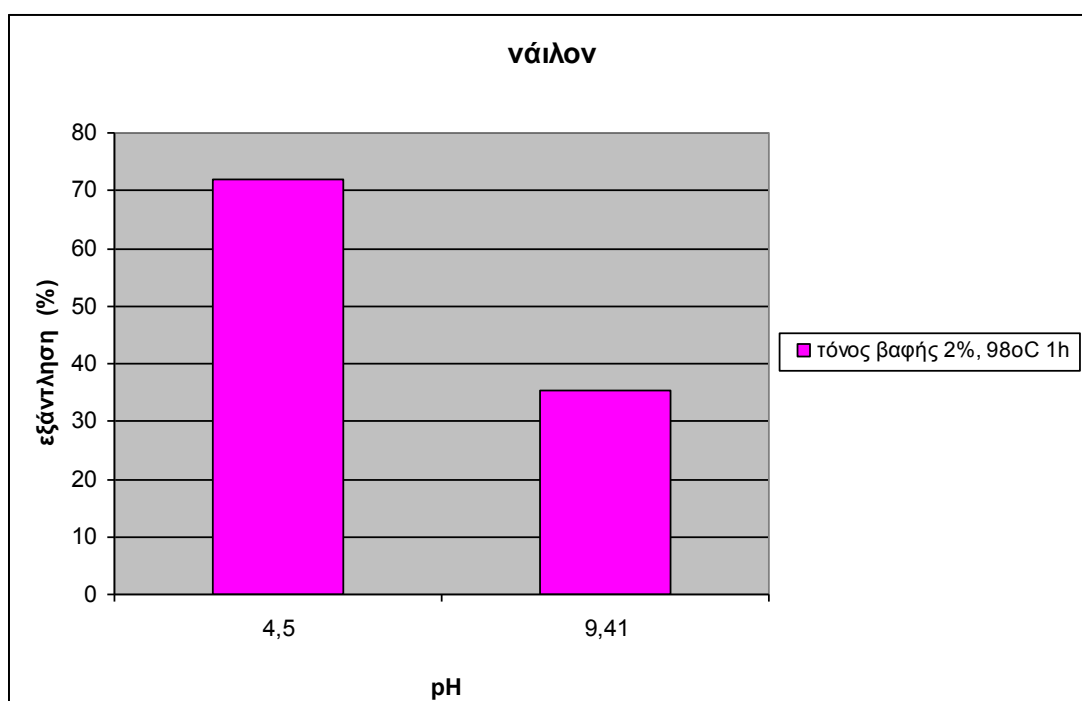


Σχήμα 3.1.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.1

Στο σχήμα που προηγήθηκε φαίνεται ότι η επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του NaCL στο λουτρό βαφής. Επίσης η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής είναι μεγαλύτερη σε όξινο pH από ότι σε αλκαλικό. Η μέγιστη εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής επιτυγχάνεται σε pH = 4,5 και με περιεκτικότητα NaCL στο λουτρό βαφής 20 g/L. Για αυτό το λόγο στις επόμενες βαφικές διαδικασίες με υπόστρωμα το βαμβάκι η περιεκτικότητα του NaCL που χρησιμοποιήθηκε ήταν 20 g/L και η τιμή του pH =4,5.

Θερμοκρασία 98°C 1h	Ύφασμα: κατεργασμένο νάιλον, τόνος βαφής : 2%	
	pH λουτρού βαφής	
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	4,5	9,41
	71,85	35,35

Πίνακας 3.1.2 Αποτελέσματα βαφής νάιλον σε όξινο και αλκαλικό pH



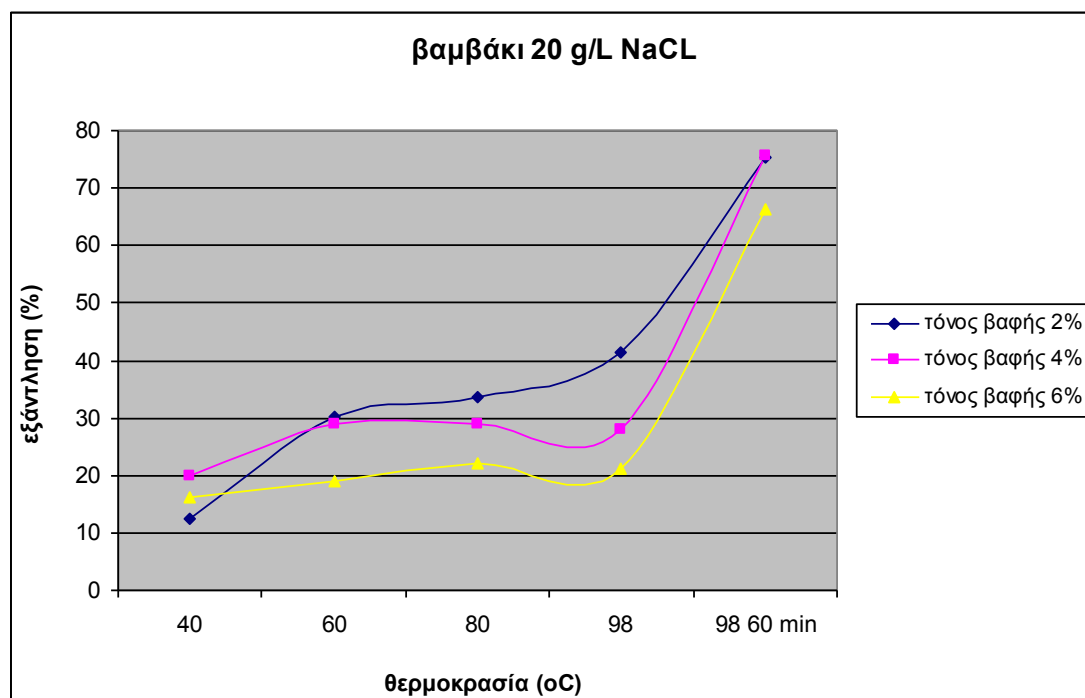
Σχήμα 3.1.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.1.2

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι η επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής είναι μεγαλύτερη σε όξινο pH (τιμή pH 4,5) από ότι σε αλκαλικό (τιμή pH 9,41). Εξαιτίας αυτού του γεγονότος στις βαφικές διαδικασίες με υπόστρωμα το νάιλον το pH στο λουτρό βαφής ρυθμίστηκε στην τιμή 4,5.

3.2 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού, πολυεστέρα) σε διάφορες θερμοκρασίες και τόνους βαφής, και σε pH≈4,5 (καμπύλες εξάντλησης ή Exhaustion curves).

Υφασμα : κατεργασμένο βαμβάκι	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής					
τόνος βαφής (2%)	12,45	30,07	33,72	41,40	75,35
τόνος βαφής (4%)	19,85	29,04	29,05	27,95	75,68
τόνος βαφής (6%)	16,27	18,96	22,24	21,27	66,38

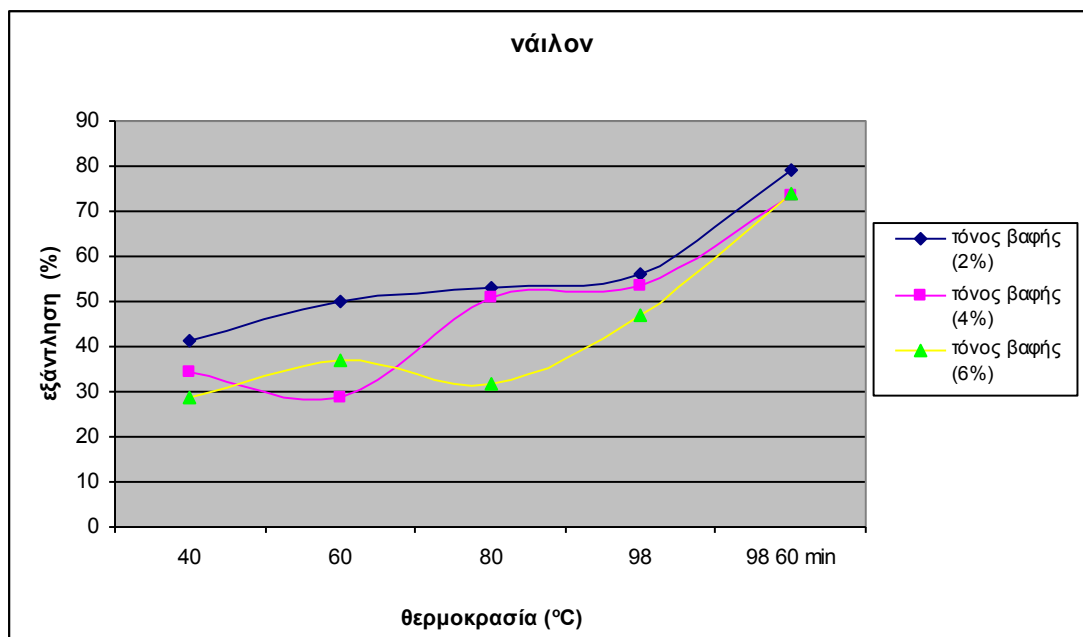
Πίνακας 3.2.1 Αποτελέσματα βαφής βαμβακιού σε διάφορες θερμοκρασίες και με 20g/L NaCl.



Σχήμα 3.2.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.2.1

Υφασμα : κατεργασμένο νάιλον	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής	40	60	80	98	98 1h
τόνος βαφής (2%)	41,17	50	52,9	56,12	79,23
τόνος βαφής (4%)	34,52	28,83	51	53,45	73,31
τόνος βαφής (6%)	28,66	36,96	31,93	46,9	73,8

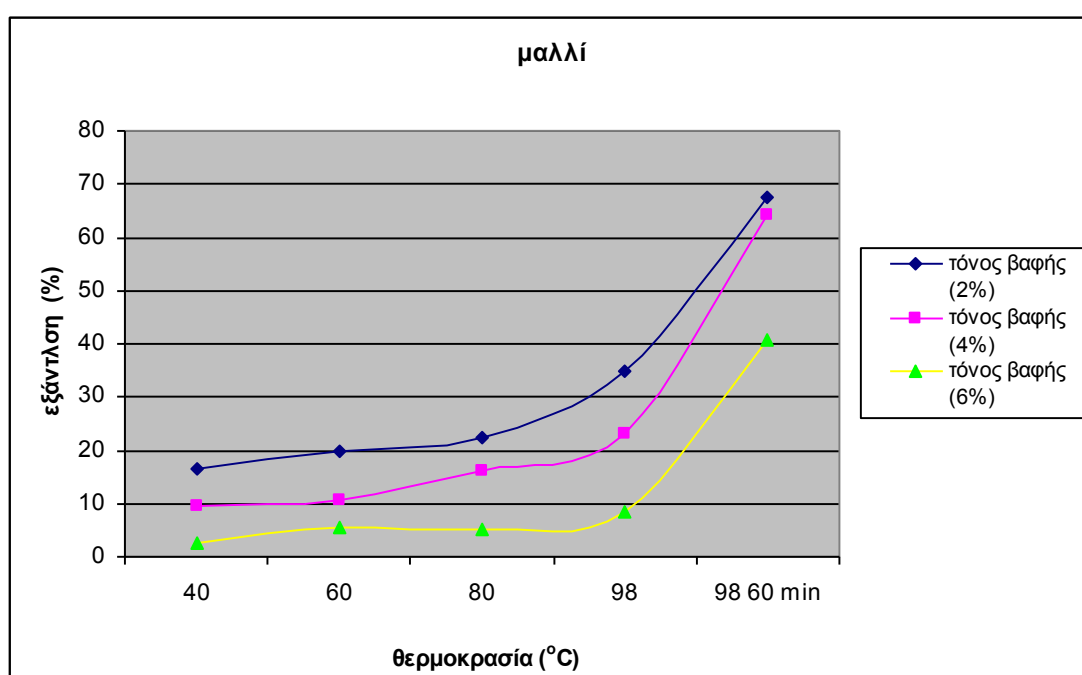
Πίνακας 3.2.2 Αποτελέσματα βαφής νάιλον σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 3.2.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.2.2

Υφασμα : κατεργασμένο μαλλί	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής					
τόνος βαφής (2%)	16,56	19,98	22,39	34,73	67,59
τόνος βαφής (4%)	9,51	10,62	15,99	23,23	64,1
τόνος βαφής (6%)	2,43	5,37	5,07	8,41	40,86

Πίνακας 3.2.3 Αποτελέσματα βαφής μαλλιού σε διάφορες θερμοκρασίες

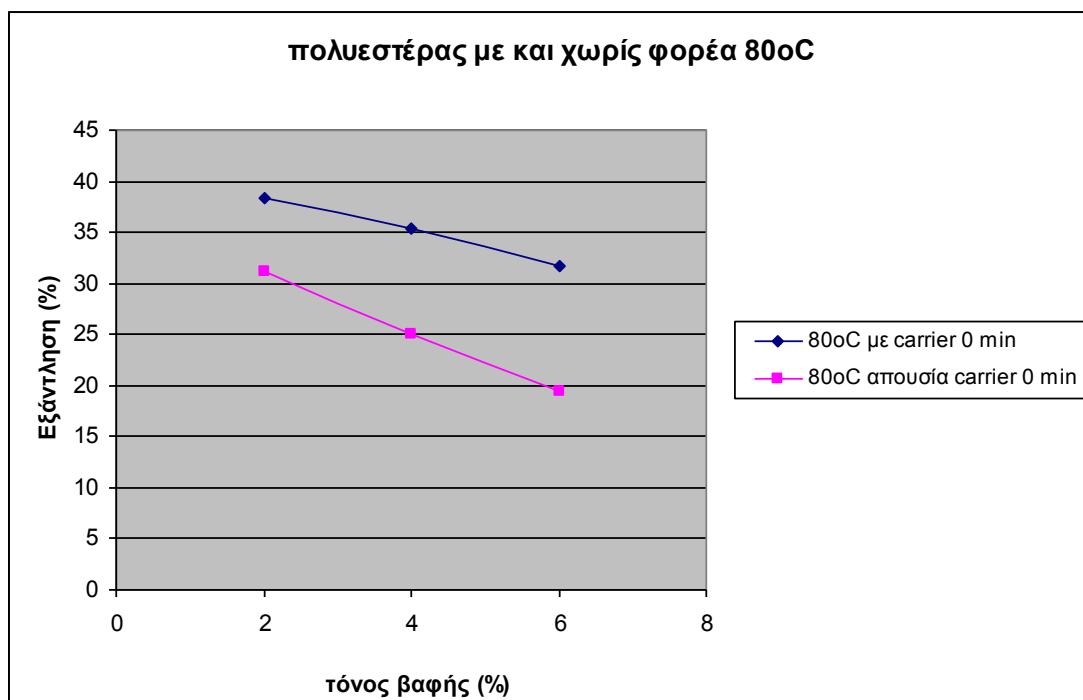


Σχήμα 3.2.3 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.2.3

Στα σχήματα 3.2.1-3.2.3 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού βαφής και του τόνου βαφής στην επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής. Σε γενικές γραμμές η εξάντληση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η μέγιστη εξάντληση λαμβάνει χώρα σε τόνο βαφής 2%, σε θερμοκρασία 98°C και διάρκεια βαφής μία ώρα.

Τόνος βαφής	Υφασμα: κατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 80°C				
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier		χρόνος
	0 min	0 min	0 min	0 min	
2%	38,38	31,10			Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)
4%	35,39	25			
6%	31,63	19,49			

Πίνακας 3.2.4 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 80°C με και χωρίς φορέα.



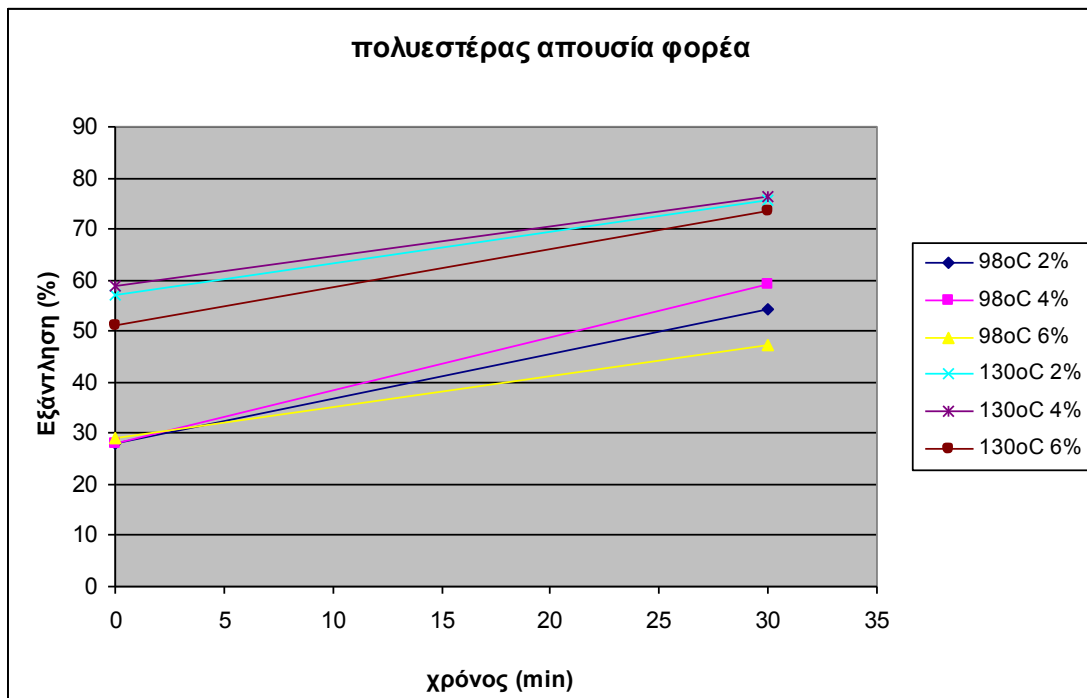
Σχήμα 3.2.4 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.2.4

Τόνος βαφής	Υφασμα: κατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 98°C				
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier		χρόνος
	0 min	30 min	0 min	30 min	
2%	33,81	52,41	27,85	54,12	Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)
4%	35,42	47,78	28,17	59,33	
6%	17,56	37,26	29,19	47,73	

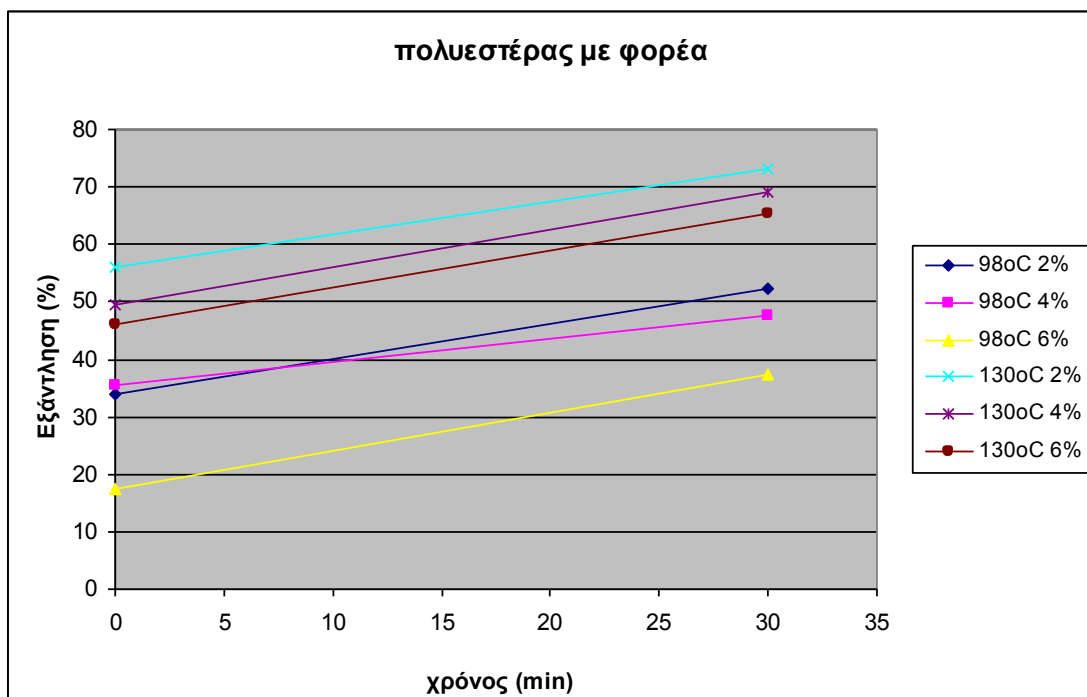
Πίνακας 3.2.5 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 98°C με και χωρίς φορέα, σε χρόνους 0 και 30min

Τόνος βαφής	Υφασμα: κατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 130°C				
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier		χρόνος
	0 min	30 min	0 min	30 min	
2%	55,92	73,25	57,06	75,5	Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)
4%	49,56	68,97	58,89	76,21	
6%	46,02	65,49	51,29	73,6	

Πίνακας 3.2.6 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 130°C με και χωρίς φορέα, σε χρόνους 0 και 30min



Σχήμα 3.2.5 Γράφημα των αποτελεσμάτων βαφής πολυεστέρα απουσία φορέα στους 98 και 130°C σε χρόνους 0 και 30 min



Σχήμα 3.2.6 Γράφημα των αποτελεσμάτων βαφής πολυεστέρα στους 98 και 130°C με φορέα σε χρόνους 0 και 30 min

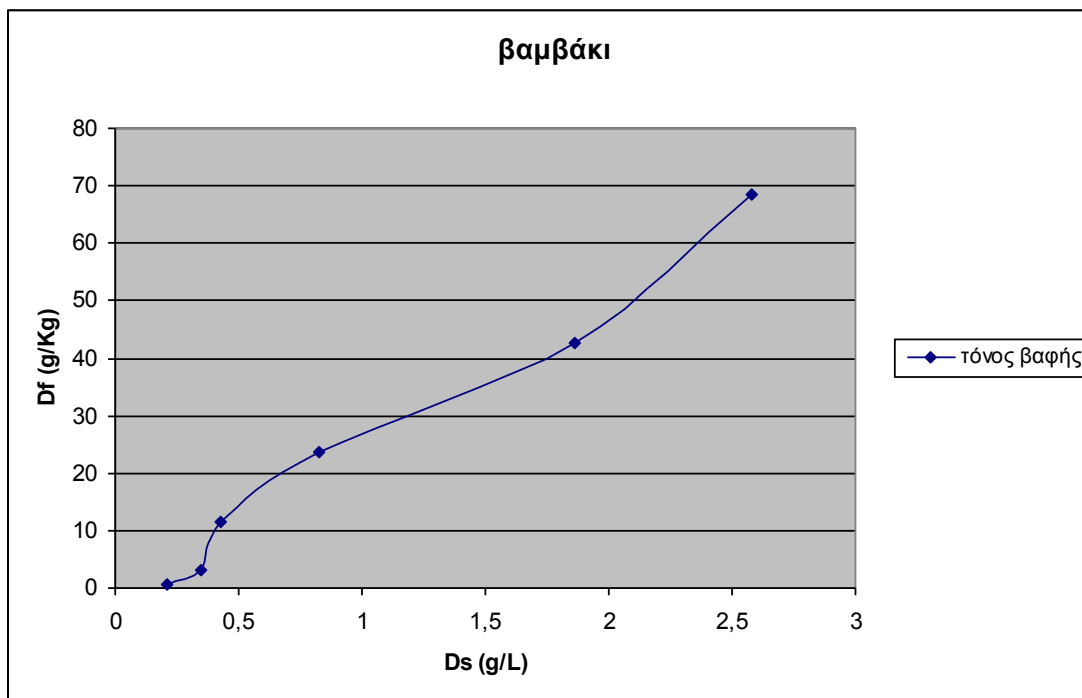
Στα σχήματα 3.2.4-3.2.6 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου, του τόνου βαφής, της παρουσίας φορέα και της θερμοκρασίας στην επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση του

χρόνου βαφής αυξάνεται η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής. Στους 80°C η παρουσία φορέα προκαλεί αύξηση της εξάντλησης του χρώματος στο λουτρό βαφής, ενώ στη θερμοκρασία των 98°C και κυρίως των 130°C οι εξαντλήσεις είναι γενικά μεγαλύτερες απουσία φορέα. Στους 80°C οι εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής είναι μεγαλύτερες σε τόνο βαφής 2%, στους 98°C σε τόνο βαφής 4%, ενώ σε θερμοκρασία βαφής 130°C παρουσία φορέα σε τόνο βαφής 2% και απουσία φορέα σε τόνο βαφής 4%. Η μεγαλύτερη εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής παρατηρήθηκε στη θερμοκρασία των 130°C, σε χρόνο βαφής 30 λεπτών, σε τόνο βαφής 4%, απουσία φορέα.

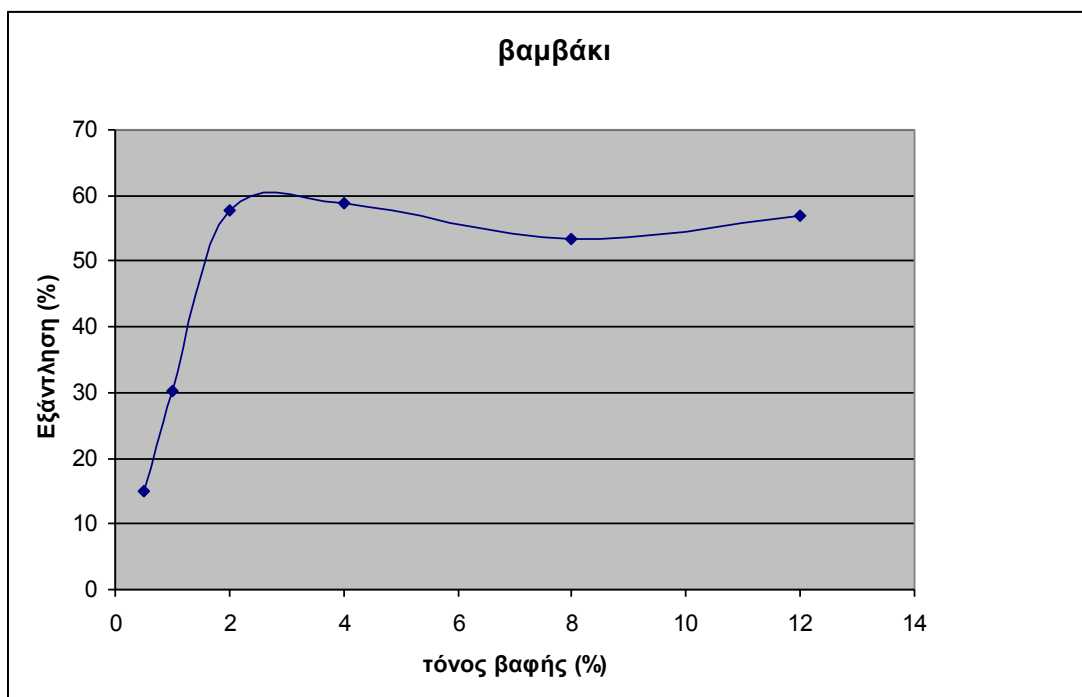
3.3 Αποτελέσματα βαφών κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού) σε θερμοκρασία 98°C, pH≈4,5, χρόνο 2 ωρών και αποτελέσματα βαφής κατεργασμένου πολυεστέρα σε θερμοκρασία 130°C, pH≈4,5, χρόνο 2 ωρών (ισόθερμες ισορροπίας προσρόφησης ή equilibrium adsorption isotherms)

Υφασμα : κατεργασμένο βαμβάκι, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	15,06	30,17	57,65	58,81	53,38	56,96
D _F (g/Kg)	0,753	3,017	11,53	23,52	42,704	68,35
D _S (g/L)	0,212	0,349	0,428	0,824	1,86	2,582

Πίνακας 3.3.1 Αποτελέσματα βαφών βαμβακιού σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, σε θερμοκρασία 98°C και χρόνο 2 ωρών



Σχήμα 3.3.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df-Ds του πίνακα 3.3.1



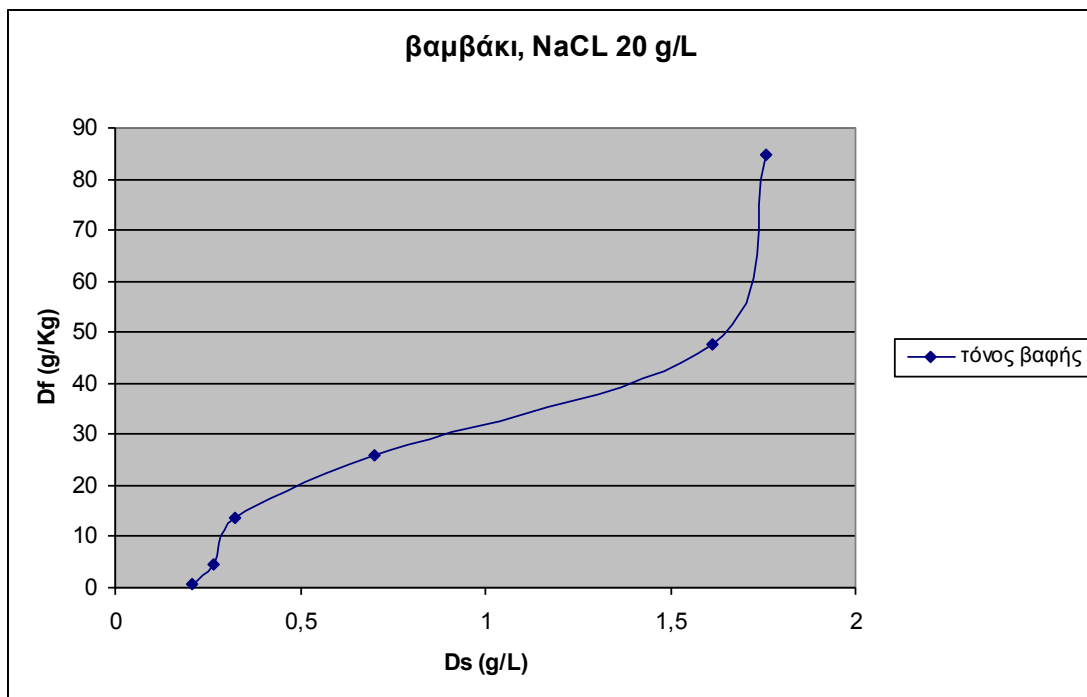
Σχήμα 3.3.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.3.1

Στο σχήμα 3.3.1 παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του βαμβακιού σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12% η οποία προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης BET.

Στο σχήμα 3.3.2 απεικονίζεται η επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής σε συνάρτηση με τον τόνο βαφής, όπου παρατηρείται αύξηση της εξάντλησης με την αύξηση του τόνου βαφής στους τόνους βαφής 0,5%-2%, μείωσης της εξάντλησης στους τόνους 2%-8% και αύξηση της εξάντλησης μεταξύ των τόνων 8-12%.

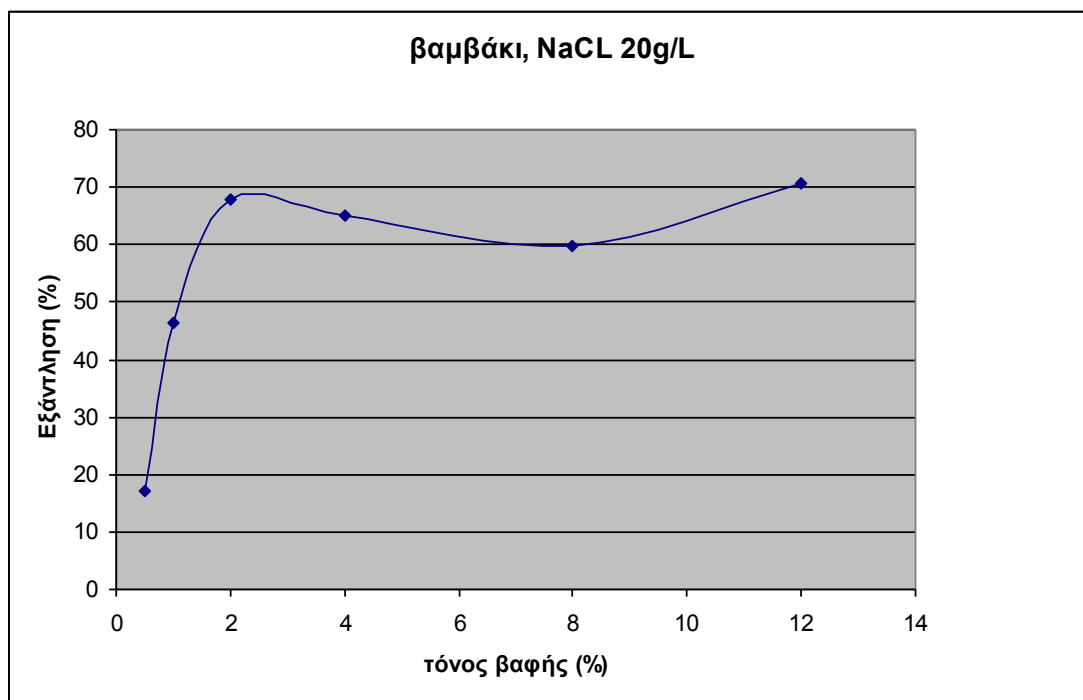
Υφασμα : κατεργασμένο βαμβάκι, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h, NaCL 20g/L						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	17,2	46,53	67,85	65,02	59,65	70,71
D_F (g/Kg)	0,86	4,653	13,57	26	47,72	84,852
D_S (g/L)	0,207	0,267	0,322	0,699	1,614	1,757

Πίνακας 3.3.2 Αποτελέσματα βαφής βαμβακιού με NaCL 20g/L σε θερμοκρασία 98°C και χρόνο 2 ωρών, σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής



Σχήμα 3.3.3 Γράφημα των αποτελεσμάτων D_f-D_s του πίνακα 3.3.2

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής βαμβακιού με 20g/L NaCL, σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12% . Και σε αυτή την περίπτωση η ισόθερμη προσρόφησης προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης BET.

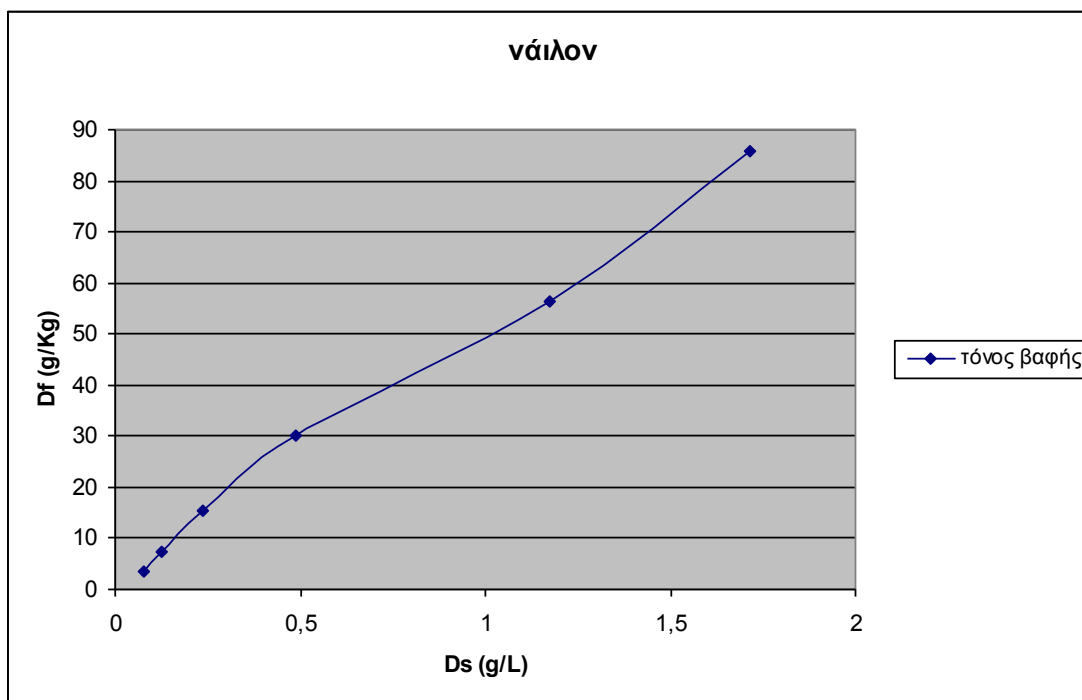


Σχήμα 3.3.4 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.3.2

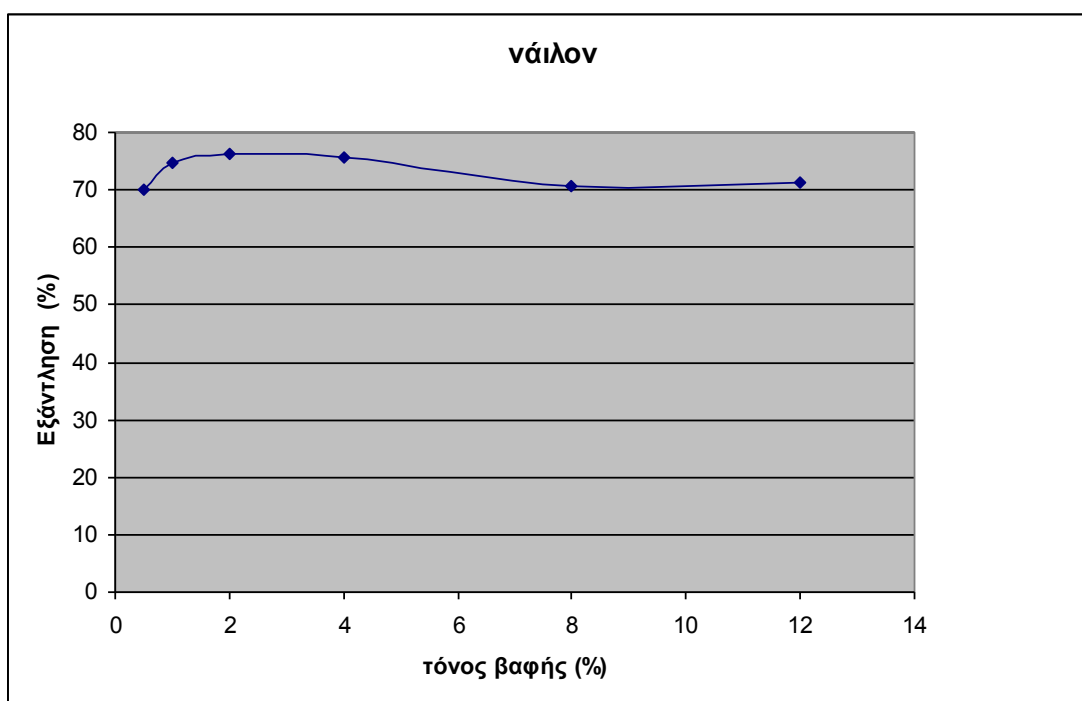
Στο σχήμα 3.3.4 παρουσιάζεται η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής σε συνάρτηση με τον τόνο βαφής. Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στην περίπτωση της βαφής βαμβακιού χωρίς NaCL, παρατηρείται αύξηση της εξάντλησης στους τόνους 0,5-2%, μείωση αυτής στους τόνους 2%-8% και ξανά αύξηση της εξάντλησης στους τόνους 8%-12%.

Υφασμα : κατεργασμένο νάιλον, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	69,95	74,60	76,39	75,59	70,59	71,40
D _F (g/Kg)	3,498	7,46	15,278	30,236	56,472	85,68
D _S (g/L)	0,075	0,127	0,236	0,488	1,176	1,716

Πίνακας 3.3.3 Αποτελέσματα βαφής νάιλον σε θερμοκρασία 98°C και χρόνο 2 ωρών, σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής



Σχήμα 3.3.5 Γράφημα των αποτελεσμάτων D_f - D_s του πίνακα 3.3.3



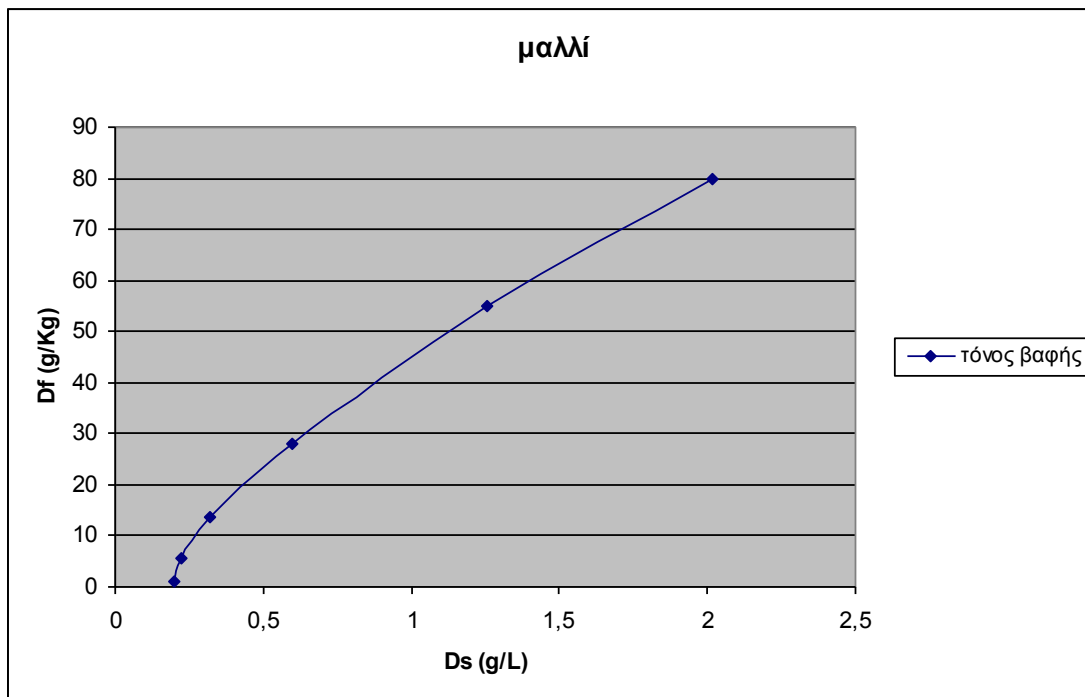
Σχήμα 3.3.6 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.3.3

Στο σχήμα 3.3.5 απεικονίζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του νάιλον σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12%, η οποία προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης BET. Στο σχήμα 3.3.6 παρουσιάζεται η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής σε συνάρτηση με τον τόνο βαφής. Παρατηρείται αύξηση της εξάντλησης μεταξύ των

τόνων 0,5%-2%, μείωση της εξάντλησης στους τόνους 2%-8% και αύξηση της εξάντλησης μεταξύ των τόνων 8% και 12%.

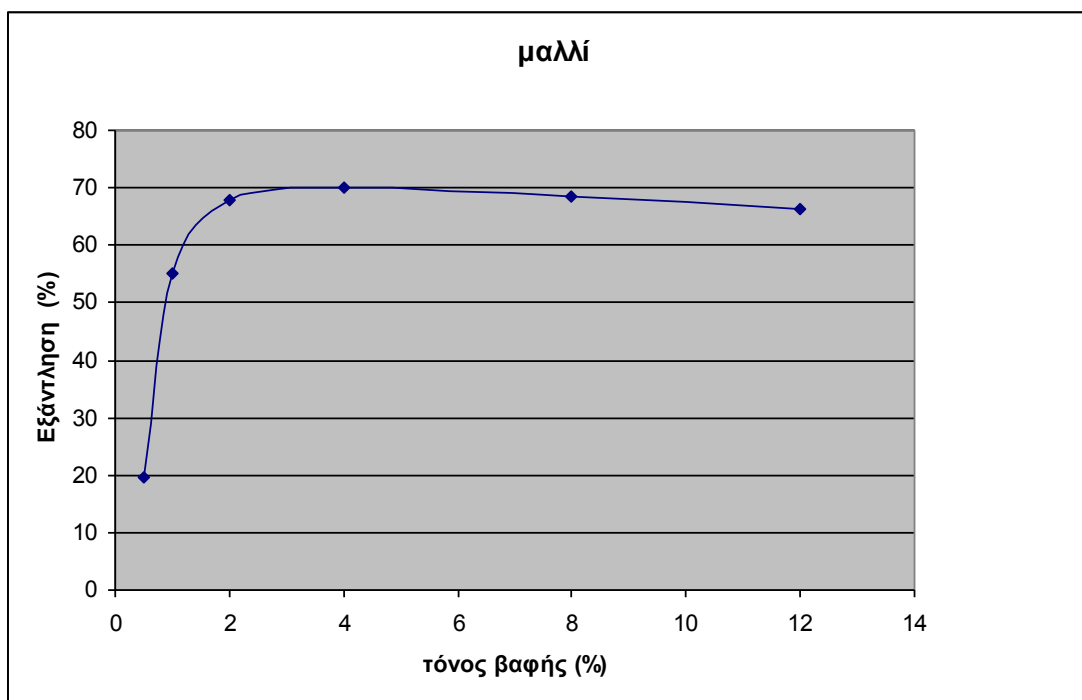
Υφασμα : κατεργασμένο μαλλί, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	19,66	55,20	67,95	70,17	68,60	66,43
D_F (g/Kg)	0,983	5,52	13,59	28,068	54,88	79,716
D_S (g/L)	0,201	0,224	0,321	0,597	1,256	2,014

Πίνακας 3.3.4 Αποτελέσματα βαφής μαλλιού σε θερμοκρασία 98°C και χρόνο 2 ωρών, σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής



Σχήμα 3.3.7 Γράφημα αποτελεσμάτων D_f - D_s του πίνακα 3.3.4

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του μαλλιού σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12%. Η συγκεκριμένη ισόθερμη προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης Freundlich.

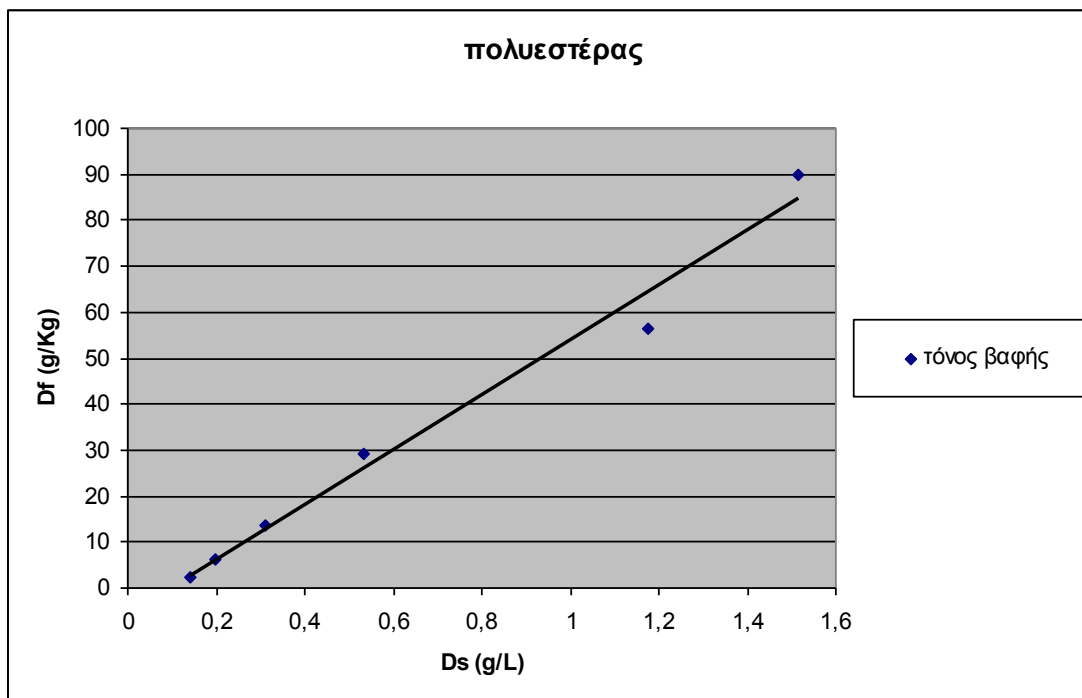


Σχήμα 3.3.8 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.3.4

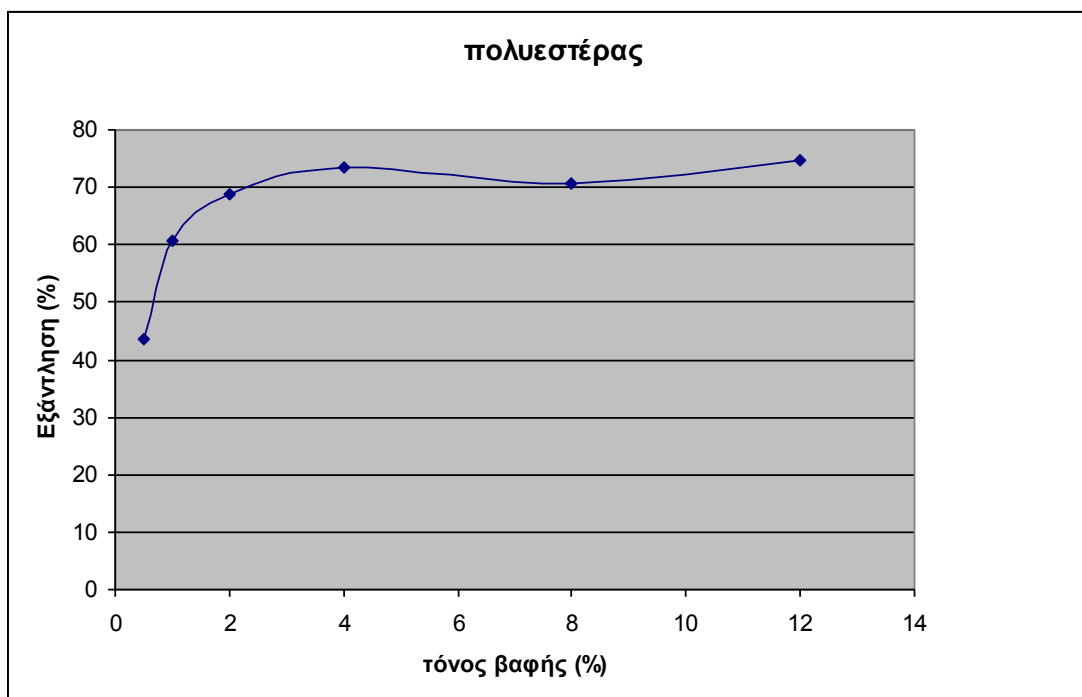
Στο σχήμα 3.3.8 απεικονίζεται γραφικά η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής συναρτήσει του τόνου βαφής. Παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση της εξάντλησης μεταξύ των τόνων 0,5% και 4%, ενώ στους τόνους 8% και 12% η εξάντληση μειώνεται.

Υφασμα : κατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία : 130°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	43,49	60,84	68,83	73,35	70,62	74,77
D _F (g/Kg)	2,175	6,084	13,760	29,34	56,496	89,724
D _S (g/L)	0,141	0,196	0,312	0,533	1,175	1,514

Πίνακας 3.3.5 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα σε θερμοκρασία 130°C, χρόνο 2 ωρών, σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής.



Σχήμα 3.3.9 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df-Ds του πίνακα 3.3.5



Σχήμα 3.3.10 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.3.5

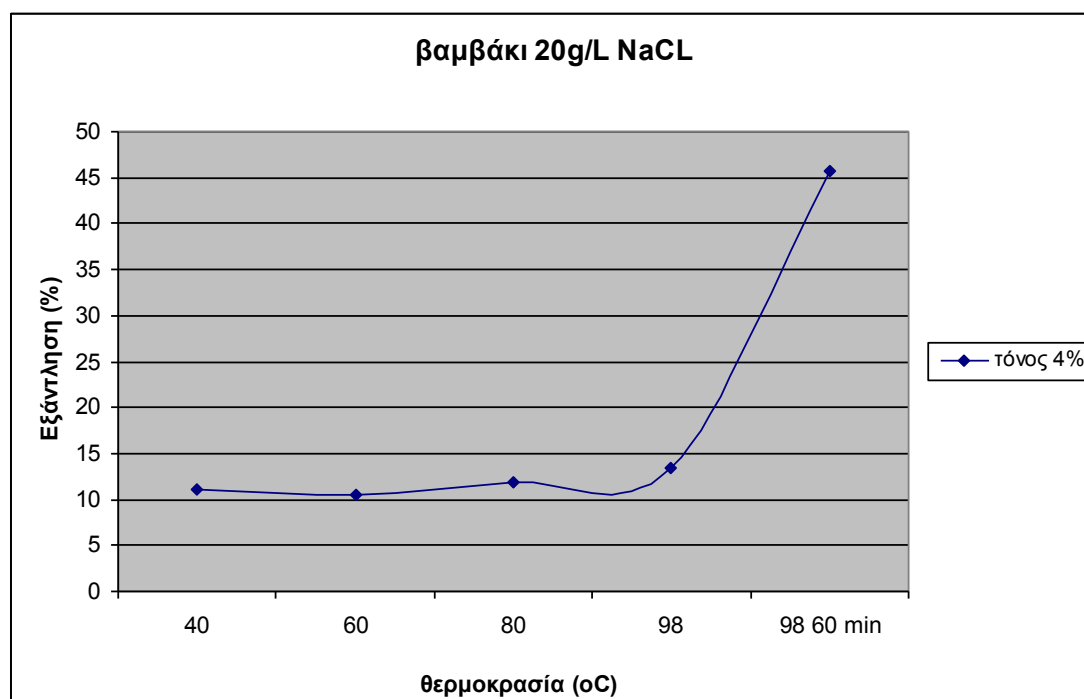
Στο σχήμα 3.3.9 παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του πολυεστέρα σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12%, η οποία προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης Nerst, η οποία είναι χαρακτηριστική της βαφής υποστρώματος και δη του πολυεστέρα με χρώμα διασποράς. Στο σχήμα 3.3.5 απεικονίζεται η εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής συναρτημένη του τόνου βαφής. Παρατηρείται αύξηση

της εξάντλησης μεταξύ των τόνων 0,5% και 4%, μείωση αυτής μεταξύ των τόνων 4% και 8% και αύξησή της μεταξύ των τόνων 8% και 12%.

3.4 Αποτελέσματα βαφής κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού, πολυεστέρα) σε διάφορες θερμοκρασίες, σε pH≈4,5 (καμπύλες εξάντλησης ή Exhaustion curves), με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση (ultrafiltration) του αννάττο σε τόνο βαφής 4%.

Υφασμα : κατεργασμένο βαμβάκι	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής					
τόνος βαφής (4%)	11,16	10,48	11,95	13,46	45,75

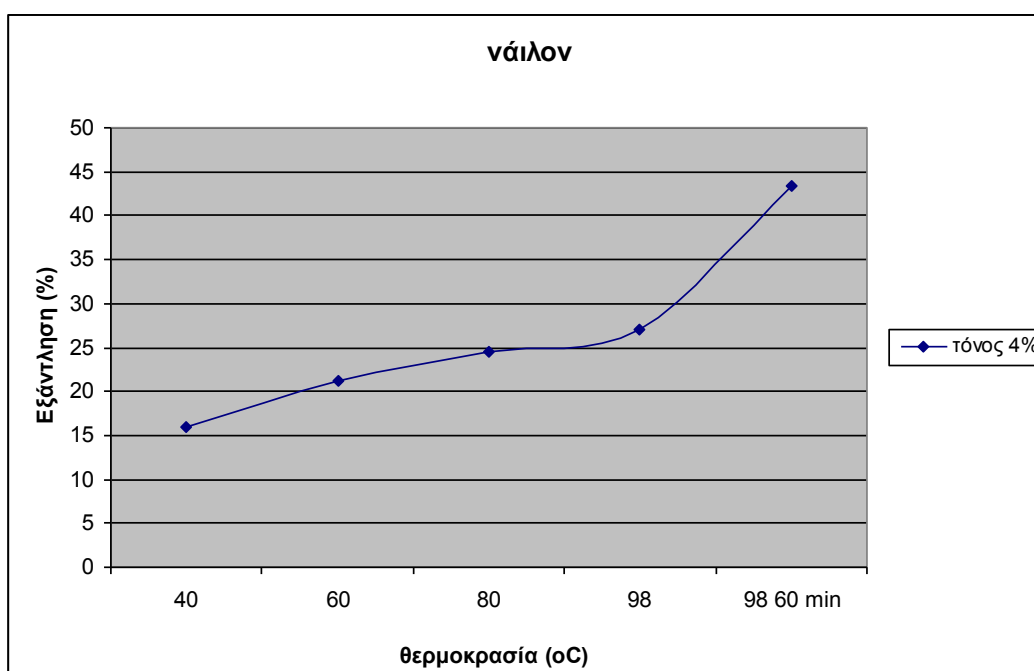
Πίνακας 3.4.1 Αποτελέσματα βαφής βαμβακιού σε διάφορες θερμοκρασίες με 20g/L NaCl



Σχήμα 3.4.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.4.1

Υφασμα : κατεργασμένο νάιλον	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής	40	60	80	98	98 1h
τόνος βαφής (4%)	15,9	21,27	24,25	26,98	43,37

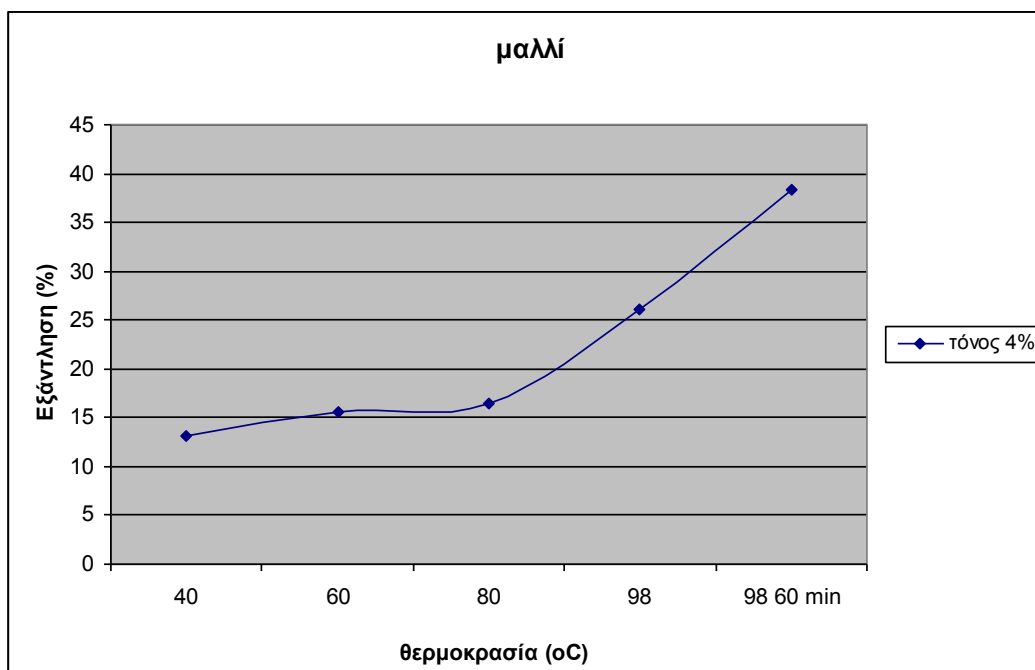
Πίνακας 3.4.2 Αποτελέσματα βαφής νάιλον σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 3.4.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.4.2

Υφασμα : κατεργασμένο μαλλί	Θερμοκρασία (°C)				
	40	60	80	98	98 1h
Εξάντληση (%) χρώματος στο λουτρό βαφής	40	60	80	98	98 1h
τόνος βαφής (4%)	13,2	15,63	16,54	26,1	38,36

Πίνακας 3.4.3 Αποτελέσματα βαφής μαλλιού σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 3.4.3 Γράφημα των αποτελεσμάτων του πίνακα 3.4.3

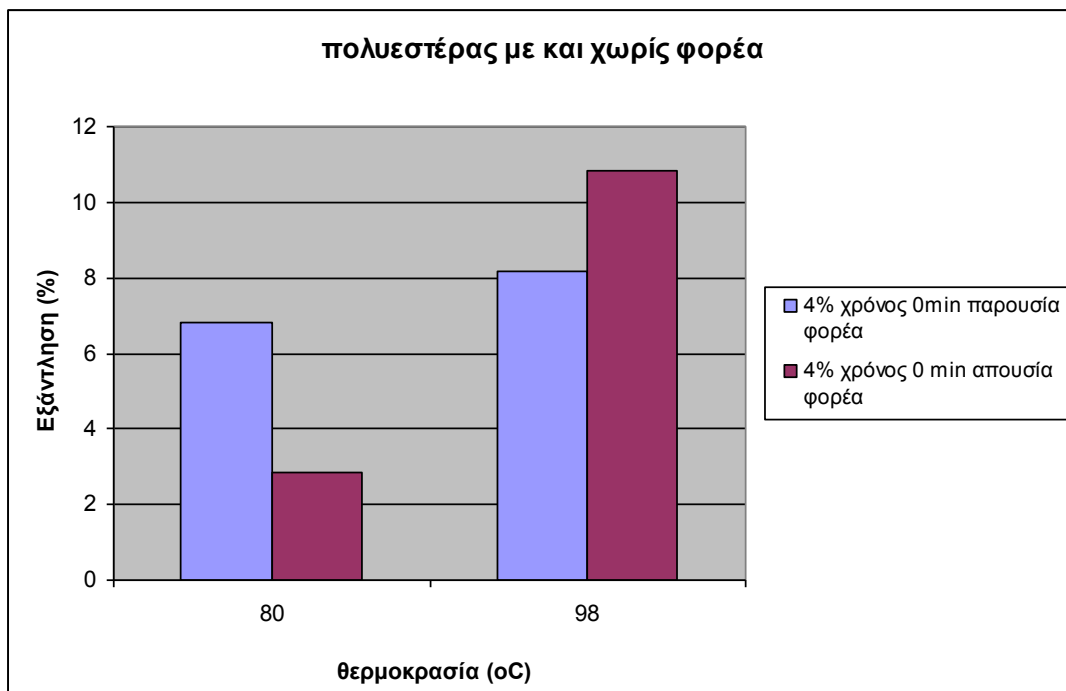
Στα σχήματα 3.4.1-3.4.3 απεικονίζονται οι επί τοις εκατό εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής συναρτήσει της θερμοκρασίας βαφής στις βαφές του βαμαβακιού, νάιλον και μαλλιού με τη χρωστική που προέκυψε από την υπερδιήθηση της χρωστικής αννάττο, σε τόνο βαφής 4%. Παρατηρείται και στις τρεις περιπτώσεις αύξηση της εξάντλησης με την αύξηση της θερμοκρασίας, με τη μέγιστη εξάντληση να λαμβάνει χώρα στους 98°C και διάρκεια βαφής μία ώρα.

Τόνος βαφής	Υφασμα: προκατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 80°C			χρόνος
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier	
	0 min	0 min	0 min	
4%	6,83		2,87	Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)

Πίνακας 3.4.4 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 80°C με και χωρίς φορέα

Τόνος βαφής	Υφασμα: προκατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 98°C				χρόνος
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier		
	0 min	30 min	0 min	30 min	
4%	8,15	18,21	10,82	22,85	Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)

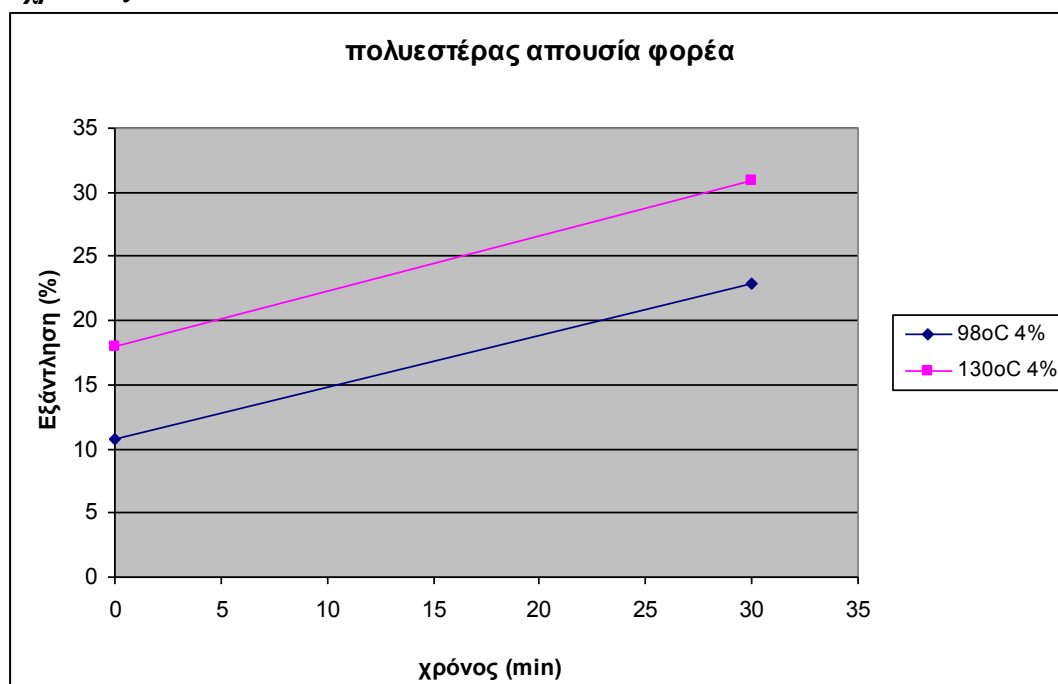
Πίνακας 3.4.5 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 98°C με και χωρίς φορέα σε χρόνους 0 και 30 min



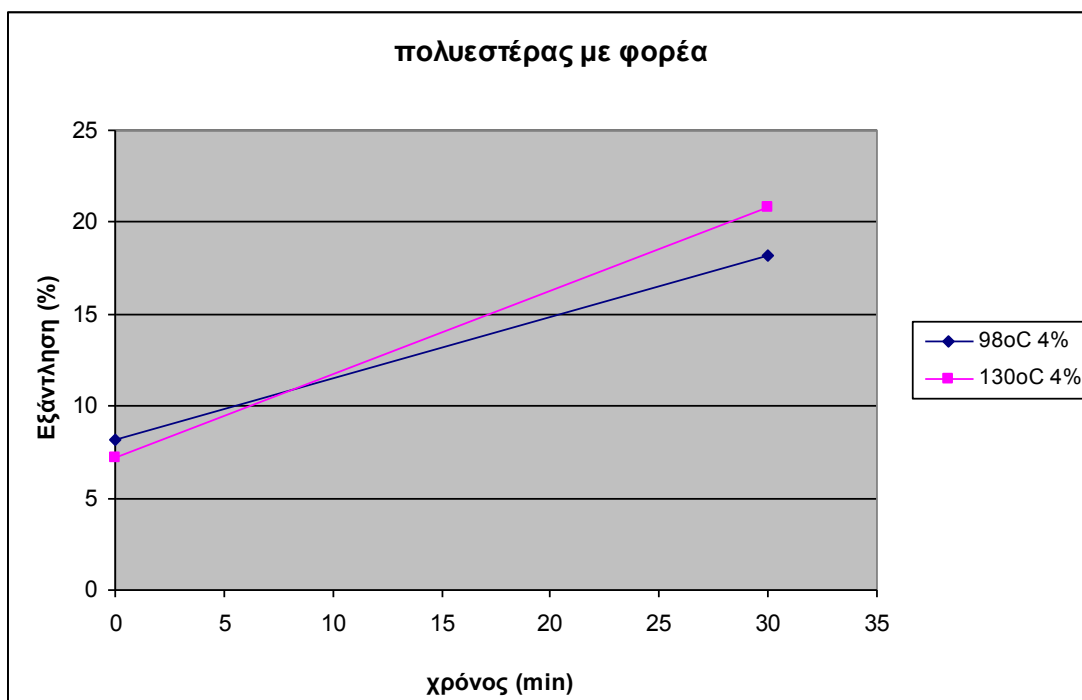
Σχήμα 3.4.4 Γράφημα των αποτελεσμάτων των πινάκων 3.4.4 και 3.4.5 για χρόνο 0 min

Τόνος βαφής	Υφασμα: προκατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία βαφής: 130°C				χρόνος Εξάντληση λουτρού βαφής (%)
	Παρουσία carrier		Απουσία carrier		
	0 min	30 min	0 min	30 min	
4%	7,24	20,81	17,94	30,95	

Πίνακας 3.4.6 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα στους 130°C με και χωρίς φορέα σε χρόνους 0 και 30min



Σχήμα 3.4.5 Γράφημα των αποτελεσμάτων των πινάκων 3.4.5 και 3.4.6 απουσία φορέα



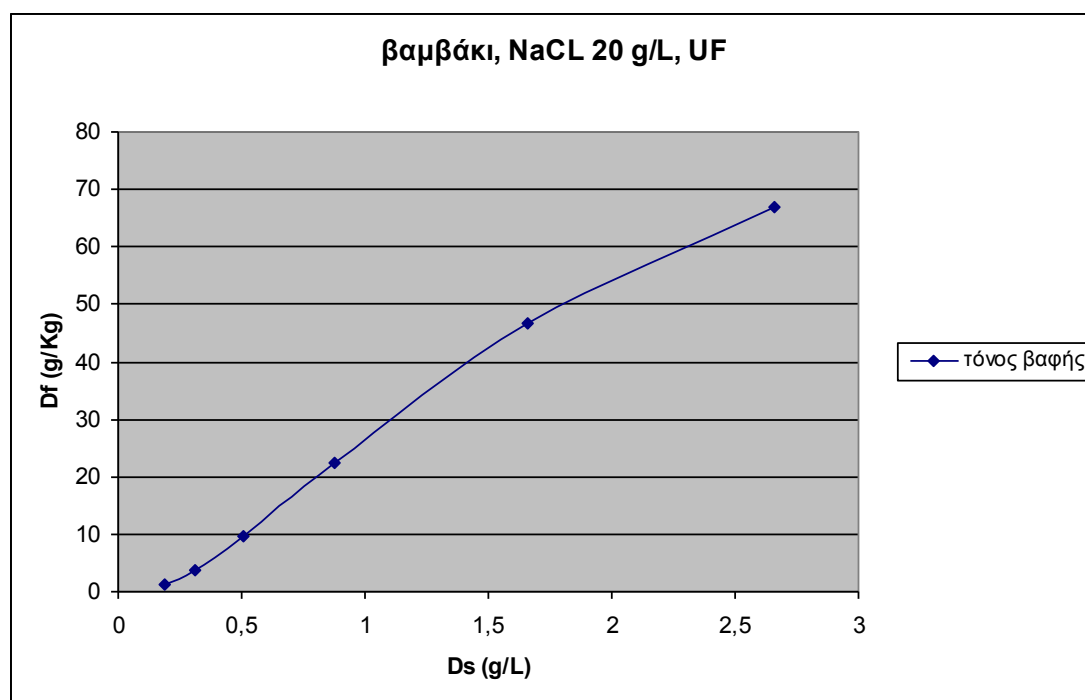
Σχήμα 3.4.6 Γράφημα των αποτελεσμάτων των πινάκων 3.4.5 και 3.4.6 παρουσία φορέα

Στα σχήματα 3.4.4-3.4.6 απεικονίζονται οι επί τοις εκατό εξαντλήσεις του χρώματος που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο στο λουτρό βαφής, κατά τη βαφή του πολυεστέρα σε διάφορες θερμοκρασίες, παρουσία ή μη φορέα, σε τόνο βαφής 4% και σε χρόνο βαφής 0 και 30 λεπτών. Οι εξαντλήσεις είναι μεγαλύτερες σε διάρκεια βαφής 30 λεπτών και αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας βαφής από τους 80 στους 130°C. Παρουσία φορέα παρατηρείται αύξηση της εξάντλησης στους 80°C και μείωση αυτής στους 130°C. Στους 98°C η εξάντληση δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία φορέα στο λουτρό βαφής.

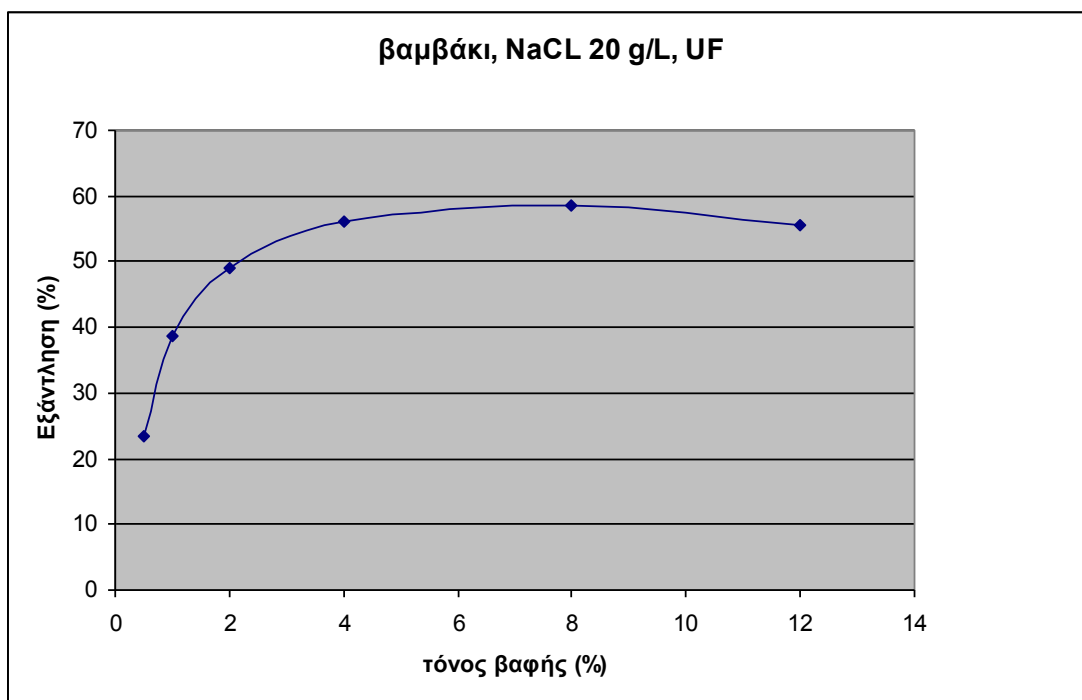
3.5 Αποτελέσματα βαφών κατεργασμένων υφασμάτων (βαμβακιού, νάιλον, μαλλιού) σε θερμοκρασία 98°C, pH≈4,5, χρόνο 2 ωρών και αποτελέσματα βαφής κατεργασμένου πολυεστέρα σε θερμοκρασία 130°C, pH≈4,5, χρόνο 2 ωρών (ισόθερμες ισορροπίας προσρόφησης ή equilibrium adsorption isotherms), με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση (ultrafiltration)

Υφασμα : Προκατεργασμένο βαμβάκι, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h, NaCL 20g/L						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση λουτρού βαφής (%)	23,54	38,71	48,98	56,12	58,44	55,69
D _F (g/Kg)	1,18	3,87	9,79	22,45	46,75	66,83
D _S (g/L)	0,19	0,31	0,51	0,88	1,66	2,66

Πίνακας 3.5.1 Αποτελέσματα βαφής βαμβακιού σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, χρόνο δύο ωρών, σε θερμοκρασία 98°C, και με 20g/L NaCL



Σχήμα 3.5.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df-Ds του πίνακα 3.5.1

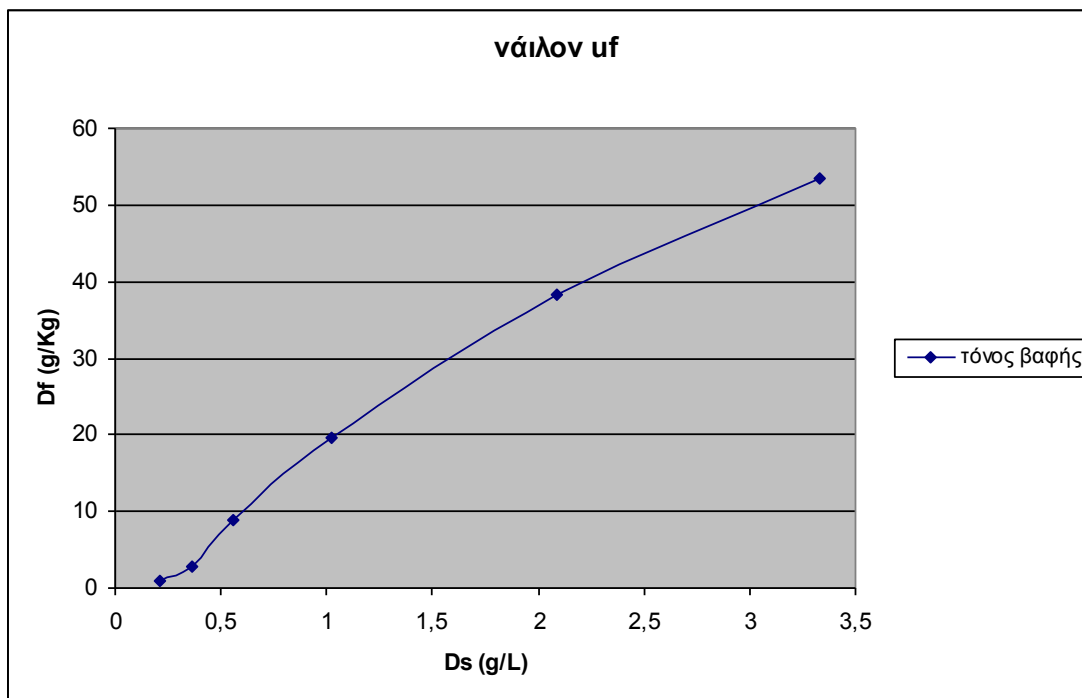


Σχήμα 3.5.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.5.1

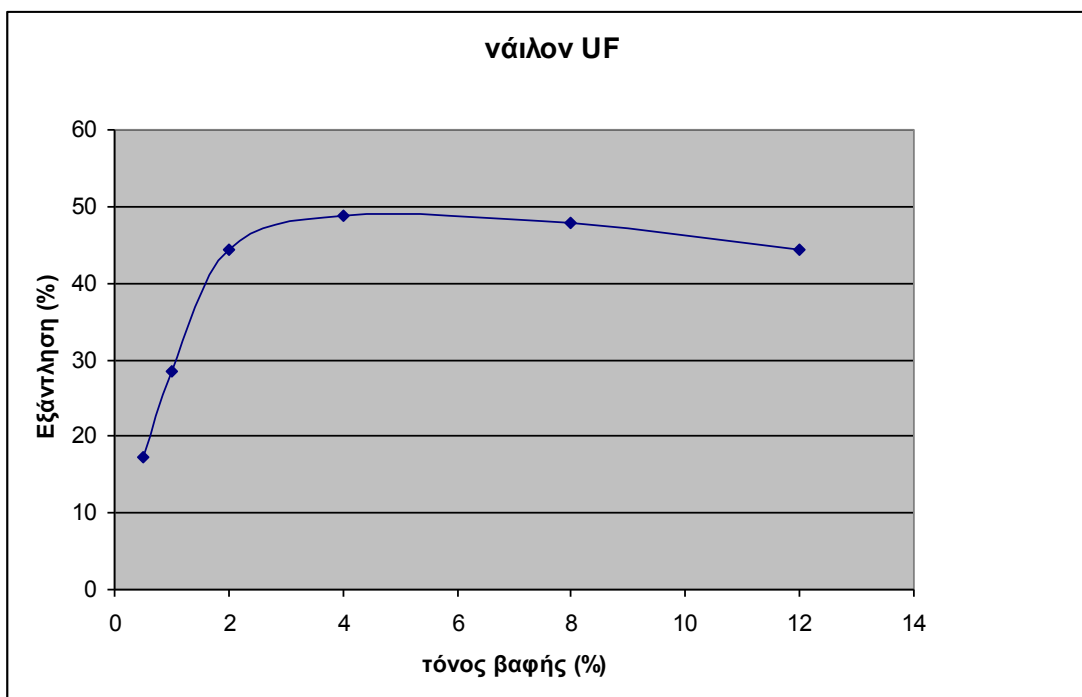
Στο σχήμα 3.5.1 παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής βαμβακιού με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο , με την προσθήκη NaCL σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12%, η οποία προσομοιάζει περισσότερο την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir και λιγότερο την ισόθερμη προσρόφησης BET. Στο σχήμα 3.5.2 απεικονίζεται η επί τοις εκατό εξάντληση του χρώματος στο λουτρό βαφής συναρτήσει του τόνου βαφής. Παρατηρείται ότι η εξάντληση αυξάνεται με την αύξηση του τόνου βαφής από 0,5 σε 8%, ενώ μεταξύ των τόνων 8 και 12% παρατηρείται μείωση αυτής.

Υφασμα : Προκατεργασμένο νάιλον, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	17,35	28,37	44,33	48,82	47,85	44,47
D_F (g/Kg)	0,87	2,84	8,87	19,53	38,38	53,36
D_S (g/L)	0,21	0,36	0,56	1,02	2,09	3,33

Πίνακας 3.5.2 Αποτελέσματα βαφής νάιλον σε θερμοκρασία 98°C, χρόνο δύο ωρών, σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής.



Σχήμα 3.5.3 Γράφημα των αποτελεσμάτων D_f - D_s του πίνακα 3.5.2



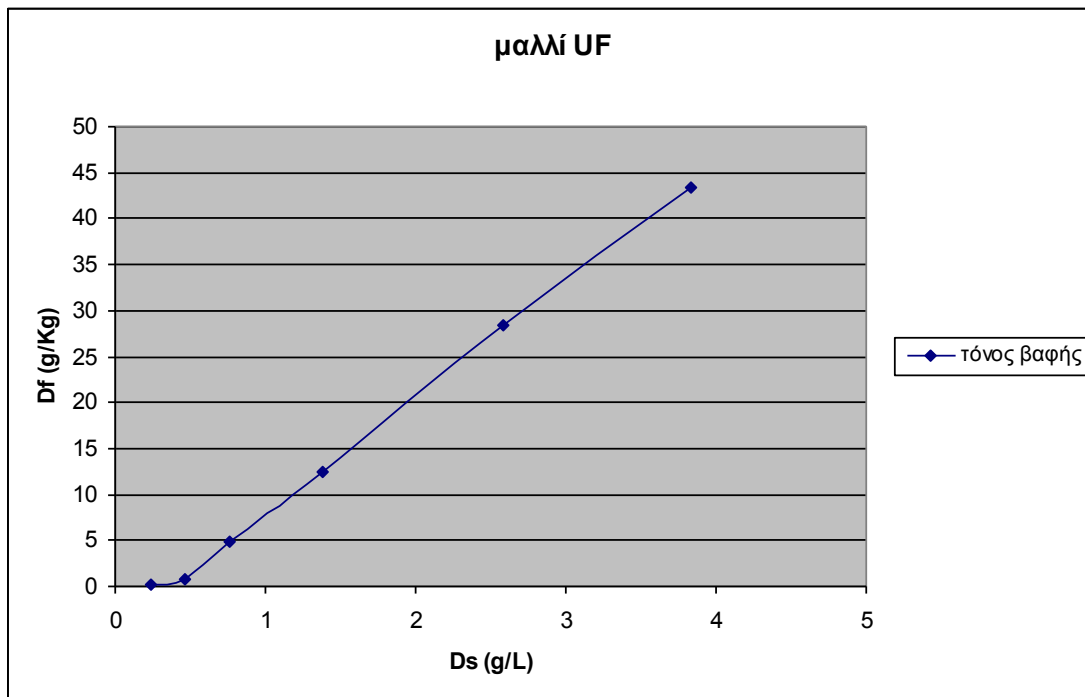
Σχήμα 3.5.4 Αποτελέσματα εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.5.2

Στο σχήμα 3.5.3 απεικονίζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του νάιλον με το υπερδιηθημένο αννάττο σε διάφορους τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12% και προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir. Στο σχήμα 3.5.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της επί τοις εκατό εξάντλησης συναρτήσει του τόνου βαφής στη βαφή

του νάιλον. Παρατηρείται αύξηση της εξάντλησης μεταξύ των τόνων βαφής 0,5 και 4% και μείωση αυτής μεταξύ των τόνων 4 και 12%.

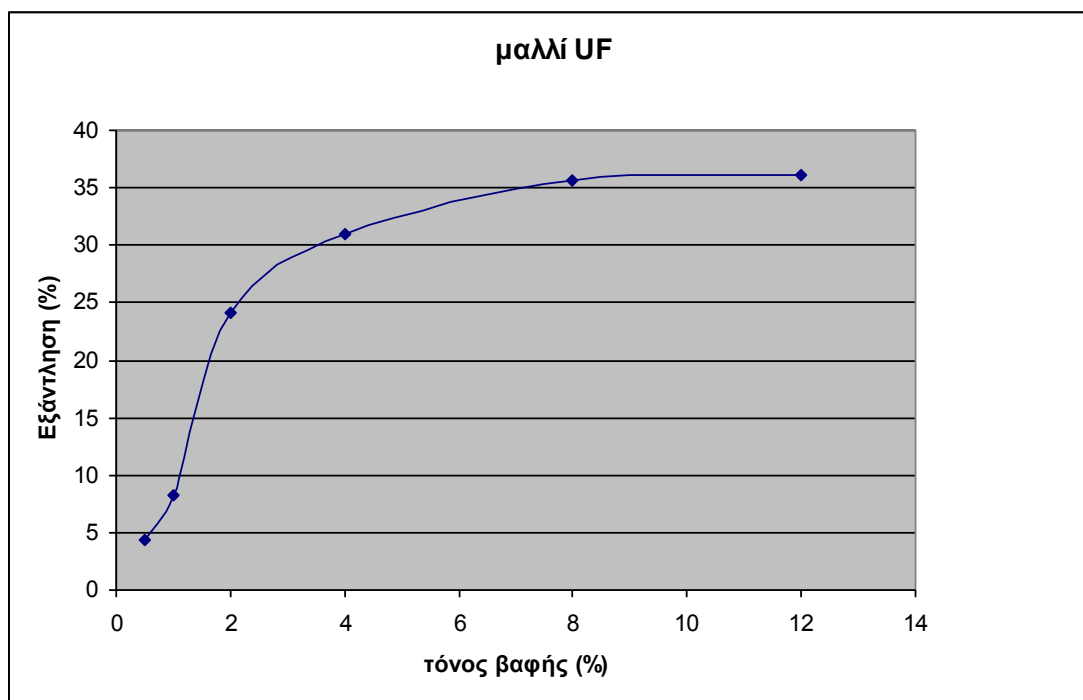
Υφασμα : Προκατεργασμένο μαλλί, θερμοκρασία : 98°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	4,42	8,31	24,16	30,97	35,57	36,15
D_F (g/Kg)	0,22	0,83	4,83	12,39	28,46	43,38
D_S (g/L)	0,24	0,46	0,76	1,38	2,58	3,83

Πίνακας 3.5.3 Αποτελέσματα βαφής μαλλιού σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, χρόνο δύο ωρών, και θερμοκρασία 98°C



Σχήμα 3.5.5 Γράφημα των αποτελεσμάτων D_f - D_s του πίνακα 3.5.3

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής του μαλλιού με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12%, η οποία προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης Nerst, η οποία συναντάται στη βαφή μαλλιού με χρώματα διασποράς.

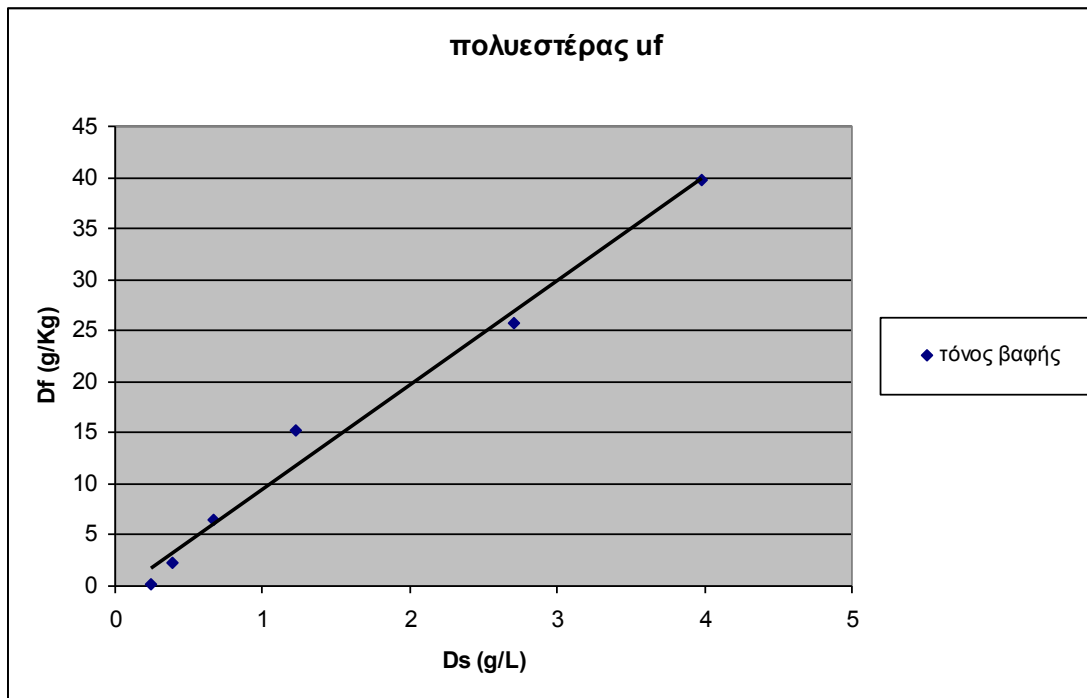


Σχήμα 3.5.6 Αποτελέσματα εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.5.3

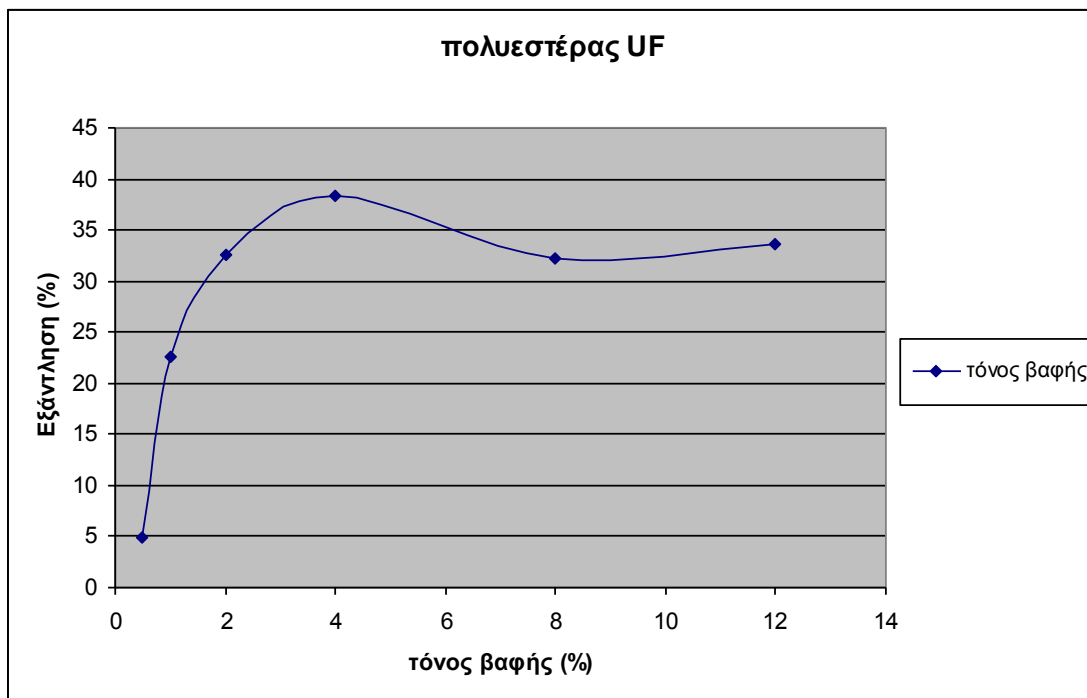
Στο σχήμα που προηγείται απεικονίζεται η μεταβολή της εξάντλησης του χρώματος στο λουτρό βαφής κατά τη βαφή του μαλλιού με το υπερδιηθημένο αννάττο σε συνάρτηση με τον τόνο βαφής και παρατηρείται αύξηση αυτής από τον τόνο βαφής 0,5% μέχρι τον τόνο βαφής 8%, ενώ μεταξύ των τόνων 8 και 12% παραμένει πρακτικώς σταθερή.

Υφασμα : Προκατεργασμένος πολυεστέρας, θερμοκρασία : 130°C, χρόνος : 2h						
Τόνος βαφής	0,5%	1%	2%	4%	8%	12%
Εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής (%)	4,83	22,6	32,52	38,31	32,28	33,68
D_F (g/Kg)	0,24	2,26	6,5	15,32	25,82	39,69
D_S (g/L)	0,24	0,39	0,67	1,23	2,71	3,98

Πίνακας 3.5.4 Αποτελέσματα βαφής πολυεστέρα σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, χρόνο δύο ωρών και θερμοκρασία βαφής 130°C



Σχήμα 3.5.7 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df-Ds του πίνακα 3.5.4



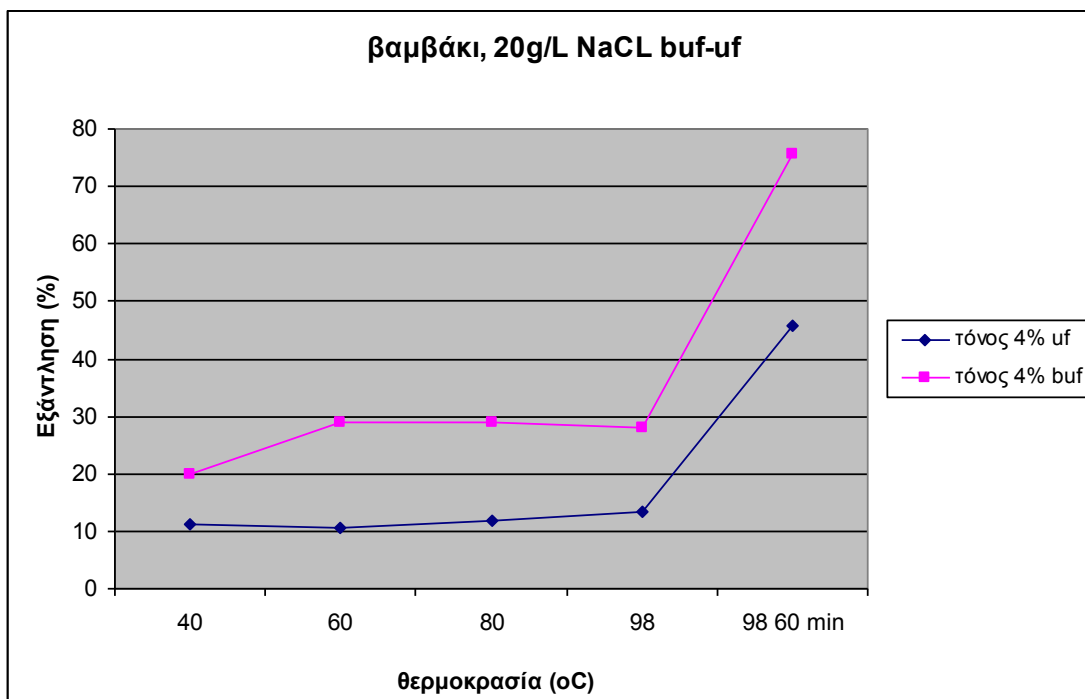
Σχήμα 3.5.8 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής του πίνακα 3.5.4

Στο σχήμα 3.5.7 απεικονίζεται η ισόθερμη προσρόφησης της βαφής πολυεστέρα σε τόνους βαφής 0,5,1,2,4,8 και 12% με χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο και προσομοιάζει την ισόθερμη προσρόφησης Nerst, η οποία παρατηρείται στη βαφή πολυεστέρα με χρώματα διασποράς. Στο σχήμα 3.5.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της επί τοις εκατό εξάντλησης του χρώματος στο λουτρό βαφής

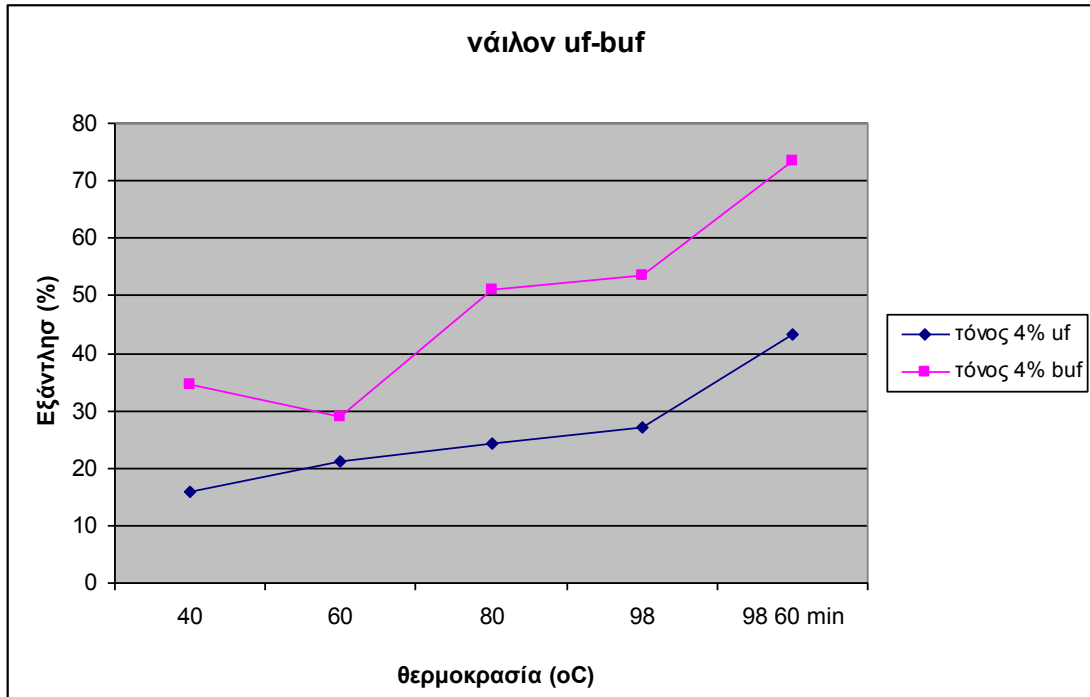
συναρτήσει του τόνου βαφής. Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η εξάντληση αυξάνεται με την αύξηση του τόνου βαφής από 0,5 σε 4%, στη συνέχεια μειώνεται, ενώ παρουσιάζει μικρή αύξηση μεταξύ των τόνων 8 και 12%.

3.6 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων σε γραφήματα από τις βαφές των προαναφερθέντων υποστρωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες και σε τόνο βαφής 4% (καμπύλες εξάντλησης) , με εμπορικό χρώμα αννάττο και με χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση

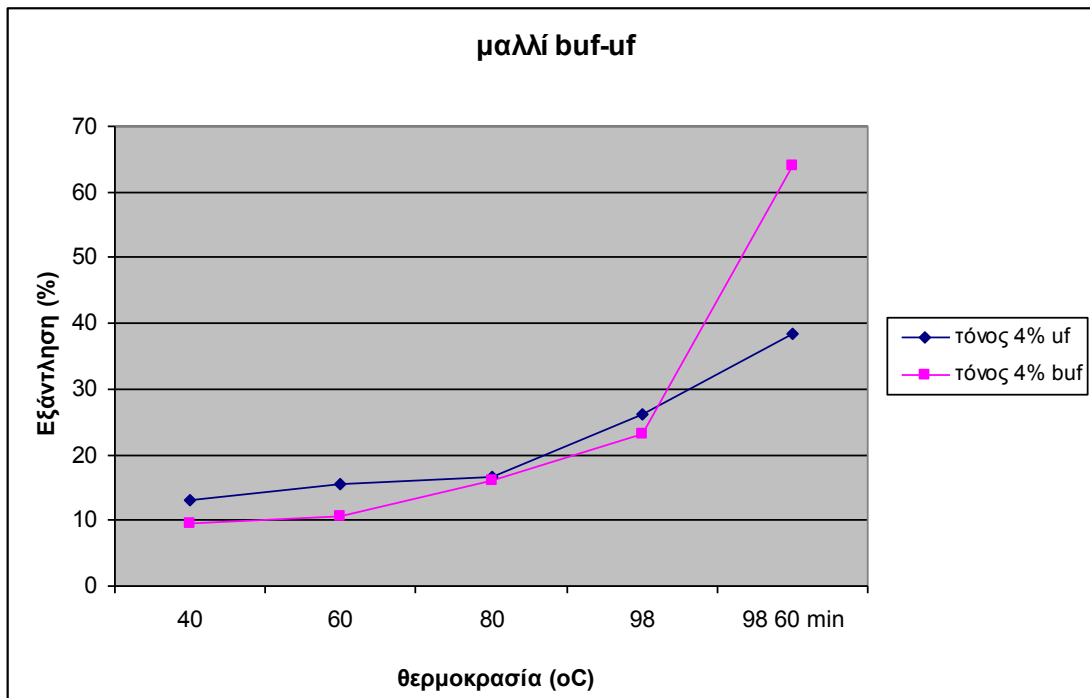
Με το συμβολισμό buf συμβολίζονται τα αποτελέσματα των βαφών με το εμπορικό χρώμα αννάττο, ενώ με το συμβολισμό uf συμβολίζονται τα αποτελέσματα των βαφών με χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του εμπορικού αννάττο.



Σχήμα 3.6.1 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.1-3.4.1 για τόνο βαφής 4%



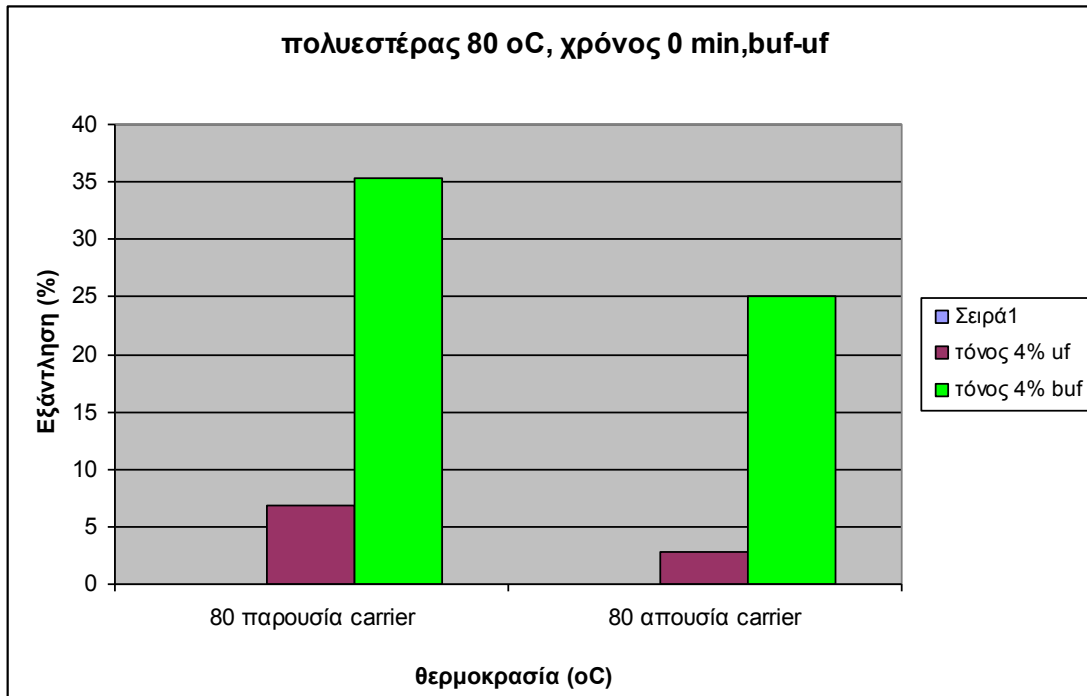
Σχήμα 3.6.2 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.2-3.4.2 για τόνο βαφής 4%



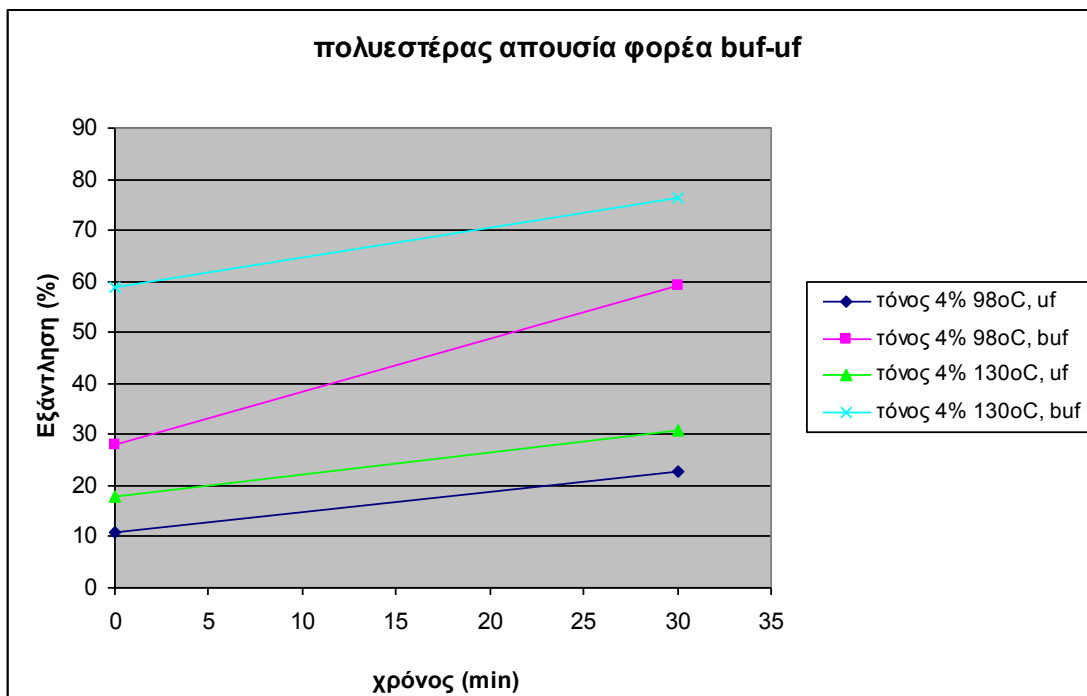
Σχήμα 3.6.3 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.3-3.4.3 για τόνο βαφής 4%

Από τα σχήματα 3.6.1 κα 3.6.2 παρατηρούμε ότι οι επί τοις εκατό εξαντλήσεις έχουν μειωθεί σημαντικά στις βαφές με το προϊόν που πρόεκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο, ενώ στο σχήμα 3.6.3 δεν παρατηρούνται σημαντικές

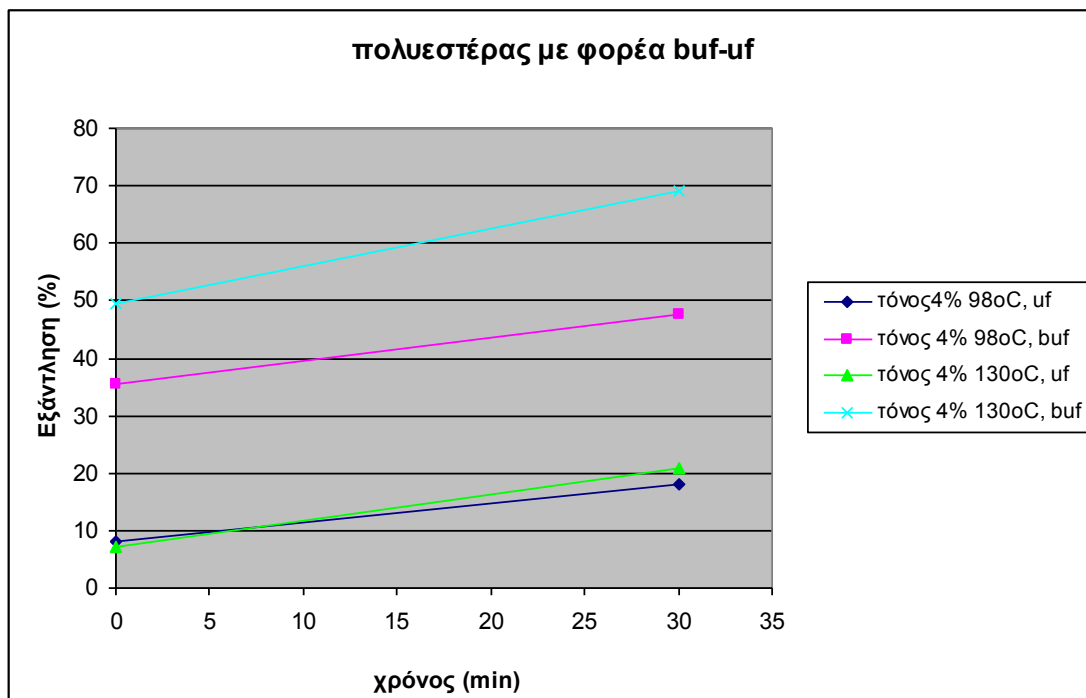
διαφορές στις επί τοις εκατό εξαντλήσεις. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι το μαλλί έχει πολύ περισσότερα κέντρα βαφής σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα .



Σχήμα 3.6.4 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.4-3.4.4 για τόνο βαφής 4%



Σχήμα 3.6.5 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.5-6,3.4.5-6 για τόνο βαφής 4% απουσία φορέα

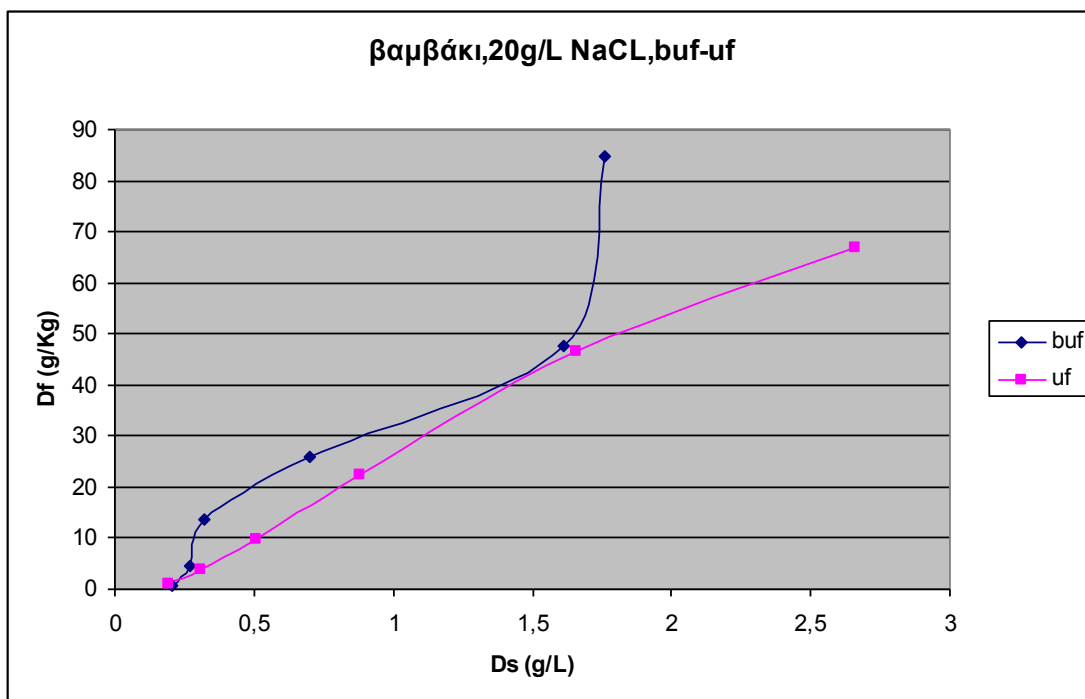


Σχήμα 3.6.6 Γράφημα αποτελεσμάτων των πινάκων 3.2.5-6,3.4.5-6 για τόνο βαφής 4% παρουσία φορέα

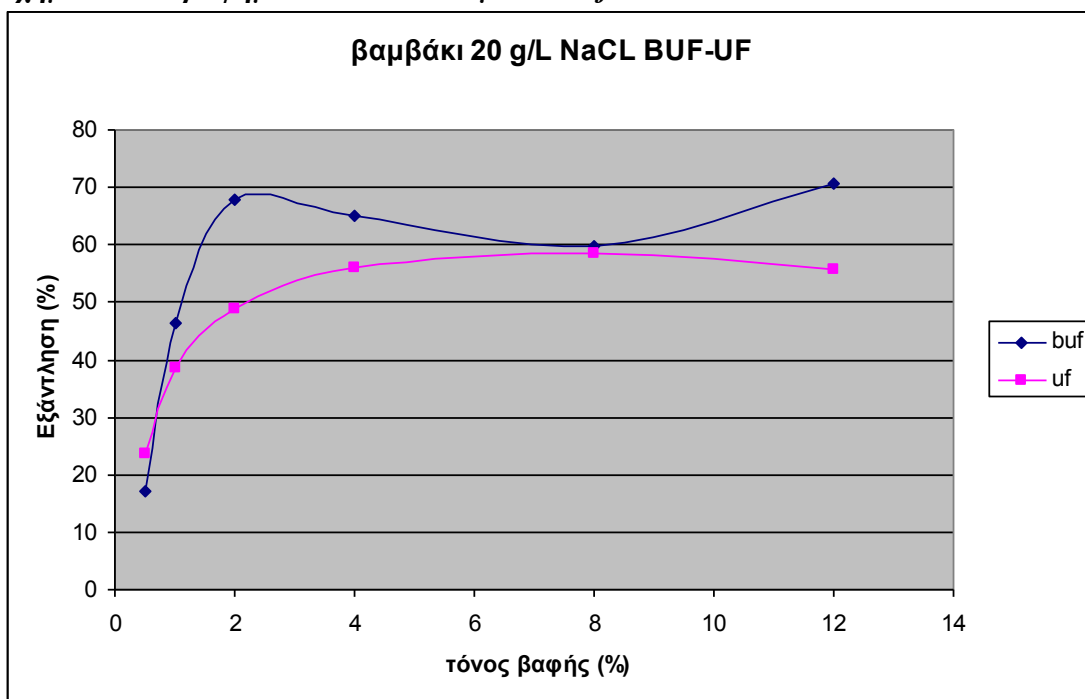
Από τα σχήματα 3.6.4-3.6.6 παρατηρείται ότι οι επί τοις εκατό εξαντλήσεις έχουν μειωθεί σημαντικά στις βαφές του πολυεστέρα με το προϊόν που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάπτο, στις διάφορες θερμοκρασίες, με και χωρίς φορέα.

3.7 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων βαφών των προαναφερθέντων υποστρωμάτων σε έξι διαφορετικούς τόνους βαφής, σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμες προσρόφησης) με εμπορικό αννάττο και με χρώμα που προέκυψε από υπερδιήθηση.

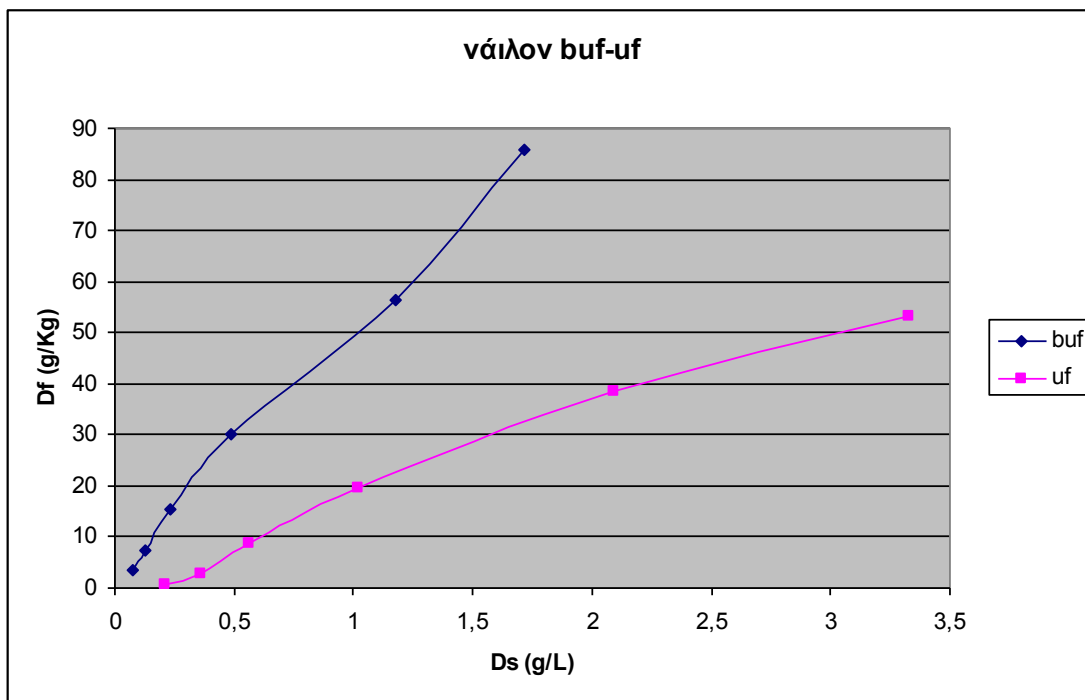
Με buf συμβολίζονται τα αποτελέσματα βαφών με εμπορικό χρώμα αννάττο, ενώ με uf τα αποτελέσματα βαφών με χρώμα που προέκυψε από υπερδιήθησης.



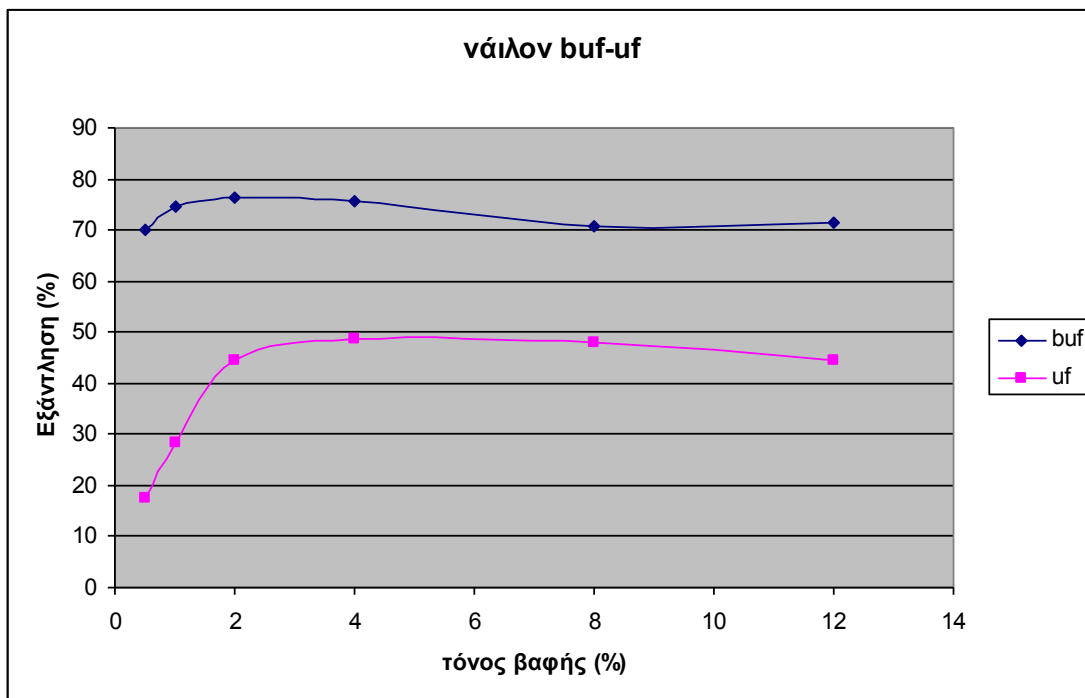
Σχήμα 3.7.1 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df-Ds των πινάκων 3.3.2-3.5.1



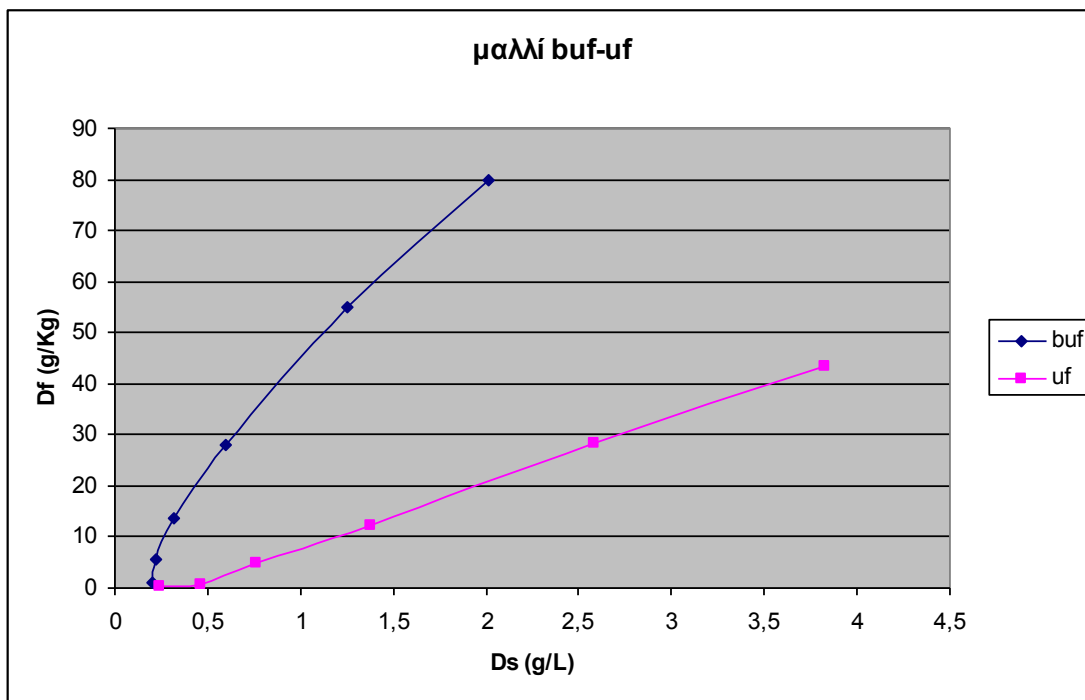
Σχήμα 3.7.2 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής των πινάκων 3.3.2-3.5.1



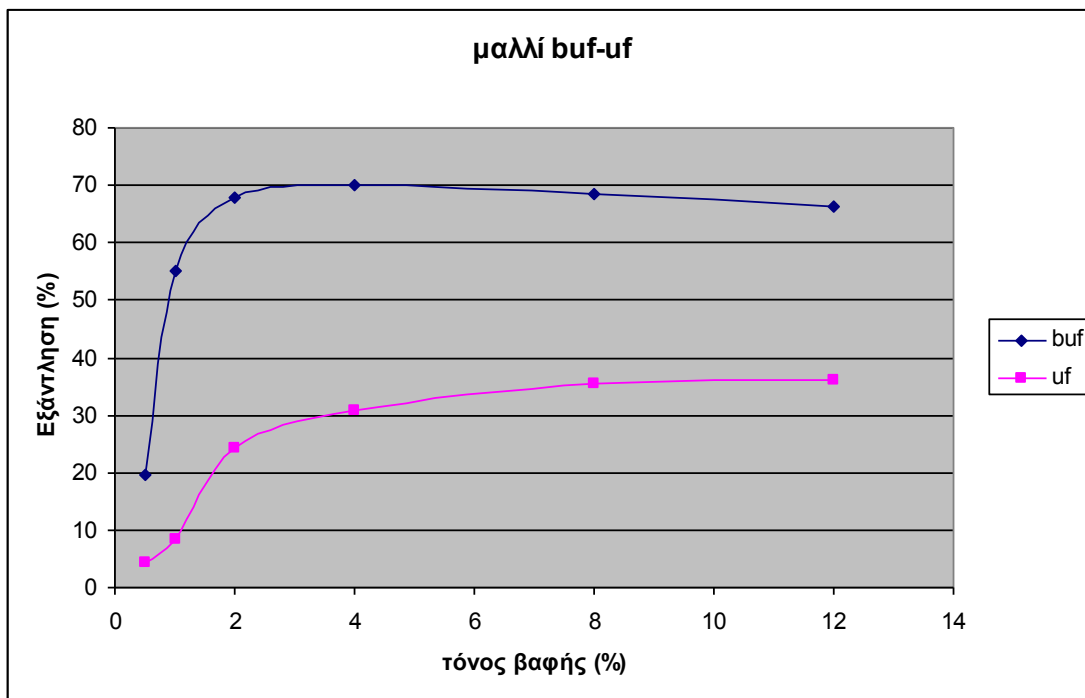
Σχήμα 3.7.3 Γράφημα των αποτελεσμάτων D_f - D_s των πινάκων 3.3.3-3.5.2



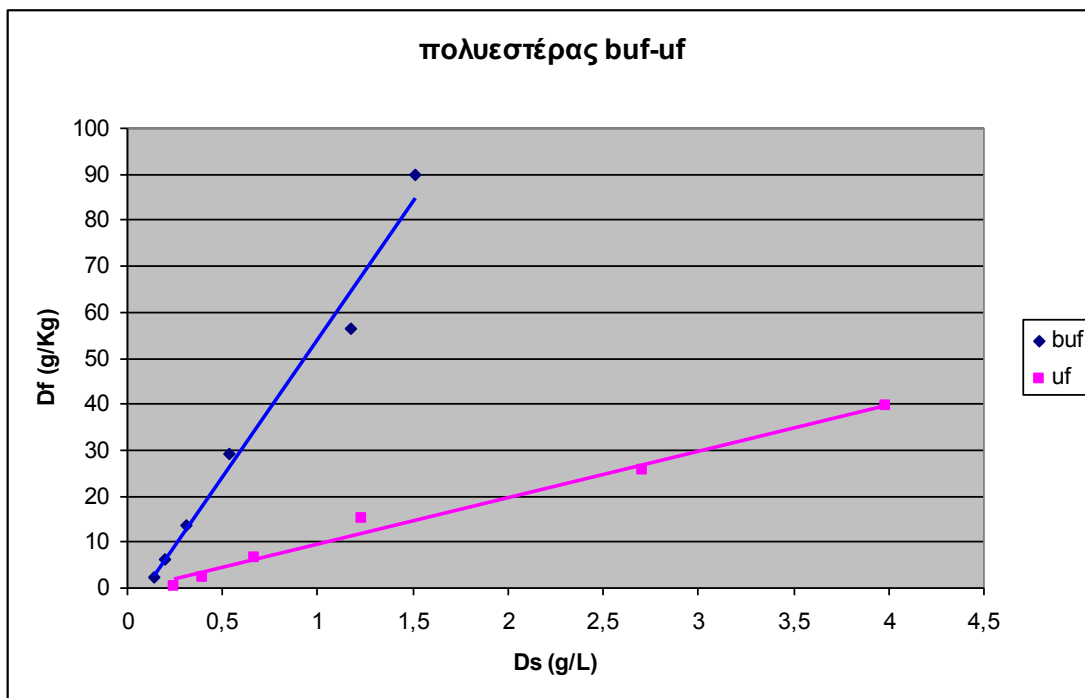
Σχήμα 3.7.4 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής των πινάκων 3.3.3-3.5.2



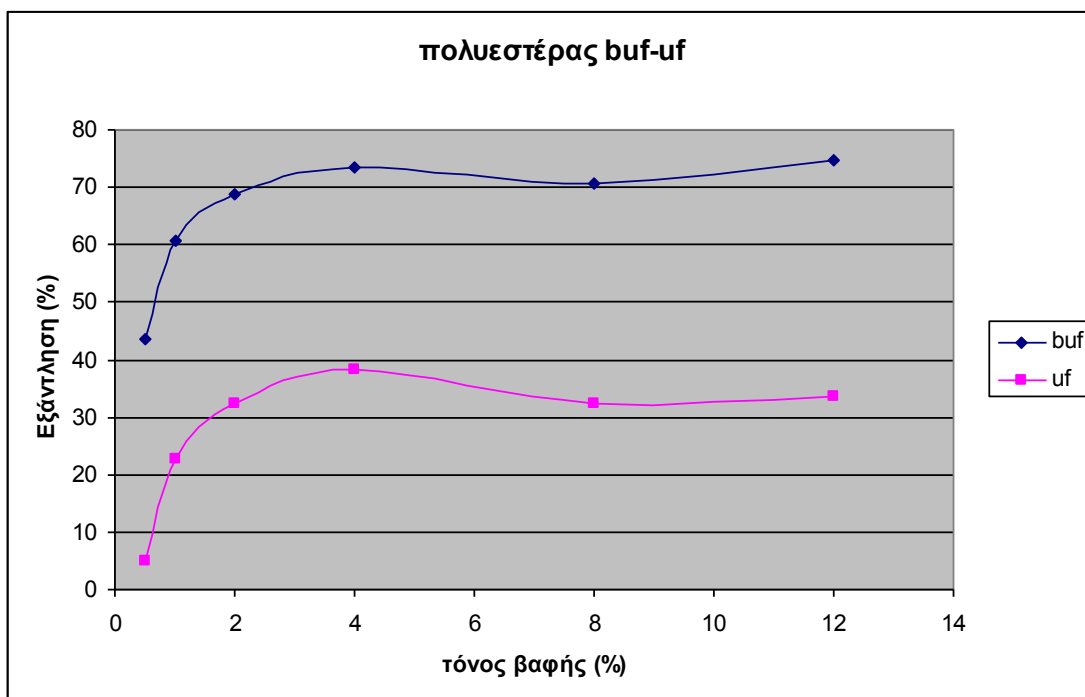
Σχήμα 3.7.5 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df - Ds των πινάκων 3.3.4-3.5.3



Σχήμα 3.7.6 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντληση χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής των πινάκων 3.3.4-3.5.3



Σχήμα 3.7.7 Γράφημα των αποτελεσμάτων Df - Ds των πινάκων 3.3.5-3.5.4



Σχήμα 3.7.8 Γράφημα των αποτελεσμάτων εξάντλησης χρώματος στο λουτρό βαφής-τόνου βαφής των πινάκων 3.3.5-3.5.4

Από τα σχήματα 3.7.1-3.7.8 παρατηρούνται σημαντικά μειωμένες εξαντλήσεις στις βαφές μετά την εφαρμογή της υπερδιήθησης. Επίσης, φαίνεται ότι έχει μεταβληθεί η συγγένεια του χρώματος προς τα υποστρώματα, αφού λαμβάνονται διαφορετικές μορφές ισόθερμων στις βαφές του βαμβακιού, μαλλιού και νάιλον με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο. Έτσι στις βαφές με το αννάττο

πρόεκυψε ισόθερμη τύπου BET για το βαμβάκι, ισόθερμη τύπου Freundlich για το ναΐλον και το μαλλί, ενώ μετά την υπερδιήθηση οι ισόθερμες στη βαφή του βαμβακιού και του νάιλον προσομοίασαν την ισόθερμη Langmuir, ενώ η ισόθερμη της βαφής του μαλλιού προσομοίασε την ισόθερμη Nerst.

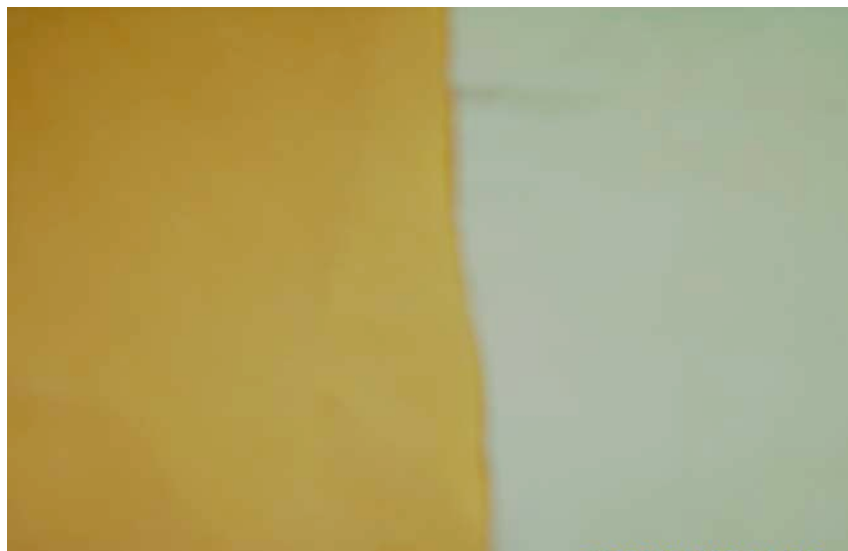
3.8 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων

3.8.1 Βαμβάκι



Σχήμα 3.8.1 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων από βαμβάκι με αννάττο πριν(αριστερά) και μετά (δεξιά) από την υπερδιήθηση

3.8.2 Νάιλον

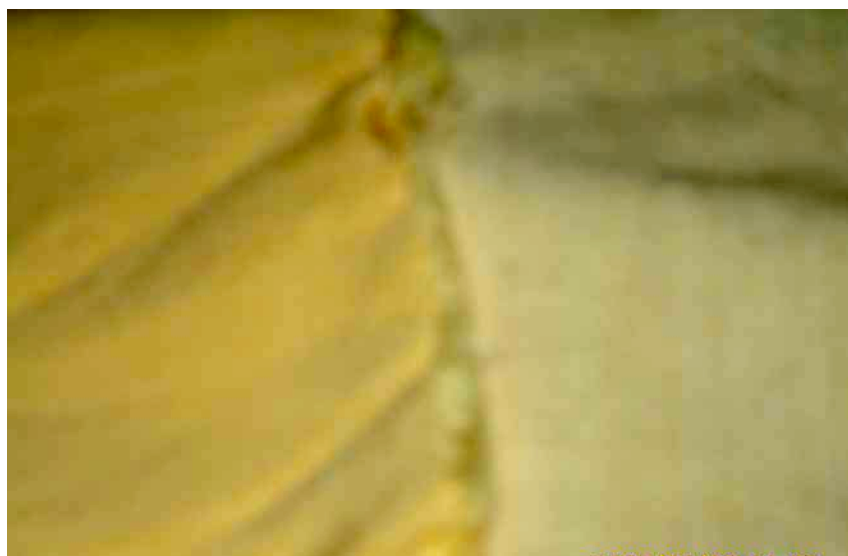


Σχήμα 3.8.2 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων από νάιλον με αννάττο πριν(αριστερά) και μετά (δεξιά) την υπερδιήθηση

Από τα παραπάνω σχήματα φαίνεται ότι το αννάττο του εμπορίου έβαψε αρκετά ικανοποιητικά τις ίνες βαμβακιού και νάιλον, δίνοντας ένα πορτοκαλοκίτρινο χρώμα

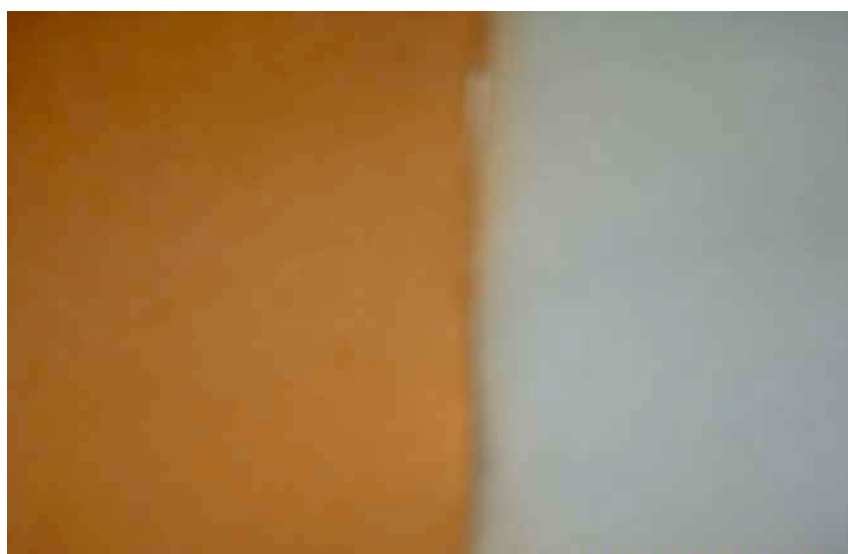
σε αυτές. Το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση έβαψε αυτές τις ίνες με ένα αχνό υποκίτρινο χρώμα.

3.8.3 Μαλλί



Σχήμα 3.8.3 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων από μαλλί με αννάττο πριν(αριστερά) και μετά (δεξιά) από την υπερδιήθηση

3.8.4 Πολυεστέρας



Σχήμα 3.8.4 Αποχρώσεις βαμμένων δειγμάτων από πολυεστέρα με αννάττο πριν(αριστερά) και μετά(δεξιά) την υπερδιήθηση

Η φυσική χρωστική αννάττο έβαψε ικανοποιητικά το μαλλί ,δίνοντάς του μια κιτρινοκαφέ απόχρωση, και τον πολυεστέρα δίνοντάς του μία ανοιχτή πορτοκαλί απόχρωση. Μετά την υπερδιήθηση ο πολυεστέρας βάφτηκε πολύ αχνά, και το μαλλί εμφάνισε μία ανοιχτή υποκίτρινη απόχρωση. Οι πιο αχνές αποχρώσεις στις βαφές μετά την υπερδιήθηση πιθανώς να οφείλονται στην απομάκρυνση από το αννάττο

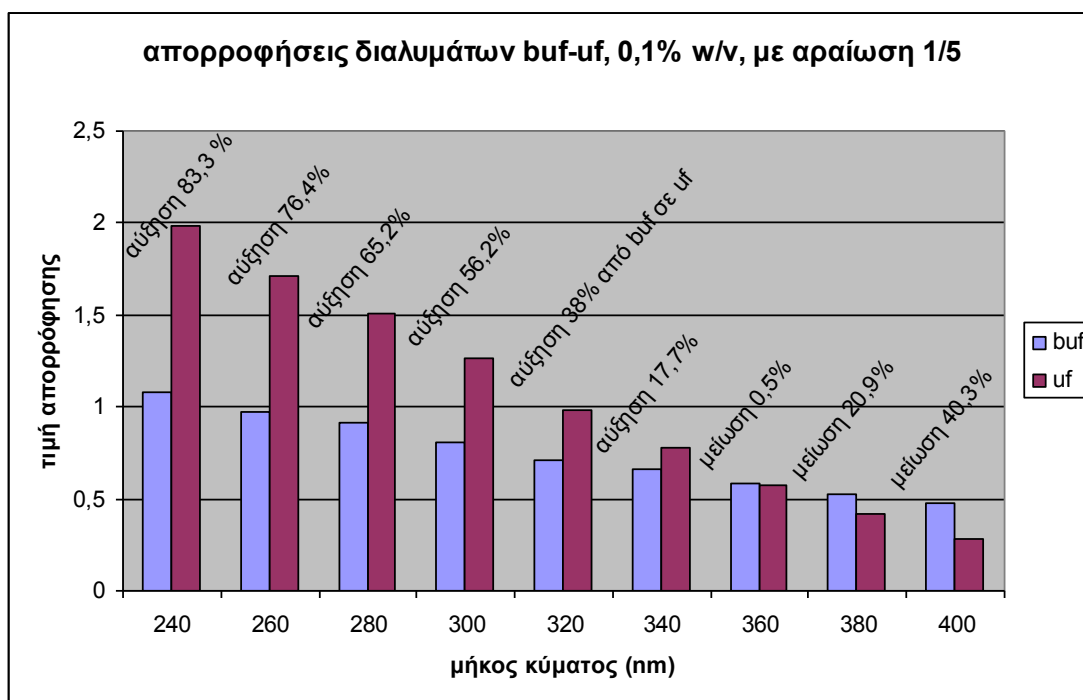
υδρόφιλων μορίων μικρού μοριακού βάρους τα οποία απορροφούν στο ορατό, μεταβάλλοντας την απόχρωση του χρώματος από το πορτοκαλί στο υποκίτρινο.

3.9 Αποτελέσματα απορροφήσεων στο ορατό-υπεριώδες (uv-vis) υδατικού διαλύματος εμπορικού αννάττο και υδατικού διαλύματος με χρώμα από υπερδιήθηση (ultrafiltration) του αννάττο

Παρασκευάστηκαν δύο υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1% w/v από τη διάλυση πλήρως κονιορτοποιημένου στερεού αννάττο και πλήρως κονιορτοποιημένου στερεού χρώματος που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο . Τα δύο διαλύματα αραιώθηκαν με νερό με αραιώση 1:5 και στη συνέχεια μετρήθηκαν οι απορροφήσεις τους στο ορατό-υπεριώδες σε εννέα διαφορετικά μήκη κύματος. Το διάλυμα του αννάττο συμβολίζεται με buf ενώ το δεύτερο διάλυμα συμβολίζεται με uf.

Μήκος κύματος (nm)	uf	buf
240	1,983	1,082
260	1,713	0,971
280	1,505	0,911
300	1,267	0,811
320	0,985	0,714
340	0,779	0,662
360	0,577	0,580
380	0,415	0,525
400	0,283	0,474

Πίνακας 3.9.1 Οι απορροφήσεις των διαλυμάτων buf-uf



Σχήμα 3.9.1 Γράφημα των απορροφήσεων των διαλυμάτων buf-uf στα διάφορα μήκη κύματος και οι ποσοστιαίες αυξομειώσεις των απορροφήσεων από buf σε uf

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρείται σημαντική μείωση της απορρόφησης στο ορατό του διαλύματος του υπερδιηθημένου αννάττο σε σχέση με την απορρόφηση του διαλύματος του εμπορικού αννάττο. Επίσης, το διάλυμα του χρώματος που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με το διάλυμα του εμπορικού αννάττο σε ποσοστά που φθάνουν μέχρι και το 83% σε μήκος κύματος 240nm.

4. Γενικά συμπεράσματα

Ο σκοπός αυτής διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη των βαφικών ιδιοτήτων της φυσικής χρωστικής αννάττο, με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων της, σε φυσικές και συνθετικές ίνες, πριν και μετά την υπερδιήθηση.

Το αννάττο που χρησιμοποιήθηκε, είχε τη μορφή στερεής σκόνης, η οποία είναι σχετικά ευδιάλυτη στο νερό. Το αννάττο βάσει της δομής των χρωμοφόρων συστατικών του μπορεί να καταταγεί τόσο στα απευθείας βάφοντα χρώματα όσο και στα όξινα εξαιτίας των καρβοξυλικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο της μιξίνης και της νορμιξίνης, που αποτελούν τα κύρια συστατικά του αννάττο.

Αρχικά έγιναν βαφές βαμβακερής ίνας με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl και σε διαφορετικές τιμές pH 4,5 και 9. Από τις επί τοις εκατό εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής και από την παρατήρηση των βαμμένων δειγμάτων, ήταν εμφανές ότι οι βέλτιστες συνθήκες για τη βαφή του βαμβακιού με το συγκεκριμένο χρώμα ήταν pH= 4,5 και συγκέντρωση NaCl 20g/L, η οποία ήταν και η μεγαλύτερη που χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τη θεωρία, σύμφωνα με την οποία προκειμένου να βαφεί επιτυχώς το βαμβάκι, πρέπει να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο που φέρει η κυτταρίνη στα υδατικά της διαλύματα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι και στη βαφή του νάιλον με αννάττο το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται σε τιμή pH 4,5. Για το λόγο αυτό όλες οι βαφές που πραγματοποιήθηκαν έγιναν σε αυτή τη τιμή του pH.

Στις βαφές που πραγματοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών εξάντλησης, παρατηρήθηκαν ικανοποιητικά βαφικά αποτελέσματα κυρίως στα υποστρώματα του βαμβακιού, του μαλλιού και του νάιλον, με μικρές διαφορές ανάλογα με τη θερμοκρασία και τον τόνο βαφής, και λιγότερο ικανοποιητικά στην περίπτωση του πολυεστέρα. Γενικά τα δείγματα βάφονταν πιο έντονα όσο αύξανε ο τόνος βαφής και η θερμοκρασία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη ήταν η

προσφορά ενέργειας στο σύστημα τόσο περισσότερο μετακινούταν το χρώμα από το λουτρό βαφής στην προς βαφή ίνα. Επίσης, στη βαφή του πολυεστέρα στους 80 °C παρατηρήθηκαν αυξημένες εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής παρουσία φορέα, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες των 98 και 130°C η παρουσία φορέα δεν επηρέασε ιδιαίτερα τις επί τοις εκατό εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής.

Από τις ισόθερμες προσρόφησης ισορροπίας πρόεκυψαν ισόθερμες που προσομοίαζαν, κυρίως στην περίπτωση του βαμβακιού, την ισόθερμη τύπου BET στη βαφή των βαμβακερών ινών και των ινών νάιλον. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει πολυστρωματική βαφή στην περίπτωση βαφής των δύο αυτών υποστρωμάτων. Η δομή των κύριων χρωμοφόρων συστατικών του αννάττο ευνοεί τη πολυστρωματική βαφή, γιατί τα μόρια αυτά είναι επίπεδα και μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ τους ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό στρωμάτων μορίων. Επιπρόσθετα, το αννάττο μπορεί να θεωρηθεί ένα απευθείας βάφον χρώμα, το οποίο είναι κατάλληλο για τη βαφή βαμβακιού, γιατί σύμφωνα με τη βαφική θεωρία η κυτταρίνη βάφεται με επίπεδα μόρια χρωμάτων τα οποία φέρουν στο μόριό τους χαρακτηριστικές ομάδες που τα καθιστούν ευδιάλυτα στο νερό, στην προκειμένη περίπτωση καρβοξυλικές ομάδες. Στην περίπτωση του νάιλον, το αννάττο μπορεί να θεωρηθεί ότι έδρασε ως όξινο χρώμα, εξαιτίας των καρβοξυλικών του ομάδων, και συγκρατείται στην ίνα του νάιλον με δυνάμεις ιοντικού χαρακτήρα, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων καρβοξυλικών ομάδων του αννάττο και των θετικά φορτισμένων αμινοομάδων που βρίσκονται στα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων του συγκεκριμένου υποστρώματος.

Η ισόθερμη προσρόφησης στην περίπτωση βαφής του μαλλιού προσομοίαζε την ισόθερμη Freundlich. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι το μαλλί διαθέτει πάρα πολλά κέντρα βαφής. Όπως και στην περίπτωση του νάιλον, έτσι και στην περίπτωση του μαλλιού το αννάττο μπορεί να θεωρηθεί ένα όξινο χρώμα το οποίο συγκρατείται στη μάλλινη ίνα κυρίως εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των καρβοξυλικών ομάδων με τις θετικά φορτισμένες ομάδες αμινοομάδων των αμινοξέων του μαλλιού.

Στην περίπτωση βαφής του πολυεστέρα η ισόθερμη προσρόφησης είχε τη μορφή Nerst, η οποία είναι χαρακτηριστική της βαφής πολυεστέρα με χρώματα

διασποράς. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια του αννάττο συγκρατούνται στις πολυεστερικές ίνες με δυνάμεις υδρόφοβου χαρακτήρα.

Με βάση τα παραπάνω το αννάττο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως “**universal dye**” από τη στιγμή που φαίνεται να παρουσιάζει τριπλή ταυτότητα, απευθείας βάφοντος, όξινου και χρώματος διασποράς.

Στις βαφές που έλαβαν χώρα με το χρώμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο, παρατηρήθηκαν γενικά μειωμένες επί τοις εκατό εξαντλήσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής σε σχέση με τις αντίστοιχες που υπήρξαν στις βαφές με το αννάττο. Στις καμπύλες εξάντλησης οι επί τοις εκατό εξαντλήσεις αυξήθηκαν γενικά με την αύξηση της θερμοκρασίας στις βαφές και των τεσσάρων υποστρωμάτων, όπως και στις αντίστοιχες βαφές με το αννάττο. Όμως τα βαφικά αποτελέσματα ήταν λιγότερο ικανοποιητικά, δηλαδή τα δείγματα βάφθηκαν πιο αχνά και είχαν περισσότερο κίτρινο χρώμα παρά πορτοκαλί, όπως στις βαφές με αννάττο.

Οι ισόθερμες προσρόφησης που προέκυψαν από τις βαφές των υποστρωμάτων με το προϊόν που προέκυψε από την υπερδιήθηση του αννάττο είχαν διαφορετική μορφή σε σχέση με τις αντίστοιχες των βαφών των ίδιων υποστρωμάτων με αννάττο. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσομοιάζαν περισσότερο την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir, γεγονός που είναι ενδεικτικό διαφορετικής βαφικής συμπεριφοράς του χρώματος που προέκυψε σε σχέση με το αννάττο.

Το αννάττο μετά την υπερδιήθηση μεταβλήθηκε και ως προς την πυκνότητά του εκτός από τη βαφική του συμπεριφορά. Παρουσιάστηκε περισσότερο διαλυτό στο νερό σε σχέση με το φυσικό προϊόν. Μέσω της φασματοσκοπίας *uv-vis* παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζει σαφώς αυξημένη ικανότητα απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με το εμπορικό αννάττο. Σε ορισμένα μήκη κύματος το ποσοστό αύξησης της απορροφητικής ικανότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας από το προϊόν που προέκυψε, ξεπερνούν το 70%. Ωστόσο, το υπερδιηθημένο αννάττο παρουσιάζει μειωμένη ικανότητα της ακτινοβολίας του ορατού φάσματος σε σχέση με το φυσικό προϊόν. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην απομάκρυνση, μέσω της υπερδιήθησης που εφαρμόστηκε, μορίων μικρού μοριακού βάρους από το φυσικό προϊόν, τα οποία απορροφούν στο ορατό.

Μια ενδιαφέρουσα **πρόταση για μελλοντική έρευνα** θα ήταν η συγκριτική μελέτη του αννάττο πριν και μετά την υπερδιήθηση με Υγρή Χρωματογραφία

Υψηλής πίεσης (HPLC) και η προσπάθεια ταυτοποίησης των ουσιών που απομακρύνθηκαν με την υπερδιήθηση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ευφορία Τσατσαρώνη, Ιωάννης Ελευθεριάδης, *Χημεία και τεχνολογία του χρώματος*, εκδόσεις Άγις-Σάββας Δ.Γαρταγάνης, Θεσσαλονίκη, 2010.
- 2) Ε. Τσατσαρώνη, Σ. Πεγιάδου και Ι.Ελευθεριάδης, *Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Χρωμάτων*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007-8.
- 3) G.J. Chamberlin, D.G. Chamberlin, *Colour its measurement, computation and application*, Heyden & Son Ltd., 1980.
- 4) Ιωακειμ Α.Αργυρίου, Ευαγγελία Α.Βαρέλλα, *Η φυσική και η χημεία του χρώματος*, εκδόσεις κλειδάριθμος, Αθήνα 2004.
- 5) Cannon J and M., *Dye Plants and Dyeing*, Published in association with the royal botanic gardens, Kew, Reprinted 2007.
- 6) Lillie D. R., *The Red Dyes Used by Ancient Dyers: Their probable identity*, Dept. of pathology, Louisiana State University Medical Center, 1979.
- 7) Taylor W.G., *Natural Dyes in Textile Application*, York Archaeological Trust Conservation Laboratories, 1986.
- 8) King T., Stewart A.R., *Dyes and Dyeing*, Griffin & George Ltd, Middlesex, 1970.
- 9) Ferreira B. S. E., Hulme N. A., McNab H., Quye A., *The natural constituents of Historical Textiles Dyes*, School of Chemistry, The University of Edinburgh and National Museums of Scotland, 2004.
- 10) Vankar S. P., *Chemistry of Natural Dyes*, Facility of Ecological and Analytical Testing in ITT, Kanpur, 2000.
- 11) Using Natural Dyes
- 12) Natural Dyes
- 13) Lois Fruen, Ancient Dyes
- 14) Annatto, Παραπομπή σε Η/Δ, Ν° 1
- 15) Annatto, Παραπομπή σε Η/Δ, Ν° 2-5
- 16) Renan Campos Chiste, Fabio Yamashita, Fabio Cesar Gozzo, Adriana Zerlotti Mercadante, *Simultaneous extraction and analysis by high performance liquid chromatography coupled to diode array and mass spectrometric detectors of bixin and phenolic compounds from annatto seeds*, 2010.
- 17) Michael J. Scotter, Castle L., Appleton G.P., *Kinetics and yields for the formation of coloured and aromatic thermal degradation products of annatto in foods*, 2001.
- 18) Armin Bareth, Walter Strohmair, Erwin Kitzelmann, *HPLC and spectrophotometric determination of annatto in cheese*, 2002.
- 19) Gondi Mahendranath, Akshatha Vnugopalan, Rangan Parimalan, Parvatam Giridhar, G.A. Ravishankar, *Annatto pigment production in root cultures of Achiote*, 2011.
- 20) M. J. Scotter, C.A. Honeybone, L.Castle and C. Nelson, *Method development and analysis of retail foods for annatto food colouring material*, 2001.
- 21) H. Noppe, S. Abuin Martinez, K. Verheyden, J. Van Loco, R. Companyo Beltran, H.F. De Brabander, *Determination of bixin and norbixin in meat using liquid chromatography and photodiode array detection*, 2008.

- 22) Heinrich Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH Verlagsgesellschaft, 1987.
- 23) S. M. Burkinshaw, *Chemical principles of synthetic fibre dyeing*, Blackie Academic&Professional, 1995.
- 24) C. L. Bird and W. S. Boston, *The theory of Coloration of Textiles*, Dyers Company Publications Trust, 1975
- 25) S. M. Burkinshaw and N. Nikolaidis, *The use of commercial syntans as anionic dye-resist treatments for wool fibres*, presented to 8th international wool textile research conference, New Zealand, 1990.
- 26) S. M. Burkinshaw and N. Nikolaidis, *A commercial syntan as an anionic dye-resist agent for wool*.
- 27) Yi He, Guangming Li, Zhuwu Jiang, Hua Wang, Jianfu Zhao, Hexiang Su, Qunying Huang, *Diafiltration and concentration of Reactive Brilliant Blue KN-R solution by two-stage ultrafiltration process at pilote scale : Technical and economic feasibility*, 2011.
- 28) Yi He, Guangming Li, Hua Wang, Jianfu Zhao, Hexiang Su, Qunying Huang, *Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process*, 2007.
- 29) *How the dye industry is benefiting from membrane technology*, 2002
- 30) Jian Huang, Kaisong Zhang, *The high flux poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for dye purification and desalination*, 2011.
- 31) Sanchuan Yu, Congjie Gao, Hexiang Su, Meihong Liu, *Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production*, 2001.
- 32) Ismail Koyuncu, Dincer Topacik, *Effects of operating conditions on the salt rejection membranes in reactive dye /salt mixtures*, 2002.
- 33) Petr Mikulasek, Vojtech Kopecky, Ondrej Kusnierik, *Salt removal from process solutions in liquid dye production by nanofiltration*, 2006.
- 34) Maria Zarkogianni, Evdoxia Coutouli-Argyropoulou, Constantini Samara, Aristidis Anthemidis, Nikolaos Nikolaidis and Eforia Tsatsaroni, *A novel synthesis, characterisation and application of an anionic Cr-complexed azo dye based on environmental considerations*, 2012.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Annatto>.
2. <http://www.Chemical-engineering.co/2011/06/12annatto/>.
3. <http://www.Learninghowtocook.com/site/images/recipeimages/030609972310/amntto%20deep%20red.jpg>.
4. <http://stabroeknews.com/images/2009/11/20091121annatto.jpg>.
<http://indonesianfoodmart.com/catalog/images/products/annatto.gif>