

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

ΣΜΑΡΩ ΛΥΚΙΔΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ M.Sc.

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΥΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ
ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΜΕ ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ ΚΑΙ
ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ**

Διδακτορική Διατριβή

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΜΑΡΩ ΛΥΚΙΔΟΥ
Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός M.Sc.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΥΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ
ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΜΕ ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ ΚΑΙ
ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

Διδακτορική Διατριβή

Που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τομέα
Χημικής Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ-Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Καθηγήτρια ΕΥΦΟΡΙΑ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ-Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Αναπλ.Καθηγητής ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΓΑΛΛΙΟΣ-Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Αναπλ. Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ-Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής
Αναπλ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ-Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Επικ. Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ-Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίσθηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της Σμαρώς Λυκίδου, διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 30/10/2015, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο «**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων αζωχρωμάτων αντίδρασης. Καθαρισμός και συμπύκνωση αυτών με τη διεργασία της υπερδιήθησης. Εφαρμογή σε φυσικές και συνθετικές ίνες με εξάντληση και ψηφιακή εκτύπωση**». Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στη πρόοδο της Επιστήμης

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Καθηγητής

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ



Καθηγήτρια

ΕΥΦΟΡΙΑ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗ



Αναπλ. Καθηγητής

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ



Αναπλ. Καθηγητής

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΓΑΛΛΙΟΣ



Αναπλ. Καθηγητής

ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ



Αναπλ. Καθηγητής

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ



Επικ. Καθηγητής

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ



©Λυκίδου Σμαρώ

© Α.Π.Θ.

**«ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΜΕ ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ ΚΑΙ ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ»**

ISBN

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

Αφιέρωση

Στο σύζυγό μου Ευάγγελο
και στα παιδιά μου Βασίλη
και Αφροδίτη-Ασημίνα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε το χρονικό διάστημα 2010-2015 στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης υπό την καθοδήγηση, επίβλεψη και συνεισφορά σε όλα τα στάδια της Καθηγήτριας του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας κ. Ευφορίας Τσατσαρώνη. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε και οι εύστοχες επιστημονικές παρεμβάσεις σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής υπήρξαν καταλυτικές για την επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για τη βοήθειά του και το συνεχές ενδιαφέρον του για την πρόοδο της διατριβής, την αμέριστη βοήθειά του στα τυχόν προβλήματα που προέκυψαν κατά την πορεία της εργασίας καθώς και για την προμήθεια των αντιδραστηρίων και των χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Ιωάννη Ελευθεριάδη και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για το συνεχές ενδιαφέρον του, την ηθική στήριξη και την κατανόηση που μου έχει δείξει τόσα χρόνια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής: τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Αχιλιά, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Μπικιάρη, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Λαζαρίδη, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Γάλλιο για την πολύτιμη βοήθειά τους, τη διόρθωση των δοκιμίων τους και τις εύστοχες υποδείξεις τους.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους διδάκτορες του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας κ. Μαρία Ζαρκογιάννη και κ. Βαγγέλη Καρανίκα για τη συνεργασία και το κλίμα φιλίας που αναπτύχθηκε μεταξύ μας στα τόσα χρόνια που δουλέψαμε στον ίδιο χώρο.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη διδάκτορα κ. Ευαγγελία Βουβούδη για τη βοήθεια που μου προσέφερε στη λήψη των φασμάτων FT-IR, τη προθυμία, την ευγένεια και τη γλυκύτητα που δείχνει σε όλους.

Τις θερμές ευχαριστίες μου εκφράζω στην υποψήφια διδάκτορα κ. Πανωραία Σιαφάκα για την λήψη των κρυσταλλογραφημάτων XRD και τις απεικονίσεις της μεμβράνης στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

Τέλος το μεγαλύτερο ίσως ευχαριστώ οφείλω στο σύζυγό μου Ευάγγελο Χατζηβαγιάννη και τα παιδιά μου Βασίλη και Αφροδίτη-Ασημίνα για την ενθάρρυνση, την κατανόηση και την αμέριστη συμπαράσταση που μου παρείχαν όλο αυτό το διάστημα.

Σμαρώ Λυκίδου

Θεσσαλονίκη 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα χρώματα αντίδρασης είναι έγχρωμες ενώσεις που μπορούν να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τις δραστικές ομάδες της ίνας κι έτσι συγκρατούνται σε αυτήν. Αυτού του είδους οι δεσμοί σχηματίζονται με τις τελικές υδροξυλικές ομάδες (OH) των κυτταρινικών ινών ή με τις τελικές αμινοομάδες (NH₂) των πολυαμιδικών ή μάλλινων ινών.

Τα χρώματα αντίδρασης έχουν καλές ιδιότητες αντοχής εξαιτίας του δεσμού αυτού με το υπόστρωμα. Τα χρώματα αντίδρασης χρησιμοποιούνται στη βαφή των κυτταρινικών ινών όπως το βαμβάκι αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στη βαφή του μαλλιού και του πολυαμιδίου κάτω από ασθενώς όξινες συνθήκες.

Η τεχνολογία της υπερδιήθησης (ultrafiltration) είναι μια νέα τεχνολογία που εφαρμόζεται κυρίως για την αφαλάτωση του νερού καθώς και για την επεξεργασία των αποβλήτων. Η υπερδιήθηση είναι η πιο μοντέρνα οικολογική μέθοδος διαχωρισμού που αποφεύγει τη χρήση χημικών. Με τη τεχνολογία της υπερδιήθησης επιτυγχάνονται χρώματα υψηλής καθαρότητας με απομάκρυνση των ανόργανων αλάτων που είτε υπάρχουν στη πρώτη ύλη είτε δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης καθώς επίσης και χαμηλού βάρους παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των χρωμάτων.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και ο καθαρισμός με τη διεργασία υπερδιήθησης (ultrafiltration) δώδεκα (12) χρωμάτων αντίδρασης. Έξι χρώματα αντίδρασης (τρία μονοαζωχρώματα και τρία δισαζωχρώματα, άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θεικού εστέρα της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλο-σουλφόνης με συζεύκτη το 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης και έξι χρώματα αντίδρασης (τρία μονοαζωχρώματα και τρία δισαζωχρώματα, άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θεικού εστέρα της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με συζεύκτη το 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης συντίθενται και καθαρίζονται με τη διεργασία της υπερδιήθησης (ultrafiltration). Τα χρώματα πριν και μετά την υπερδιήθηση χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία UV-Vis, FT-IR, XRD, IC-OES.

Με όλα τα χρώματα που συντέθηκαν (πριν και μετά την υπερδιήθηση) πραγματοποιήθηκαν βαφές στους 60 °C σε βαμβάκι, μαλλί και πολυαμίδιο καθώς και στους 98 °C στο μαλλί και το πολυαμίδιο και μελετήθηκαν οι ιδιότητες αντοχής στο φως και στο πλύσιμο

Τα χρώματα που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατογενών μελανών ψηφιακής εκτύπωσης υφασμάτων. Οι υδατογενείς μελάνες τυπικά περιέχουν 30-80% νερό και το υπόλοιπο αποτελείται από έναν οργανικό διαλύτη όπως μια μονοϋδρική αλκοόλη και από το χρώμα. Η προετοιμασία των μελανών έγινε με τη μίξη νερού και ενός μίγματος ισοπροπανόλης/αιθυλενογλυκόλης και του χρώματος. Στις μελάνες που παρασκευάστηκαν μετρήθηκαν η επιφανειακή τάση, το pH, το ιξώδες και η αγωγιμότητα για διάστημα 90 ημερών. Το διάστημα αυτό είναι αρκετό για τον έλεγχο της καθαρότητας των μελανών. Τέλος πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις σε βαμβακερό, μάλλινο και πολυαμιδικό υπόστρωμα και μελετήθηκαν οι ιδιότητες αντοχής στο φως και στο πλύσιμο.

SUMMARY

A dye, which is capable of reacting chemically with a substrate to form a covalent dye substrate band, is known as reactive dye. The dye contains a reactive group forming covalent bond with the fiber polymer and acts as an integral part of the fiber.

This covalent bond is formed between the dye molecules and the terminal –OH (hydroxyl) group of cellulosic fibres or between the dye molecules and the terminal –NH₂ (amino) group of polyamide or wool fibres.

Reactive dyes have good fastness properties owing to the bonding that occurs during dyeing.

Reactive dyes are most commonly used in dyeing of cellulosic fibres like cotton but they can also be applied on wool and nylon, under weakly acidic conditions.

Ultrafiltration technology is one of the newest technologies applied mainly for the treatment of textile effluents aiming at the desalination and the elimination of toxic pollutants in the discharged effluents.

Ultrafiltration is the most modern ecological separation method acting as molecular separation method avoiding the use of chemicals.

The use of ultrafiltration technology in dye synthesis allows the production of highly purified dyes with the elimination of inorganic salts either present in the raw materials or added during the synthesis process and also low molecular weight by products produced during the synthesis process.

The aim of this work is the synthesis, characterization, purification by the use of membrane technology (ultrafiltration) of twelve (12) reactive dyes:

Six reactive dyes (three monoazo-dyes and three disazo-dyes, salt Na, K, Li) by coupling 1-amino-phenyl-4-beta hydroxyethyl sulfone sulfate ester with 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid (H-acid) and six reactive dyes have (three monoazo-dyes and three disazo-dyes, salt Na, K, Li) by coupling 4-amino-2:5 di methoxy phenylene-beta hydroxyl ethyl sulphone sulfate ester with 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid (H-acid).

The dyes were synthesized then purified using ultrafiltration (UF). The dyes (before and after ultrafiltration) were characterized by their spectrophotometrical data ultraviolet-visible spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, optical emission spectroscopy and X-ray diffraction.

All of the synthesized dyes (before and after ultrafiltration) were applied for the dyeing of cotton, wool and polyamide fibres (60 °C) and dyeing of wool and polyamide fibres (98 °C) and colour measurements and fastness properties tests (wash, light) were carried out.

The dyes synthesized were used for the preparation of water based ink-jet inks. Water based inks contain typically 30-80% water as a proportion of the total mass of the ink together with a water miscible organic solvent such as a monohydric alcohol and the colorant. The preparation of the inks was made using water and a mixture of 2-propanol/ethylene glycol as the water miscible solvent. Ethylene glycol was acting also as a wetting agent. The surface tension, pH, viscosity and conductivity of the above formulations were monitored over a period of 90 days. Monitoring a formulation over a period of time is a widely accepted method for evaluating dispersion stability. Digital printing on a wool, cotton, polyamide was carried out and fastness properties were performed.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Τα χρώματα αντίδρασης τα οποία κυκλοφόρησαν στο εμπόριο για πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του '50 χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία υφασμάτων εξαιτίας της ευκολίας εφαρμογής τους, του υψηλού επιπέδου αντοχής στις υγρές κατεργασίες, του μεγάλου εύρους αποχρώσεων και της φωτεινότητάς τους. Εκτός από το βαμβάκι χρησιμοποιούνται για τη βαφή ζωικών (μαλλί, μετάξι) και πολυαμιδικών ινών.

Από την άλλη πλευρά το θέμα της προστασίας του περιβάλλοντος έγινε επιτακτική ανάγκη τα τελευταία χρόνια λόγω της ανθρώπινης παρέμβασης στη φύση, η οποία υποβάθμισε τη ποιότητα του οικοσυστήματος. Οι κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες έχουν μεγάλη ευθύνη για την απόθεση συνθετικών χρωστικών στη φύση, καθώς και βοηθητικών βαφής, όπως τα ανόργανα άλατα και κυρίως το NaCl (αλάτι) το οποίο επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον ως διαβρωτικό.

Εξάλλου παραπροϊόντα της σύνθεσης των χρωμάτων όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl), καθώς και υπολείμματα ενώσεων μειώνουν την καθαρότητα των χρωμάτων.

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν τρία μονοαζωχρώματα (άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θειικού εστέρα της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid) καθώς και τρία μονοαζωχρώματα (άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θειικού εστέρα της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid).

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τρία δισαζωχρώματα (άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θειικού εστέρα της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid) καθώς και τρία δισαζωχρώματα (άλατα Na, K, Li) με σύζευξη του θειικού εστέρα της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid).

Ο χαρακτηρισμός των χρωμάτων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR, UV-Vis, XRD

Στα παραπάνω χρώματα εφαρμόστηκε η διεργασία καθαρισμού με μεμβράνες και συγκεκριμένα η υπερδιήθηση (UF) με σκοπό την απομάκρυνση διαφόρων προσμειξεων και παραγωγή καθαρότερων χρωμάτων και εφαρμόστηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Η διεργασία της υπερδιήθησης (UF) έχει χρησιμοποιηθεί από ερευνητές (Stoyoko Petrov et al) για το καθαρισμό των αποβλήτων διασζωχρωμάτων αντίδρασης χρησιμοποιώντας μεμβράνες πολυακρυλονιτριλίου καθώς και για την επανάχρηση (reuse) (Erswell et al) του λουτρού βαφής στα χρώματα αντίδρασης (με υψηλή ανάκτηση νερού <90%) και παραγωγή αποχρωματισμένου διηθήματος.

Στο διήθημα (permeate) της διεργασίας υπερδιήθησης μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων Na^+ , K^+ , Li^+ με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-OES και υπολογίστηκε η απόρριψη της μεμβράνης ως προς τα ανόργανα. Τα αποτελέσματα ήταν άριστα ($R > 98\%$).

Το διήθημα επίσης χρησιμοποιήθηκε ξανά στη διεργασία βαφής (επανάχρηση, reuse) ως λουτρό βαφής και πραγματοποιήθηκαν βαφές με πολύ καλές χρωματομετρικές τιμές K/S. Τα πλεονεκτήματα από την επανάχρηση είναι πολλά με κυριότερα την οικονομία στη χρήση του νερού και των βοηθητικών κυρίως αλάτων που χρησιμοποιούνται στη βαφή.

Η καινοτομία της διατριβής είναι ότι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική αυτή με επιτυχία για τον καθαρισμό και συμπύκνωση των χρωμάτων που συντέθηκαν, ούτως ώστε να προκύψουν υπερκαθαρά χρώματα αυξημένης χρωστικής ισχύος

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

- Συμβατική βαφή βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων σε θερμοκρασία βαφής $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ καθώς και συμβατική βαφή μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους $98\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Εκτίμηση των ιδιοτήτων αντοχής των βαμμένων ινών (πλύσιμο,φως) κατά ISO, BS
- Μέτρηση του χρώματος κατά CIE
- Παρασκευή υδατογενών μελανών ψηφιακής ink-jet εκτύπωσης
- Μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των μελανών (pH, επιφανειακή τάση, ιξώδες, αγωγιμότητα) συναρτήσει του χρόνου
- Εκτυπώσεις σε βαμβάκι, μαλλί πολυαμίδιο με τις μελάνες που παρασκευάστηκαν με τα μονοαζωχρώματα με σύζευξη του θειικού εστέρα της 1-αμινο-αιθυλ-4β-υδροξυ με συζεύκτη το 3,6 δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-

8-ναφθόλης καθώς και με τα δισαζωχρώματα που παρασκευάστηκαν με την ίδια αμίνη και τον ίδιο συζεύκτη.

- Εκτυπώσεις σε βαμβάκι και μαλλί με τις μελάνες που παρασκευάστηκαν με το μονοαζώχρωμα (άλας Na) με σύζευξη του θεικού εστέρα της 4-αμινο-2,5 διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης με 3,6 δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8ναφθόλης (H-acid) καθώς και με το δισαζώχρωμα (άλας Na) που παρασκευάστηκε με την ίδια αμίνη και τον ίδιο συζεύκτη με επεξεργασία του υποστρώματος για τη βελτίωση της αντοχής στο πλύσιμο.
- Εκτίμηση των ιδιοτήτων αντοχής των εκτυπωμένων ινών (πλύσιμο, φως) κατά

ISO, BS.

Η παραγωγή νέων χρωμάτων (άλατα με K, Li) είναι επίσης καινοτομία, γιατί εκτός της διαφοράς στις αποχρώσεις συγκριτικά με τα άλατα Na είναι και περιβαλλοντικά πιο φιλικά στο περιβάλλον.

Οι μελάνες που παρασκευάστηκαν με τα παραπάνω χρώματα είναι υδατογενείς με χρήση νερού και αλκοόλης (80/20) που αναμιγνύεται με το νερό π.χ. αιθανόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη.

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

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
SUMMARY	v
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	vii
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ	1
1.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΙΝΩΝ	2
1.1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΕΣ ΊΝΕΣ	4
1.1.2.1 Ιδιότητες της κυτταρίνης	7
1.1.2.2 Βαφή κυτταρίνης	8
1.1.3 ΜΑΛΛΙΝΗ ΙΝΑ	9
1.1.4 ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (ΝΑΪΛΟΝ)	11
1.2 ΧΡΩΜΑΤΑ- ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	12
1.2.1 Ιστορική αναδρομή	12
1.2.2 Πυκνότητες χρωμάτων	14
1.2.3 Κατάταξη των χρωμάτων	15
1.3 ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ	15
1.3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ	16
1.3.1.1 Διαζώτωση	16
1.3.1.2 Αζωσύζευξη	18
1.3.2 ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	20
1.3.2.1 Ιδιότητες των χρωμάτων αντίδρασης	24
1.3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ	25
1.3.4 ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	
ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	28

1.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	32
1.4.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	32
1.4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	34
1.4.2.1 Φυσικές Μέθοδοι	34
1.4.2.2 Χημικές Μέθοδοι	34
1.4.2.3 Επανεπεξεργασία των μεμβρανών	35
1.4.3 ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	35
1.4.4 ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	37
1.4.4.1 Οξικός εστέρας της κυτταρίνης	37
1.4.4.2 Πολυσουλφόνες	38
1.4.4.3 Πολυαιθεροσουλφόνη	39
1.4.4.4 Πολυαμιδικές μεμβράνες	39
1.4.4.5 Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο	40
1.4.4.6 Πολυακρυλονιτρίλιο	40
1.4.4.7 Πολυπροπυλένιο	41
1.4.4.8 Αναγεννημένη κυτταρίνη	41
1.4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	41
1.4.6 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ	43
1.4.7 ΜΕΓΕΘΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	44
1.4.8 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	45
1.4.8.1 Το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης	45
1.4.8.2 Η έμφραξη της μεμβράνης (fouling)	48
1.4.8.3 Η συμπίεση της μεμβράνης	48
1.4.9 ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΣΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	49
1.4.9.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	49
1.5 ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ	51
1.5.1. Ιστορική αναδρομή	51
1.5.2. Πλεονεκτήματα της ψηφιακής εκτύπωσης	53
1.5.3. Ψηφιακοί εκτυπωτές	54

1.6 ΜΕΛΑΝΕΣ-ΣΥΣΤΑΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	55
1.6.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ	56
1.6.1.1. pH	57
1.6.1.2. Επιφανειακή Τάση	58
1.6.1.2.1. Μέθοδος του πλακιδίου του Wilhelmy	58
1.6.1.3. Ιξώδες	59
1.6.1.4. Αγωγιμότητα	60
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ-ΜΕΡΟΣ	62
2.1. ΥΛΙΚΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΔΙΑΛΥΤΕΣ	62
2.2. ΣΥΣΚΕΥΕΣ	64
2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	65
2.3.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)	65
2.3.1.1. Μέτρηση απορρόφησης-δαπερατότητας (Νόμος Lambert-Beer)	66
2.3.2.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (Νόμος Kubelka-Munk)	66
2.3.2.1. Στοιχεία χαρακτηρισμού του χρώματος. Σύστημα CIELAB	68
2.3.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER(FT-IR)	71
2.3.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ(XRD)	72
2.3.5.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ ICP-OES	74
2.3.6.ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	75
2.4. ΣΥΝΘΕΣΗ	78
2.4.1. Μονοαζωχρώματα αντίδρασης I(1-3)	78
2.4.2. Μονοαζωχρώματα αντίδρασης II(1-3)	78
2.4.3. Δισαζωχρώματα αντίδρασης I (4-6)	80
2.4.4. Δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6)	81
2.5. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ I(1-3), II(1-3), I(4-6),II(4-6)	83
2.6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ I-IV ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	87
2.6.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)	87
2.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR	88
2.6.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ	88

2.6.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	88
2.7. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ	89
2.8. ΒΑΦΗ	89
2.9. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	92
2.10. ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ	92
2.10.1. Αντοχή στο Πλύσιμο (Wash Fastness)	92
2.10.2. Αντοχή στην Ακτινοβολία (Light Fastness)	93
2.11. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΛΑΝΩΝ-ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	93
2.11.1. Μέτρηση pH	94
2.11.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας	94
2.11.3. Μέτρηση Επιφανειακής Τάσης	94
2.11.4. Μέτρηση Ιξώδους	95
2.12. ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ	95
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	96
3.1. ΜΟΝΟΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	96
3.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ	96
3.1.2 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ	99
3.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι(1-3), ΙΙ(1-3)	99
3.1.4. ΒΑΦΗ	108
3.1.4.1 Μέτρηση του χρώματος των ενώσεων Ι(1-3), ΙΙ(1-3)	108
3.1.4.2 Δοκιμασίες Αντοχής	113
3.1.5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (permeate)	116
3.1.6. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	118
3.1.7. ΕΚΤΥΠΩΣΗ	121
3.1.7.1 α. Παρασκευή ink-jet μελανών των χρωμάτων UF Ι(1-3) και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους	121
3.1.7.1 β. Παρασκευή ink-jet μελανών των χρωμάτων ΙΙ(1) και U ΙΙ(1) και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους	124
3.1.7.2 Μετρήσεις χρώματος των εκτυπωμένων δειγμάτων	127
3.1.7.3 Αντοχή στο φως των εκτυπωμένων δειγμάτων	129
3.2. ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	131
3.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ	131
3.2.1.1 Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων Ι(4-6)	131

3.2.1.2 Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων Π(4-6)	132
3.2.2. ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ	133
I(4-6), Π(4-6)	
3.2.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ	
I(4-6), Π(4-6)	134
3.2.4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (permeate)	144
3.2.5. ΒΑΦΗ	146
3.2.5.1. Μετρήσεις χρώματος	146
3.2.5.2. Δοκιμασίες Αντοχής	153
3.2.6. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ(XRD)	157
3.2.7. ΕΚΤΥΠΩΣΗ	160
3.2.7.1 α. Παρασκευή μελανών ink-jet με τα χρώματα I(4-6) και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους	160
3.2.7.1 β. Παρασκευή μελανών ink-jet με τα χρώματα Π.4 και UF Π.4 και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους	163
3.2.7.2. Μέτρηση χρώματος των εκτυπωμένων δειγμάτων	165
3.2.7.3. Αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων	167
3.2.7.4. Αντοχές στο πλύσιμο των εκτυπωμένων δειγμάτων	168
3.8. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	168
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	172
4.1 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑ	178
Βιβλιογραφία	179
Ξερόγλωσσοι όροι	191
Συντομογραφίες	193
Ευρετήριο Σχημάτων	195
Ευρετήριο Πινάκων	197
Ευρετήριο-Γραφημάτων	200
Ευρετήριο Διαγραμμμάτων	202
Ευρετήριο Εικόνων	203

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ

Οι **υφάνσιμες ίνες** από χημικής απόψεως είναι εύκαμπτα πολυμερικά υλικά των οποίων το μήκος τους είναι 100 φορές τουλάχιστο μεγαλύτερο από το πάχος. Αξίζει να αναφερθεί ως παράδειγμα, ότι οι μάλλινες ίνες έχουν 1000-3000 μεγαλύτερο μήκος από τη μέση διάμετρό τους [1]. Τα πολυμερή αυτά είτε παράγονται στη φύση, όπως βαμβάκι, λινάρι, που είναι υδατάνθρακες (κυτταρίνη), ή μετάξι και μαλλί, που είναι πρωτεΐνες, είτε συντίθενται στο εργαστήριο-εργοστάσιο, οπότε πρόκειται για οργανικά πολυμερή.

Ο άνθρωπος από αρχαιοτάτων χρόνων χρησιμοποίησε για την ένδυσή του τρεις κύριες φυσικές ίνες, όπως το μαλλί, το μετάξι και το βαμβάκι. Οι μεγάλες όμως ανάγκες, που προέκυψαν από τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, οδήγησαν στη δημιουργία συνθετικών και τεχνητών ινών, οι οποίες αποτελούν το αντικείμενο ενός μεγάλου βιομηχανικού κλάδου. Οι **τεχνητές υφάνσιμες ίνες** παράγονται από τροποποιημένα φυσικά πολυμερή.

Από τα τροποποιημένα φυσικά πολυμερή κυριότερα είναι η αναγεννημένη κυτταρίνη γνωστή με το όνομα ραιγιόν (Rayon) και οι οξικοί εστέρες της κυτταρίνης. Η ραιγιόν αντικατέστησε με επιτυχία τις φυσικές ίνες από τις αρχές του αιώνα μας. Μετά το 1950 η εμφάνιση των συνθετικών ινών προκάλεσε κάμψη στη παραγωγή της.

Σήμερα στην αγορά κυριαρχούν οι **συνθετικές** ίνες πλήρους χημικής σύνθεσης, από τις οποίες σπουδαιότερες είναι οι πολυαμιδικές (νάιλον-6, νάιλον-6,6 κ.ά.), οι πολυεστερικές (κυριότερος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας, PET, Dacron, Terylene, Diolen, Trevira), οι πολυακρυλικές (Orlon, Acrilan, Courttelle) και οι πολυουρεθανικές (Lycra) [1-2].

Μια άλλη κατηγορία ινών είναι και οι ανόργανες ίνες, όπως είναι ο υαλοβάμβακας, οι ίνες άνθρακα, γυαλιού, οι μεταλλικές κ.ά.

Οι κατηγορίες των φυσικών και τεχνητών ινών φαίνονται στο πίνακα (1.1) που ακολουθεί:

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες φυσικών και τεχνητών ινών [1].

Φυσικές ίνες	Τεχνητές ίνες
Ζωικές	Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή
Μαλλί, μοχαίρ, κασμίρ, λάμα, ανγκορά, μετάξι κ.ά.	Ραιγιόν βισκόζης, οξική κυτταρίνη, αλγινικές κ. ά
Φυτικές	Συνθετικά οργανικά πολυμερή
Βαμβάκι, λινό, καννάβι, γιούτα, σίζαλ κ.ά	Πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυ(ακρυλικοί εστέρες), πολυολεφίνες, πολουρεθάνες κ.ά
Ορυκτές	Ανόργανες
Αμίαντος	Υαλοβάμβακας, ίνες άνθρακα, μεταλλικές ίνες κ.ά

Στη παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οι φυσικές υφάνσιμες ίνες, βαμβάκι, μαλλί, καθώς και η συνθετική ίνα πολυαμίδιο.

1.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΙΝΩΝ

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των ινών είναι :

- Η Κρυσταλλικότητα
- Το Σημείο Υαλώδους Μετάβασης (Tg)
- Η ικανότητα της ίνας να απορροφά νερό
- Η Πυκνότητα
- η Συνεκτικότητα
- η Επιμήκυνση
- το Σημείο Τήξεως

Οι υφάνσιμες ίνες προέρχονται από πολυμερή (φυσικά ή συνθετικά) που έχουν την ικανότητα να κρυσταλλώνονται και να δημιουργούν μεταξύ των μακρομορίων τους ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις.

Οι ίνες αποτελούνται από περιοχές με διαφορετικό βαθμό μοριακής τάξης. Οι **κρυσταλλικές** περιοχές, όπου υπάρχει κατανομή των μορίων με πλήρη τάξη προσδίδουν στην ίνα αντοχή και ακαμψία, ενώ οι **άμορφες** περιοχές, χωρίς τάξη των μορίων είναι επιδεκτικές βαφής. Η αναλογία κρυσταλλικού και άμορφου υλικού επηρεάζει τις ιδιότητες των ινών και άρα την επιδεκτικότητα της βαφής. Το χρώμα διεισδύει καλύτερα στις άμορφες σε σχέση με τις κρυσταλλικές περιοχές.

Χαρακτηριστική ιδιότητα των ινών με ιδιαίτερη σημασία είναι η **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g** , που ορίζεται ως η θερμοκρασία, κατά την οποία συμβαίνουν μεταβολές στις ιδιότητες των μη κρυσταλλικών περιοχών. Η υαλώδης κατάσταση, που επικρατεί κάτω από αυτήν μετατρέπεται σε μια πιο εύκαμπτη, πιο ελαστική, μόλις η θερμοκρασία ανεβεί πάνω από την T_g . Οι μεταβολές της κατάστασης οφείλονται στη χαλάρωση της σταθερής στερεοχημικής δομής, καθώς και στην ελεύθερη περιστροφή τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι μεταβολές των ιδιοτήτων που συμβαίνουν στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και πάνω από αυτήν, επηρεάζουν τη βαφική συμπεριφορά των ινών, εφόσον αυξάνουν τη διείσδυση του χρώματος στις άμορφες περιοχές λόγω της αύξησης των τμηματικών κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων. Επίσης αν η θερμοκρασία αυτή είναι πολύ υψηλή, δεν μπορεί να γίνει εύκολα η έκταση της ίνας, αλλά και όταν είναι πολύ χαμηλή ο προσανατολισμός των μακρομορίων (π.χ. η τσάκιση, που δημιουργείται στο ύφασμα μετά από σιδέρωμα) δεν διατηρείται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Καλή ένδειξη της ικανότητας βαφής είναι και η **ικανότητα μιας ίνας να προσροφά νερό και να διογκώνεται**. Σε μερικές περιπτώσεις αυτή είναι καλύτερη ένδειξη της βαφής της από το μοριακό προσανατολισμό ή την κρυσταλλικότητα. Ίνες που περιέχουν ομάδες ή άτομα ικανά να προκαλέσουν αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπόλων ή μεταξύ διπόλων ή να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού, έχουν ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα. Αντίθετα ίνες με μη πολικές ομάδες δεν προσροφούν ή προσροφούν πολύ λίγο νερό και δεν διογκώνονται. Οι ίνες γενικά που διογκώνονται ικανοποιητικά στο νερό και συνεπώς χαρακτηρίζονται υδρόφιλες, μπορούν να δεχτούν υδατοδιαλυτά ιονικά χρώματα. Αντίθετα ίνες που χαρακτηρίζονται υδρόφοβες και δείχνουν λίγη ή μηδαμινή διόγκωση στο νερό, επιδέχονται βαφής μόνο με μη ιονικά μη υδατοδιαλυτά ή ελάχιστα υδατοδιαλυτά χρώματα.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε ίνας είναι ο αριθμός **denier**. Ο **αριθμός $denier$** μιας ίνας εκφράζει το βάρος 9000m αυτής σε γραμμάρια. Σήμερα, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM προτείνεται η αντικατάσταση του αριθμού $denier$ με την **τιμή tex (value tex)** που εκφράζει το βάρος σε γραμμάρια 1000m της ίνας. Με βάση τον αριθμό $denier$ οι ίνες (fibres) διακρίνονται από τα νήματα (yarns). Οι ίνες έχουν αριθμό $denier$ 1-15, ενώ τα νήματα 15-1650 .

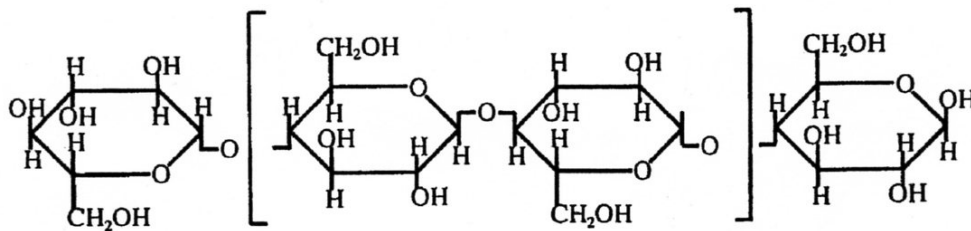
Σημαντικά επίσης μεγέθη της ίνας είναι η **συνεκτικότητα** και η **επιμήκυνση**. Η συνεκτικότητα εκφράζει τη δύναμη, που χρειάζεται να εφαρμοσθεί στην ίνα για να σπάσει. Εκφράζεται πάντα σε συνάρτηση με τη πυκνότητα, συνήθως ως η αντοχή σε εφελκυσμό στο σημείο θραύσης και μετράται σε centinewtons ανά tex (cN/tex ή cN/dtex ή n/tex). Η συνεκτικότητα των υφάνσιμων ινών κυμαίνεται από 10-300 cN/tex.

Ως **επιμήκυνση** νοείται ο μέγιστος βαθμός επιμήκυνσης % στο σημείο θραύσης και ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο των ινών. Οι συνήθεις υφάνσιμες ίνες και τα νήματα έχουν τιμές 10-70% ενώ π.χ. στις ίνες spandex (υψηλής ελαστικότητας) συναντώνται τιμές 300-700%.

Εξίσου μεγάλη σημασία έχει και το **σημείο τήξης**, το οποίο θα πρέπει να είναι πάνω από 200 °C για να σιδερώνονται ακίνδυνα τα υφάσματα και κάτω από 300 °C για να είναι δυνατή η νηματοποίηση από τήγμα χωρίς αποσύνθεση[1-3].

1.1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

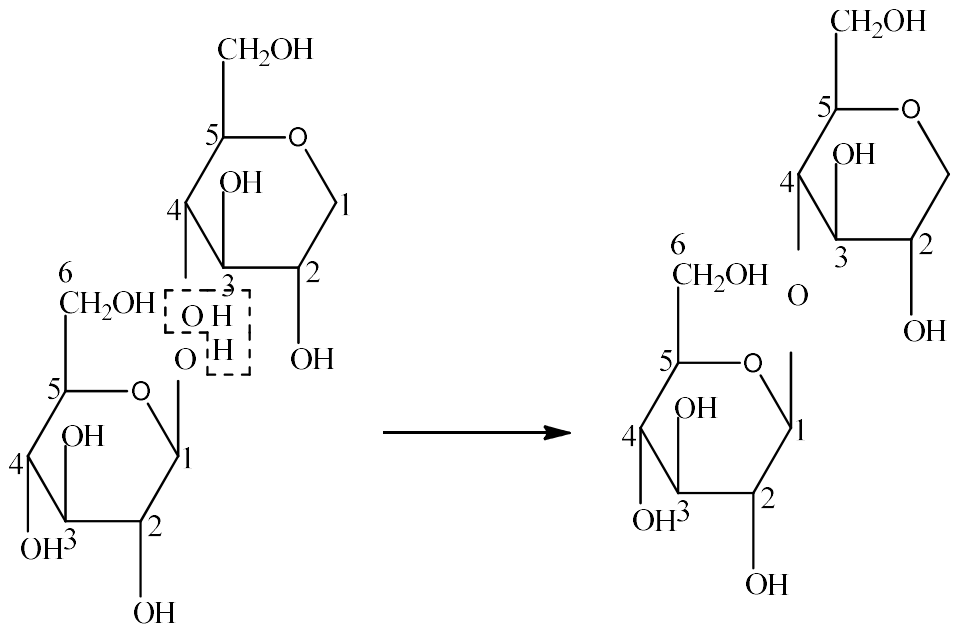
Η σημαντικότερη ίνα της κατηγορίας αυτής είναι το βαμβάκι. Το βαμβάκι από χημική άποψη αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη (σχήμα 1.1), το κύριο συστατικό όλων των φυτικών υφάνσιμων ινών. Η κυτταρίνη είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$ και ανήκει στην κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών. Η κυτταρίνη αποτελείται από n μόρια β-D-γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ συνδεδεμένα με 1→4β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση $n-1$ μορίων νερού (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.1: Μακρομόριο κυτταρίνης

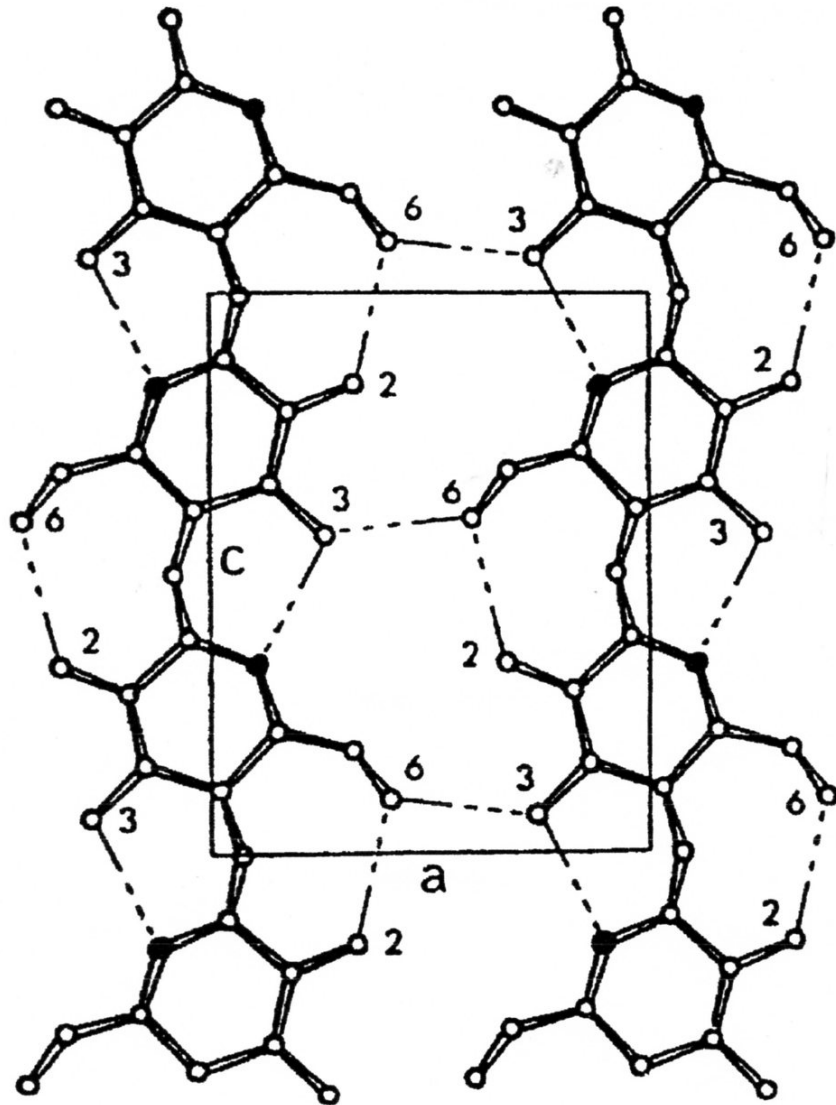
Το μοριακό της βάρος δεν είναι σαφώς καθορισμένο και κυμαίνεται μεταξύ 100.000-1.000.000. Άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα της κυτταρίνης είναι η έννοια του βαθμού πολυμερισμού. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός πολυμερισμού, τόσο πιο μεγάλο είναι το μήκος του μακρομορίου της κυτταρίνης. Ο βαθμός πολυμερισμού για

το βαμβάκι κυμαίνεται γύρω στο 7.700 (μπορεί να φτάσει μέχρι και 12.000), για την κυτταρίνη από ξύλο γύρω στο 3.000.



Σχήμα 1.2: Σχηματισμός δεσμού ανάμεσα σε δύο μόρια γλυκόζης και απόσπαση νερού (1→4β-γλυκοζιτικός δεσμός).

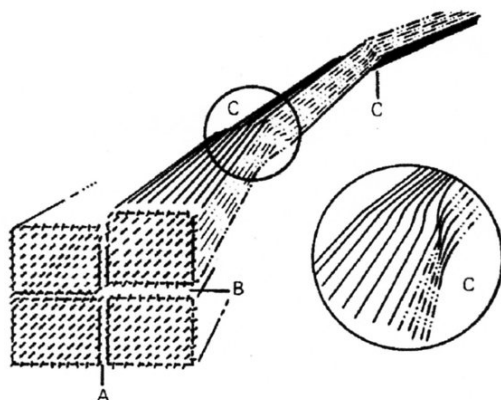
Οι αλυσίδες της κυτταρίνης, λόγω της χημικής τους σύστασης και της διαμόρφωσής τους, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματώνονται δημιουργώντας περιοχές υψηλής τάξης. Η μοριακή βάση της τάξης αυτής είναι το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τόσο των ενδομοριακών, όσο και των διαμοριακών. Οι αλυσίδες δημιουργούν ένα επίπεδο (α-β κρυσταλλογραφικό επίπεδο), όπου συγκρατούνται μαζί με δεσμούς υδρογόνου από το O-3 της μιας αλυσίδας στο O-6-H της άλλης (Σχήμα 1.3). Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου στη κυτταρίνη I ανάμεσα στα επίπεδα, μόνο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals στην κατεύθυνση του c-άξονα [4].



Σχήμα 1.3: Διαμοριακοί δεσμοί H μεταξύ μορίων κυτταρίνης [5]

Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης [6,7]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες) περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας [8].

Στα σημεία εκείνα (A) που ο παραλληλισμός των μικρομορίων της κυτταρίνης είναι μεγάλος, σχηματίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές. Οι υπόλοιπες χαρακτηρίζονται ως άμορφες (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Δομή της κυτταρίνης. Κάθε παύλα αναπαριστά τομή ενός μορίου κυτταρίνης. Α: Κρυσταλλική περιοχή υψηλής τάξης. Β: Άμορφη περιοχή μικρής αταξίας. C: Άμορφες περιοχές μεγάλης αταξίας.

Οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή, ενώ οι κρυσταλλικές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές [9,10].

Το σχετικό ποσοστό του πολυμερούς στις περιοχές υψηλής τάξης ονομάζεται **βαθμός κρυσταλλικότητας**. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του φυσικού βαμβακιού είναι περίπου 60%.

1.1.2.1 Ιδιότητες της κυτταρίνης

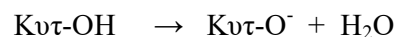
1. Το μόριο της κυτταρίνης καταστρέφεται από τα οξέα που υδρολύουν τους γλυκοζιτικούς δεσμούς. Έτσι προκαλούν αποπολυμερισμό και προκύπτουν οι υδροκυτταρίνες που διασπώνται πολύ εύκολα.
2. Το μόριο της κυτταρίνης είναι σταθερό απέναντι σε αλκάλια που έχουν διογκωτική επίδραση σε αυτή.
3. Η επίδραση οξειδωτικών στην κυτταρίνη προκαλεί διάνοιξη του δακτυλίου της γλυκόζης χωρίς αποπολυμερισμό, οπότε προκύπτουν οι οξυκυτταρίνες. Αυτές διασπώνται πολύ εύκολα παρουσία αλκαλίων με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά η αντοχή της ίνας.

- 4 Τα αναγωγικά μέσα δεν επηρεάζουν την κυτταρίνη, εκτός αν αυτά έχουν όξινες ιδιότητες
- 5 Η παρατεταμένη επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (ηλιακού φωτός) προκαλεί ελάττωση της αντοχής και κιτρίνισμα της βαμβακερής ίνας. Το ίδιο αποτέλεσμα επιφέρει η παρατεταμένη θέρμανση στους 120 °C λόγω σχηματισμού οξυκυτταρινών. Θέρμανση στους 240 °C καταστρέφει το βαμβάκι σε λίγα λεπτά [11].

1.1.2.2. Βαφή κυτταρίνης

Η κρυσταλλικότητα της ίνας είναι πολύ σημαντική για την προσρόφηση του νερού από αυτήν. Η διείσδυση του νερού στην ίνα είναι βασική ιδιότητα για τη διαδικασία βαφής. Στην άμορφη περιοχή εισέρχεται εύκολα το νερό και προκαλεί διόγκωση, ενώ στην κρυσταλλική ή ημικρυσταλλική εισέρχεται δυσκολότερα. Η διόγκωση που προκαλεί το νερό, αυξάνει τον όγκο των άμορφων περιοχών και σχηματίζει ένα πορώδες σύστημα κατάλληλο για τη διείσδυση των μορίων του χρώματος.

Οι κυτταρινικές ίνες φορτίζονται αρνητικά όταν βυθίζονται στο νερό ή σε αραιά διαλύματα. Σε αλκαλικό περιβάλλον το αρνητικό φορτίο της κυτταρίνης αυξάνεται



Επειδή και το χρώμα είναι αρνητικά φορτισμένο (ανιονικό) δημιουργείται μια ηλεκτροστατική άπωση που το εμποδίζει να πλησιάζει την ίνα. Η προσθήκη του ηλεκτρολύτη NaCl προκαλεί ελάττωση του **ζ-δυναμικού** και περιορίζει το ηλεκτροστατικό φράγμα, λόγω της δράσης των θετικών ιόντων του νατρίου, ευνοώντας την προσέγγιση ίνας-χρώματος [12].

Η αλληλεπίδραση των χρωμάτων με τις ίνες είναι αρκετά περίπλοκη και κάποιες από τις αρχές, που τη διέπουν δεν έχουν ακόμη τελείως διευκρινισθεί. Η θεωρία που διέπει τη διαδικασία της βαφής, καθορίζεται από το είδος της ίνας που βάφεται και την τάξη των χρωμάτων που επιλέγεται για τη βαφή [13]. Κατά συνέπεια και η τεχνική της βαφής που εφαρμόζεται, επιλέγεται ανάλογα με το υπόστρωμα, την κατηγορία των χρωμάτων, τις απαιτούμενες αντοχές του βαμμένου υλικού, ανάλογα με την τελική χρήση του, το κόστος της διαδικασίας κ. ά .

Η βαφή των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων βασίζεται κυρίως σε διεργασίες ρόφησης, που περιλαμβάνουν φαινόμενα μεταφοράς (διάχυση) και μπορεί να συνοδεύονται από χημικές αντιδράσεις.

Η κατανομή του χρώματος ανάμεσα στις δύο φάσεις, το λουτρό βαφής και το υπόστρωμα, περιγράφεται από τη θερμοδυναμική της βαφής (ρόφηση και εκρόφηση στην κατάσταση ισορροπίας) και από την κινητική της βαφής (διάχυση χρώματος και συγκράτησή του πάνω στην ίνα).

Μπορούμε να διακρίνουμε τη βαφή σε τρία στάδια:

1. Μετακίνηση του χρώματος από το λουτρό βαφής με προσρόφηση στην επιφάνεια της ίνας (adsorption)
2. Διάχυση του χρώματος στο εσωτερικό της ίνας (diffusion)
3. Συγκράτηση του χρώματος στην ίνα με φυσικές δυνάμεις ή χημικούς δεσμούς (fixation)

Το πιο σημαντικό στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της βαφής, είναι η προσρόφηση των μορίων των χρωμάτων από το λουτρό στην επιφάνεια και κατόπιν η διάχυση στο εσωτερικό της ίνας. Τα χρώματα που έχουν μεγάλη ταχύτητα διάχυσης, εκτός από την ανομοιομορφία βαφής που μπορεί να παρουσιάσουν, έχουν συνήθως και μικρές αντοχές στις υγρές κατεργασίες, ενώ αυτά που διαχέονται αργά, έχουν καλύτερη ομοιομορφία βαφής και καλύτερες αντοχές.

Κατά τη βαφή κυρίως μεμονωμένα μόρια, αλλά και μικρά συσσωματώματα μορίων χρωμάτων προσροφώνται αρχικά στην επιφάνεια των ινών και στη συνέχεια διαχέονται στο εσωτερικό τους [14] όπου συγκρατούνται με τελική αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των μορίων του χρώματος στο λουτρό και στις ίνες.

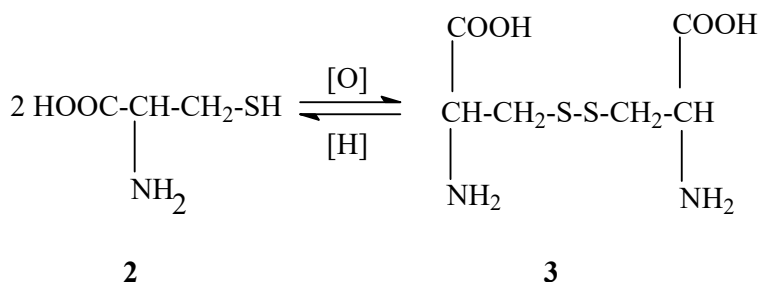
Ειδικότερα η προσρόφηση του χρώματος στην επιφάνεια της ίνας εξαρτάται κυρίως από ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ χρώματος-ίνας, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του χρώματος, του ηλεκτρολύτη και άλλων βοηθητικών και την ανάδευση του λουτρού βαφής κυρίως σε μικρές συγκεντρώσεις χρώματος [15]

1.1.3 ΜΑΛΛΙΝΗ ΙΝΑ

Το μαλλί είναι η σημαντικότερη ζωική υφάνσιμη ίνα. Προέρχεται από το τρίχωμα του προβάτου, ενώ για το τρίχωμα των άλλων ζώων χρησιμοποιούνται διαφορετικές

ονομασίες όπως κασμίρ, μοχαίρ, σέτλαντ κ.ά. Πολλές φορές χρησιμοποιείται η ονομασία από το όνομα του ζώου. Η πρωτεΐνη του μαλλιού είναι η κερατίνη.

Η πρωτεΐνη αυτή περιέχει σημαντικό ποσοστό κυστεΐνης, ένα θειούχο αμινοξύ (2) που μπορεί να δημιουργήσει δισουλφιδικούς δεσμούς οξειδούμενο σε κυστίνη (3) [16].

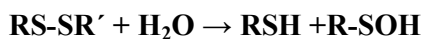


Οι δισουλφιδικοί αυτοί δεσμοί, που συνδέουν τα πρωτεϊνικά μακρομόρια μεταξύ τους (σταυροδεσμοί), προσδίδουν στο μαλλί τις σημαντικότερες ιδιότητές του π.χ. να κατασρώνει, αλλά συγχρόνως προσελκύουν το σκώρο και τα σκαθάρια, που τρέφονται κατατρώγοντας τα μάλλινα υφάσματα

Τα αλκάλια υδρολύουν τους πεπτιδικούς δεσμούς της μάλλινης ίνας. Έτσι διάλυμα 3% NaOH με βραχύχρονη θέρμανση διαλυτοποιεί πλήρως το μαλλί.

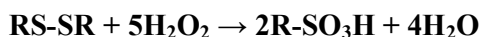
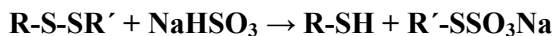
Επίσης παρουσία βάσεων σχηματίζονται άλατα με τις ελεύθερες καρβοξυ-ομάδες της ίνας με αποτέλεσμα να καταστρέφονται οι δεσμοί $-\text{NH}_3^+ \dots \text{OOC}$.

Τέλος γίνεται και διάσπαση των δισουλφικών δεσμών:



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

Οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες διασπούν τους δισουλφιδικούς δεσμούς:



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

Εξαιτίας της ύπαρξης των ελεύθερων αμινο-(βασικών) και καρβοξυ-(όξινων) ομάδων στο μόριο της κερατίνης το μαλλί μπορεί να βαφεί με όξινα και με βασικά χρώματα. Επίσης πολύ καλά χρώματα για τη βαφή του μαλλιού είναι τα χρώματα αντίδρασης, πρόστυψης και τα προμεταλλομένα χρώματα (σύμπλοκα με μέταλλα) [17].

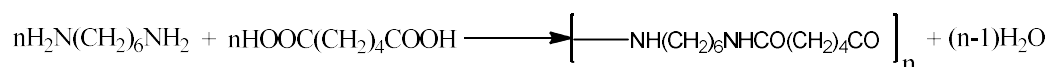
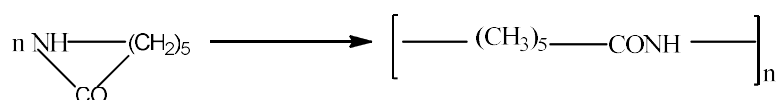
1.1.4.ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (ΝΑΪΛΟΝ)

Τα αλειφατικά πολυαμίδια ή **νάιλον (nylon)** είναι τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη κλίμακα. Είναι το αποτέλεσμα μιας πολύχρονης ερευνητικής δουλειάς, που πραγματοποιήθηκε από τον Carothers και κυκλοφόρησε το 1935. Το 1939 παρασκευάστηκε το νάιλον-6,6 σε βιομηχανική κλίμακα και την επόμενη χρονιά κυκλοφόρησε στο εμπόριο [18].

Η ονομασία νάιλον (nylon) δόθηκε από την εταιρεία DuPont, που τα παρουσίασε πρώτη στο εμπόριο.

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

Το νάιλον-6 παράγεται με πολυμερισμό της καπρολακτάμης, ενώ το νάιλον-6,6 με πολυσυμπύκνωση εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος, όπως φαίνεται αντίστοιχα στις παρακάτω αντιδράσεις:



Το Nylon 6,6 και το Nylon 6 παρουσιάζουν διαφορά στη βαφική τους συμπεριφορά. Το Nylon 6 (Perlon) έχει μεγαλύτερη βαφική ικανότητα, που οφείλεται στην χημική του σύσταση. Το Perlon έχει στο μόριό του περισσότερες αμινομάδες, που είναι ακριβώς οι ομάδες, που αντιδρούν με τα όξινα χρώματα.

Στην βαφή των νάιλον παρουσιάζεται μία άλλη δυσκολία, που αφορά την εμφάνιση «μπάρας». Οι μπάρες οφείλονται στην κατασκευή των ινών αυτών και μπορούν να εξουδετερωθούν με την βοήθεια ειδικού χημικού προϊόντος, που προστίθεται στη

βαφή. Επίσης κατά τη βαφή του νάιλον δεν πρέπει η θερμοκρασία να ξεπερνάει τους 85 °C, για να αποφεύγουμε τις μόνιμες ζάρες που σχηματίζονται. Παρ' όλα αυτά πολλές φορές βάφουμε στους 95-98 °C προσθέτοντας στο λουτρό βαφής προστατευτικά βοηθητικά. Οι πολυαμιδικές ίνες βάφονται με όλες τις κατηγορίες χρωμάτων που βάφουν το μαλλί (κοινή ομάδα και στις δύο ίνες είναι η αμινοομάδα) και επιπλέον μπορούν να βαφούν και με χρώματα διασποράς [19].

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

Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν στις ΗΠΑ για την κατασκευή πουκαμίσων, λόγω όμως του περιορισμένου υδρόφιλου χαρακτήρα της ίνας τα νάιλον πουκάμισα σήμερα δεν φοριούνται πια [20].

Τα νάιλον είναι γνωστά με τα εμπορικά ονόματα: Celon, Perlon L (νάιλον-6), Bri-Nylon (νάιλον-6,6) κ.λ.π. Είναι ανθεκτικά σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, σε αλκάλια και σε ασθενή οξέα. Αντίθετα ανόργανα οξέα και οξειδωτικά μέσα καταστρέφουν τα πολυαμίδια.

Βασικά μειονεκτήματα των νάιλον ινών είναι η ευαισθησία τους στην υπεριώδη ακτινοβολία, γι' αυτό δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κουρτίνες, ενώ τα λευκά νάιλον υφάσματα κιτρινίζουν με το χρόνο.

1.2 ΧΡΩΜΑΤΑ- ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

1.2.1 Ιστορική αναδρομή

Με τον όρο «**χρώμα**» ή **χρωστικές** νοούνται οι ενώσεις, που απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος, δηλαδή ακτινοβολία μήκους κύματος 400 nm (ιώδες) μέχρι 750 nm (κόκκινο) και με τη μορφή διαλύματος μπορούν να μεταβάλλουν την εμφάνιση μιας επιφάνειας.

Τα **φυσικά** χρώματα, όπως π.χ. ο κρόκος, το ριζάρι, η αλιζαρίνη, το ινδικό, η πορφύρα είχαν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ανθρώπου από την προϊστορική εποχή, ο οποίος κατάφερε να τα απομονώσει και να τα χρησιμοποιήσει για τη βαφή αγγείων, τοίχων, δερμάτων, υφασμάτων κ.λ.π.

Η βιομηχανία παραγωγής φυσικών χρωμάτων γνώρισε μεγάλη άνθιση μέχρι το τέλος του 19^{ου} αιώνα, οπότε και άρχισε η παραγωγή των συνθετικών χρωμάτων. Από τα περισσότερα γνωστά στον άνθρωπο φυσικά χρώματα σήμερα ελάχιστα χρησιμοποιούνται. Τα **συνθετικά** χρώματα αντικατέστησαν τα φυσικά, διότι υπερίσχυσαν στη σταθερότητα, την ομοιομορφία, και το κόστος βαφής.

Οι **πρώτες** ύλες από τις οποίες παρασκευάζονται τα συνθετικά χρώματα, είναι οι αρωματικές ενώσεις, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, φαινόλη, ναφθαλίνιο κ.λ.π. οι οποίες παραλαμβάνονται κυρίως από προϊόντα πετρελαίου.

Το πρώτο συνθετικό χρώμα παρασκευάστηκε το 1856 από τον W.H. Perkin κατά την προσπάθεια του να μετατρέψει την τολουιδίνη με οξείδωση σε κινίνη και ονομάστηκε μωβεΐνη λόγω του ιώδους χρώματός του. Η παραγωγή της μωβεΐνης σε μεγάλη κλίμακα άρχισε το 1857.

Σήμερα ο αριθμός των χρωμάτων που παράγονται είναι μεγαλύτερος από 6000 και φέρονται στο εμπόριο με 35000 διαφορετικές ονομασίες [21].

Για να είναι μια οργανική ένωση χρώμα, πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Να έχει έντονη απορρόφηση στο ορατό. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται σε χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες, που βρίσκονται στο μόριό της. Χρωμοφόρες ομάδες είναι ακόρεστα συστήματα όπως: $>C=C<$, $>C=N-$, $<C=O$, $-N=N-$, $>C=S$, κ.ά., σε συζυγιακή θέση που προκαλούν μετατόπιση της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμία). Αυξόχρωμες ονομάζονται κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων ($-OH$, $-NH_2$, $-SH_2$, κ.ά) που σε συζυγιακή θέση με χρωμοφόρα προκαλούν βαθυχρωμία και αύξηση της έντασης της απορρόφησης (υπερχρωμία). Τα αυξόχρωμα λόγω της πολικότητάς τους συντελούν στη συγκράτηση του χρώματος στη βαφόμενη ίνα [22].
2. Να μπορεί να προσροφηθεί και να συγκρατηθεί στην ίνα με δυνάμεις συνάφειας ή με ετεροπολικούς, ημιπολικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς (χρώματα αντίδρασης) και να παραμείνει συγκρατημένη πάνω στην ίνα μετά από διεργασίες, όπως πλύσιμο, εφίδρωση, σιδέρωμα, φως κ.ά
3. Να είναι κατά κανόνα διαλυτή σε νερό ή οργανικό διαλύτη ή να δίνει σταθερό αιώρημα. Η υδατοδιαλυτότητα επιτυγχάνεται με την εισαγωγή σουλφονικών κ.ά ομάδων στο μόριο του χρώματος [23].

Στην ελληνική βιβλιογραφία δεν γίνεται διάκριση ανάμεσα στους όρους **colour** (το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, η αίσθηση του χρώματος) και **dye** (το χρώμα ως υλικό, χρώμα βαφής). Στο εξής θα χρησιμοποιείται ο όρος χρώμα για το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, ενώ για το υλικό βαφής θα χρησιμοποιείται ο ίδιος όρος καθώς και ο όρος **χρωστική** (colorant).

Βαφή ονομάζεται ο εξευγενισμός κάποιου υλικού με τεχνητή αλλαγή του χρώματος. Η καταλληλότητα ενός χρώματος για τη βαφή καθορίζεται από τη δομή του χρώματος, τη δομή του υποστρώματος, τις συνθήκες βαφής. Τα χρώματα χρησιμοποιούνται με τη μορφή κόνεων, διαλυμάτων, αιωρημάτων. Το βαμμένο ύφασμα θα πρέπει να παρουσιάζει ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως η σταθερότητα του χρώματος στο πλύσιμο, η αντοχή στο φως, στον ιδρώτα κ.λ.π [24].

1.2.2.Ποκνότητες χρωμάτων

Τα χρώματα μετά την παραγωγή δεν είναι έτοιμα προς διάθεση στην αγορά. Η χρωστική τους δύναμη δεν είναι ίδια από παρτίδα σε παρτίδα παραγωγής και η απόχρωσή τους επίσης μπορεί να διαφέρει. Όλα αυτά μπορεί να οφείλονται και στις πρώτες ύλες, αλλά και σε αστάθμητους παράγοντες που παρουσιάζονται στην παραγωγή. Θα πρέπει λοιπόν να λάβουν την σταθερή απόχρωση και πυκνότητα, με τις οποίες κυκλοφορούν στο εμπόριο. Αυτή η διαδικασία καλείται τυποποίηση.

Κάθε κατασκευαστική εταιρεία χρωμάτων καθορίζει μια πυκνότητα, για κάθε χρώμα, που την ονομάζει τύπο και που είναι η χαμηλότερη πυκνότητα με την οποία κυκλοφορεί το χρώμα. Πρέπει να τονίσουμε ότι οι τύποι των χρωμάτων των διαφόρων εταιρειών δεν συμπίπτουν.

Οι πυκνότητες των χρωμάτων στο εμπόριο εκφράζονται κυρίως με δύο τρόπους; Ο ένας τρόπος είναι επί τοις % π.χ. ένα χρώμα 110% σημαίνει ότι είναι 10% πυκνότερο από τον τύπο) και ο άλλος είναι προς 100 μ. χρώμα που προσδιορίζεται ως 50:100 σημαίνει ότι 50 μέρη του ισοδυναμούν προς 100 μέρη τύπου δηλαδή διπλασία πυκνότητας από τον τύπο. Αν το χρώμα 50:100 θέλαμε να το εκφράσουμε % τότε θα γίνει 200%

Επίσης μετά την ονομασία του χρώματος επακολουθεί μια συμπληρωματική έκφραση για την πυκνότητα όπως οι λέξεις: supra, konz, h, κ.λ.π.[25].

1.2.3 Κατάταξη των χρωμάτων

Τα χρώματα κατατάσσονται ανάλογα με [2,24,26]:

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

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

Όλα τα χρώματα περιλαμβάνονται σε ένα πολύτομο έργο (**Colour Index**) [27], ταξινομημένα: α) Ανάλογα με τον τρόπο βαφής, όξινα, διασποράς, απευθείας κ.α. και τη χροιά τους κίτρινο, κόκκινο, μπλε κ.α. (1^ο μέρος), και δίνονται πληροφορίες για τις βαφικές ιδιότητες και τις αντοχές του χρώματος σε διάφορες κατεργασίες. β) Ανάλογα με το χημικό τους τύπο, όταν είναι γνωστός (2^ο μέρος), με πληροφορίες για τη σύνθεση, χημικές ιδιότητες κ.α. γ) Στο 3^ο μέρος υπάρχει κατάλογος όλων των εμπορικών χρωμάτων.

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μονοαζωχρώματα και δισαζωχρώματα αντίδρασης.

1.3. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αζωχρώματα είναι ενώσεις που περιέχουν μια ή περισσότερες χρωμοφόρες αζωομάδες (-N=N-). Τα άτομα αζώτου συνδέονται με άτομα άνθρακα με sp²-υβριδισμό, που μπορεί να ανήκουν σε βενζολικό, ναφθαλινικό ή ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο. Με βάση τις αζωομάδες που κατέχουν, μπορούν να καταταγούν σε μονο-, δισ-, τρις- και πολυαζωχρώματα.

Τα αζωχρώματα (azodyes) είναι η πιο συνηθισμένη και πιο ευρέως διαδεδομένη ομάδα συνθετικών χρωμάτων. Η σύνθεσή τους είναι σχετικά απλή και φθηνή. Αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών χρωμάτων. Η διαζω ομάδα

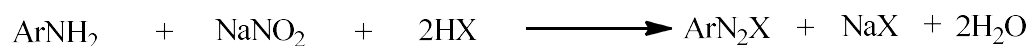
θεωρείται το πιο ασταθές τμήμα ενός αζωχρώματος. Υφίσταται πολύ εύκολα θερμική, ενζυμική και φωτοχημική κατάλυση. Η αναγωγική διάσπασή της οδηγεί στην απελευθέρωση των αμινών, από τις οποίες προέρχεται το αζώχρωμα [28].

1.3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ

Η σημαντικότερη μέθοδος παρασκευής των αζωχρωμάτων περιλαμβάνει δύο στάδια:

1.3.1.1 Διαζώτωση [29-31]

Η αντίδραση της διαζώτωσης είναι η αντίδραση αρωματικής ή ετεροαρωματικής πρωτοταγούς αμίνης με νιτρώδες οξύ σε όξινο μέσο με σχηματισμό διαζωνιακού άλατος. Επειδή τα περισσότερα διαζωνιακά άλατα είναι ασταθή, παρασκευάζονται σε χαμηλή θερμοκρασία 0-5 °C. Η διαζώτωση γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου: X=Cl, Br, HSO₄, NO₃ κ.λ.π.

Το οξύ πρέπει να είναι σε περίσσεια και συνήθως η μοριακή αναλογία είναι 2.5:1 σε σχέση με την αμίνη. Το ένα ισοδύναμο οξέος καταναλώνεται για το σχηματισμό άλατος της αμίνης και κατόπιν διαζωνιακού άλατος, ένα δεύτερο για αντίδραση με το νιτρώδες νάτριο για το σχηματισμό του νιτρώδους οξέους και το υπόλοιπο μισό ισοδύναμο για να είναι το διάλυμα ισχυρά όξινο, ώστε να παρεμποδίζεται η σύζευξη του διαζωνιακού άλατος, που σχηματίζεται με αναλλοίωτη αμίνη.

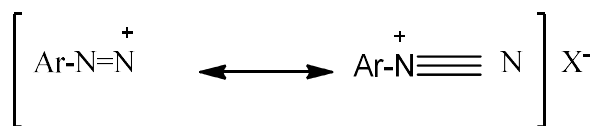
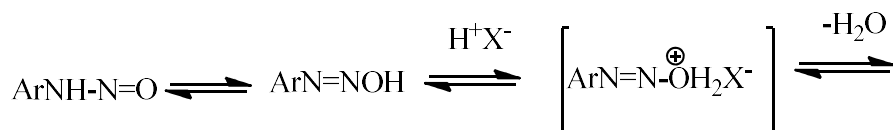
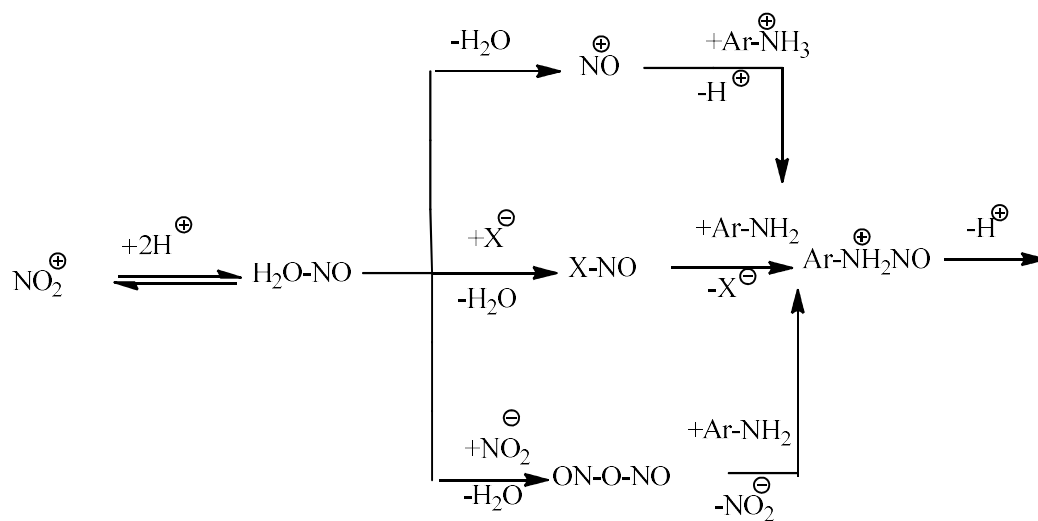


Η διευκρίνιση της αντίδρασης διαζώτωσης έγινε από τους Hughes, Ingold και Ridd.

Το κύριο στάδιο της διαζώτωσης είναι η νιτρώδωση της αμινοομάδας.

Στις δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες η αντίδραση σταματά με το σχηματισμό N-νιτρωδαμινών RR'N-NO. Οι N-νιτρωδαμίνες δευτεροταγών αμινών είναι σταθερές, έχουν κίτρινο χρώμα και επειδή είναι αδιάλυτες στο νερό, συγκεντρώνονται στο πυθμένα του δοχείου αντίδρασης.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης διαζώτωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



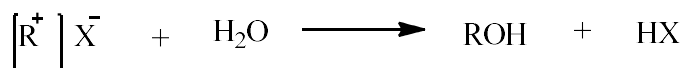
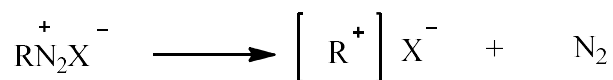
Το μέσο νιτρώδωσης διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες:

α) Σε πολύ όξινες συνθήκες, π.χ. με πυκνό θειικό οξύ, το νιτρώδες οξύ πρωτονιώνεται και σχηματίζεται $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}$, που με αποβολή νερού δίνει το νιτρωδοκατιόν NO^{\oplus} .

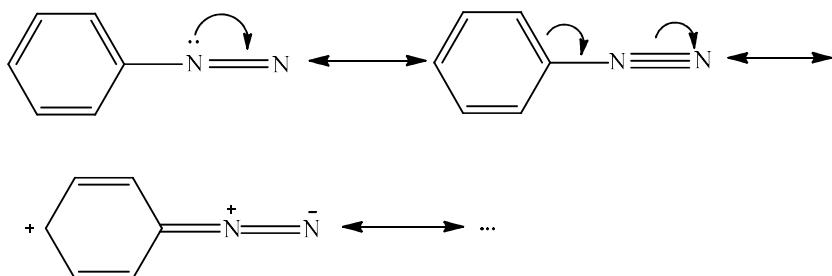
β) Σε ασθενείς όξινες συνθήκες, σχηματίζεται $\text{X}-\text{NO}$, όπου το X -είναι πυρηνόφιλη ομάδα (Cl), π.χ. σε αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος το μέσο νιτρώδωσης είναι το νιτροζυλοχλωρίδιο NOCl .

γ) Σε πολύ ασθενώς όξινες συνθήκες σχηματίζεται το τριοξείδιο του αζώτου $\text{ON}-\text{O}-\text{NO}$ (ανυδρίτης του νιτρώδους οξέος).

Τα διαζωνιακά άλατα που προέρχονται από αρωματικές αμίνες είναι αρκετά σταθερά, ενώ όταν προέρχονται από αλειφατικές αμίνες είναι πολύ ασταθή και αμέσως αποβάλλουν άζωτο και μετασχηματίζονται στα επίσης ασταθή καρβωνίοντα, που αντιδρούν με το νερό και δίνουν αλκοόλες:



Η μεγαλύτερη σταθερότητα των διαζωνιακών αλάτων των αρωματικών αμινών σε σχέση με αυτήν των αλειφατικών (διασπώνται αμέσως) οφείλεται στη δυνατότητα δομών συντονισμού με μετατόπιση του θετικού φορτίου στο π-ηλεκτρονικό σύστημα του αρωματικού πυρήνα:



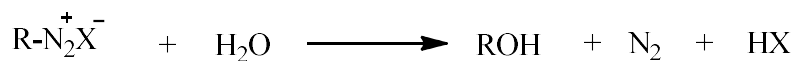
1.3.1.2 Αζωσύζευξη

Αζωσύζευξη [32-36] είναι η αντίδραση των αρωματικών διαζωνιακών αλάτων με πυρηνόφιλες ενώσεις (συζεύκτες), όπως αρωματικές αμίνες, ναφθυλαμίνες, φαινόλες, ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίζεται η αζωμάδα. Η μέθοδος αυτή είναι η σημαντικότερη εμπορικά μέθοδος παρασκευής των αζωχρωμάτων.



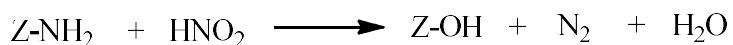
Κατά τη διάρκεια της σύζευξης σχηματίζεται οξύ. Το pH του διαλύματος της αντίδρασης ρυθμίζεται με την προσθήκη αλκαλικού διαλύματος, π.χ. υδροξειδίου του νατρίου, ανθρακικού νατρίου, αμμωνίας κ.λ.π. Γενικά η ταχύτητα σύζευξης αυξάνεται με την αύξηση του pH και σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον δεν γίνεται σύζευξη. Το pH επηρεάζει την ταχύτητα σύζευξης και πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε η ισορροπία να είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του διαζωϊόντος και του φαινολικού ή ενολικού ιόντος ή της αμίνης.

Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί την ταχύτητα σύζευξης, γιατί προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στην ταχύτητα διάσπασης του διαζωνιακού άλατος σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σύζευξη γίνεται με βραδεία προσθήκη του διαλύματος του διαζωνιακού άλατος στο διάλυμα της προς σύζευξης ένωσης με σύγχρονη ανάδευση και ψύξη.

Το διάλυμα του διαζωνιακού άλατος για την σύζευξη αμινών πρέπει να είναι ελεύθερο νιτρώδους οξέος, γιατί μπορεί να αντιδράσει με δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αμίνες σχηματίζοντας νιτρωδοενώσεις κατά τη διάρκεια της σύζευξης. Στην περίπτωση σύζευξης με πρωτοταγείς αμίνες μπορεί να προκαλέσει διαζώτωση της αμίνης με αποτέλεσμα το σχηματισμό παραπροϊόντων. Η απαλλαγή από το νιτρώδες οξύ γίνεται με προσθήκη ουρίας ή σουλφαμικού οξέος:

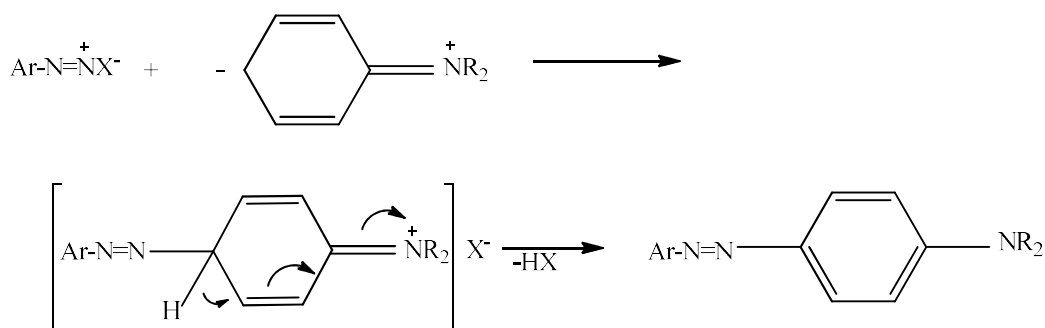


Ουρία: $Z=H_2N-CO$

Σουλφαμικό οξύ: $Z=HO_3S$

Η αντίδραση της σύζευξης γίνεται με το μηχανισμό της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται ο μηχανισμός για την αζωσύζευξη αμίνης:



Η σύζευξη γίνεται με κατευθείαν προσβολή της πυρηνόφιλης θέσης του πυρήνα της αμίνης από το ηλεκτρονιόφιλο διαζωνιακό κατιόν. Ακολουθεί απόσπαση ενός πρωτονίου από το ενδιάμεσο ενεργοποιημένο σύμπλοκο με ταυτόχρονο σχηματισμό της αζωένωσης.

Η ταχύτητα σύζευξης εξαρτάται άμεσα από το pH. Έτσι η σύζευξη με αρωματικές αμίνες γίνεται σε pH=4-9, με ενόλες σε pH=7-9 και με φαινόλες σε pH=9.

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

1.3.2 ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

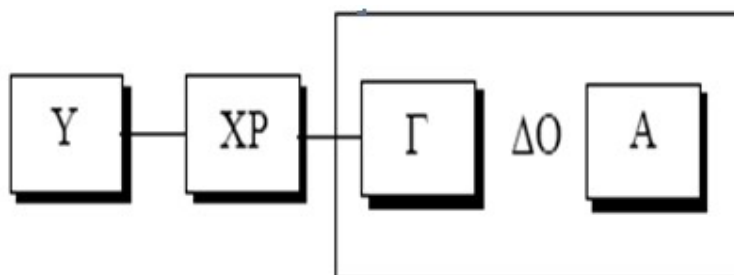
Τα χρώματα αντίδρασης συντέθηκαν και κυκλοφόρησαν στο εμπόριο για πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του '50 και από τότε έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι χρωμοφόρων και δραστικών ομάδων. Η σύνθεσή τους αποτελεί σημαντικό επίτευγμα στο τομέα των συνθετικών χρωμάτων.

Χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία υφασμάτων εξαιτίας της ευκολίας εφαρμογής τους, του υψηλού επιπέδου αντοχής στις υγρές κατεργασίες, του μεγάλου εύρους αποχρώσεων και της φωτεινότητάς τους. Εκτός από το βαμβάκι χρησιμοποιούνται και για τη βαφή ζωϊκών (μαλλί, μετάξι) και πολυαμιδικών ινών.

Τα χρώματα αντίδρασης είναι γενικά έγχρωμες ενώσεις, που προσροφούνται αρχικά πάνω στην κυτταρίνη από το λουτρό βαφής και στη συνέχεια αντιδρούν σε αλκαλικό περιβάλλον, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς με τις δραστικές ομάδες της ίνας και έτσι συγκρατούνται σε αυτήν. Ο ομοιοπολικός δεσμός που προκύπτει από την αντίδραση ανάμεσα στην ίνα και το χρώμα, είναι πολύ πιο ισχυρός από τις δυνάμεις συγκράτησης των απευθείας βαφόντων υφασμάτων.

Από χημικής δομής ανάλογα με τον τύπο της χρωμοφόρου ομάδας που περιέχουν, μπορούν να καταταγούν σε διάφορες τάξεις χρωμάτων, όπως αζωχρώματα, ανθρακινονικά, δι-, τρι- αρυλομεθανικά κ. ά

Τα δομικά χαρακτηριστικά ενός χρώματος αντίδρασης δίνονται σχηματικά παρακάτω:



ΔΟ=Δραστική ομάδα

Υ=Υδατοδιαλυτή ομάδα

Γ=ομάδα γέφυρα

Χρ=Χρωμοφόρα ομάδα

Α=Αποχωρούσα ομάδα

Τα χρώματα αντίδρασης μπορεί να περιέχουν στο μόριό τους μια, δύο ή περισσότερες δραστικές ομάδες, όμοιες ή διαφορετικές μεταξύ τους. Οι δύο πρώτες κατηγορίες είναι οι πιο σημαντικές. Η **δραστική ομάδα** του χρώματος είναι αυτή που αντιδρά με τις δραστικές ομάδες της ίνας για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Δραστικές ομάδες των ινών είναι: οι υδροξυομάδες στην κυτταρίνη, αμινο-, καρβοξυ-, υδροξυ-, και θειολικές ομάδες στο μαλλί και οι τελικές αμινο- και καρβοξυ- ομάδες στα πολυαμίδια. Όλες αυτές οι ομάδες έχουν πυρηνόφιλο χαρακτήρα και αντιδρούν με ένα ηλεκτρονιόφιλο κέντρο της δραστικής ομάδας του χρώματος.

Ανάλογα με το μηχανισμό που αντιδρούν με την ίνα οι δραστικές ομάδες ταξινομούνται σε:

1. Ομάδες που αντιδρούν με το μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N^2 . Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρώματα που περιέχουν στο μόριό τους αλογόνα, κυρίως χλώριο ή φθόριο, σπανιότερα βρώμιο.
2. Ομάδες που αντιδρούν με το μηχανισμό της πυρηνόφιλης προσθήκης, με ανόρθωση διπλού δεσμού π.χ. θειϊκοί εστέρες των β-υδροξυαιθυλοσουλφονών, ακρυλαμιδοομάδες, θειϊκοί εστέρες των β-υδροξυσουλφαμιδίων κ.α.
3. Ομάδες που αντιδρούν σε περισσότερα του ενός στάδια (διβρωμοπροπιονυλαμιδο-ομάδες)
4. Ομάδες που αντιδρούν με την ίνα σε όξινο περιβάλλον μέσω σχηματισμού αιθέρα (N-μεθυλοομάδες)
5. Θειοσουλφονικές ομάδες (-S-SO₃H)

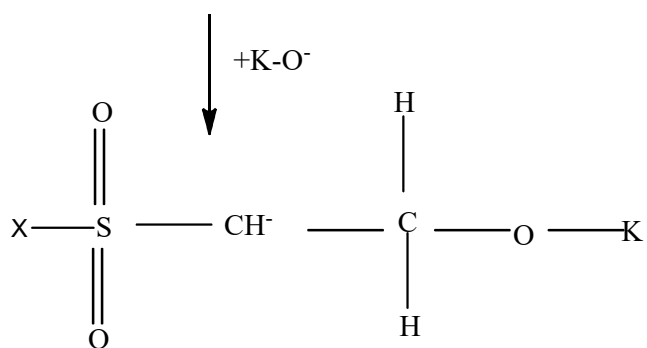
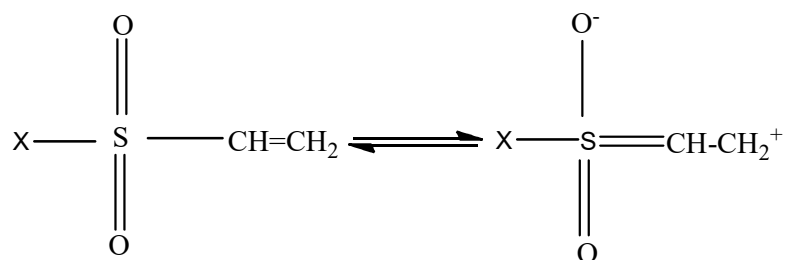
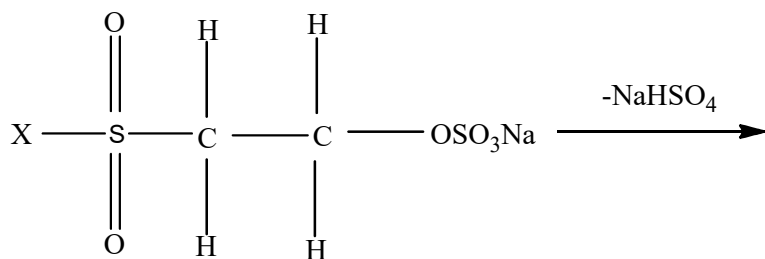
Η **ομάδα-γέφυρα** μεταξύ της δραστικής ομάδας και του χρωμοφόρου τμήματος επηρεάζει κυρίως: i) τη δραστικότητα της δραστικής ομάδας, ii) το βαθμό συγκράτησης του χρώματος (εκλεκτικότητα) και iii) τη σταθερότητα των χρωματισμών, αφού οι δεσμοί μεταξύ δραστικής ομάδας και χρωμοφόρου τμήματος του μορίου μπορούν να διασπαστούν.

Σημαντικό τμήμα του μορίου ενός χρώματος αντίδρασης είναι η ομάδα που καθιστά το μόριο υδατοδιαλυτό. Ομάδες που καθιστούν το μόριο υδατοδιαλυτό, είναι απαραίτητες στα χρώματα που βάφουν κυτταρινικές και πρωτεϊνικές ίνες και είναι συνήθως 1-4 σουλφοομάδες. Αντίθετα στα χρώματα αντίδρασης για τη βαφή πολυαμιδικών ινών η απαιτούμενη υδατοδιαλυτότητα του μορίου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μόνο της δραστικής ομάδας.

Το χρωμοφόρο τμήμα του μορίου μπορεί να ανήκει, από χημική άποψη, σε οποιαδήποτε από τις κατηγορίες που αναφέρθηκαν, αρκεί να διαθέτει την απαραίτητη συγγένεια προς το υπόστρωμα που πρόκειται να βαφεί.

Το κυριότερο πρόβλημα στη βαφή με τα χρώματα αντίδρασης είναι ότι την αντίδραση του χρώματος με την ίνα και το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού (αντίδραση συγκράτησης-φιξαρίσματος του χρώματος) ανταγωνίζεται μια παράλληλη αντίδραση υδρόλυσης του χρώματος (αντίδραση του ηλεκτρονιόφιλου τμήματος του χρώματος με το νερό). Το υδρολυμένο χρώμα δε μπορεί πλέον να σχηματίσει δεσμό με την ίνα. Επομένως την καλή συγκράτηση του χρώματος πάνω στην ίνα επηρεάζει η σχέση των δύο παραπάνω αντιδράσεων. Η σταθερότητα στις υγρές κατεργασίες των βαμμένων ινών με χρώματα αντίδρασης εξαρτάται από τη σταθερότητα του δεσμού ίνας-χρώματος. Για να μπορεί μια ένωση να χρησιμοποιηθεί ως χρώμα αντίδρασης πρέπει η ταχύτητα υδρόλυσης των δεσμών ίνας-χρώματος να είναι αμελητέα σε σχέση με τη ταχύτητα συγκράτησης του χρώματος[37].

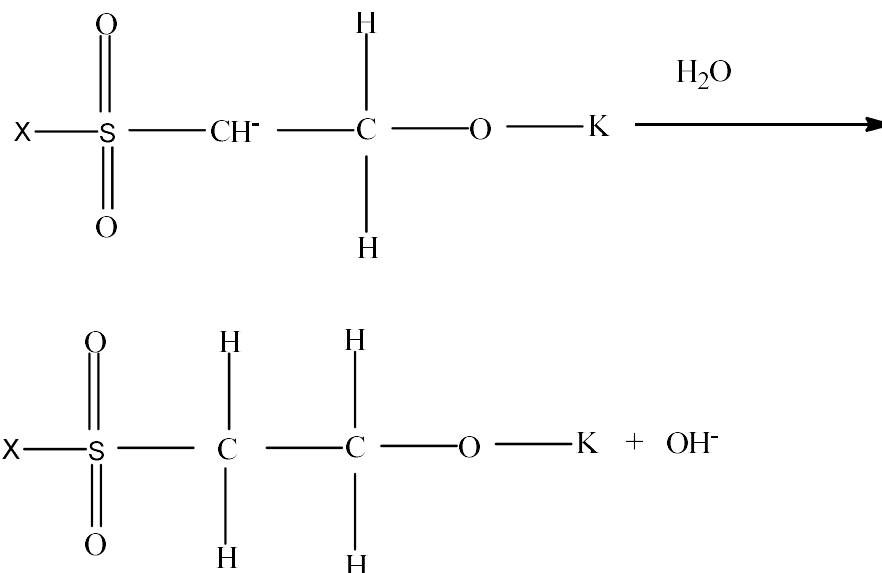
Στην περίπτωση του χρώματος που παρασκευάστηκε στη παρούσα διατριβή η δραστική ομάδα του χρώματος (βινυλοσουλφονική ομάδα) αντιδρά με το υπόστρωμα με το μηχανισμό της πυρηνόφιλης προσθήκης. Ενδεικτικά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεργασία της βαφής, όταν το υπόστρωμα είναι κυτταρινικής προέλευσης, όπως το βαμβάκι είναι οι εξής:



Το χρώμα αποβάλλει τη σουλφονική ομάδα και σχηματίζεται το βινυλοσουλφονικό χρώμα.

Λόγω της ισχυρής έλξης που ασκεί στα ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού η C=C η σουλφοομάδα, το β-άτομο άνθρακα αποτελεί ηλεκτρονιόφιλο κέντρο το οποίο προσβάλλεται από το κυτταρινικό ανιόν με μια αντίδραση συζυγούς προσθήκης και οδηγεί στον σχηματισμό ενδιάμεσου

Δεύτερο στάδιο



Το α-άτομο άνθρακα του ενδιάμεσου στο δεύτερο στάδιο αποσπά ένα πρωτόνιο είτε από τον διαλύτη, είτε από το μόριο της κυτταρίνης, οπότε σχηματίζεται το τελικό προϊόν της πυρηνόφιλης προσθήκης [38].

1.3.2.1. Ιδιότητες των χρωμάτων αντίδρασης

Πλεονεκτήματα

- 1) Κατά τη διάρκεια της βαφής οι δραστικές ομάδες των χρωμάτων σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με την ίνα.
- 2) Τα χρώματα αντίδρασης είναι υδατοδιαλυτά γιατί περιέχουν σουλφομάδες.
- 3) Έχουν καλές αντοχές στο φως και στις υγρές κατεργασίες καθώς και στον ιδρώτα.
- 4) Η μέθοδος βαφής με χρώματα αντίδρασης είναι εύκολη. Απαιτείται σχετικά λίγος χρόνος και χαμηλή θερμοκρασία για τη βαφή.

Μειονεκτήματα

- 1) Τα χρώματα αντίδρασης έχουν την τάση να υδρολύονται

- 2) Απαιτείται μεγάλη ποσότητα άλατος στη βαφή των κυτταρινικών ινών, που ανέρχεται από 50 έως 100 γραμμ./ανά λίτρο του λουτρού βαφής.
- 3) Ο περιορισμένος χρόνος ζωής που έχουν τα υδατικά διαλύματά τους με αλκάλια [39].

1.3.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται, σε πάρα πολλές δραστηριότητες του σύγχρονου ανθρώπου, όπως π.χ. στη βαφή των ινών για υφάσματα γενικά (ενδύματα, κουρτίνες, κουβέρτες, χαλιά, καλύμματα επίπλων, αυτοκινήτων κλπ.), στη βαφή σκληρών υποστρωμάτων (χάρτινα είδη, τοίχους, ενδύματα, πατώματα, έπιπλα, παιχνίδια, αυτοκίνητα κ.ά.), καθώς επίσης στη κοσμητική, τη φαρμακευτική, στις μελάνες εκτύπωσης καθώς και στα τρόφιμα [40]. Υπολογίζεται ότι πάνω από 10.000 τόνοι χρωμάτων παράγονται το χρόνο [41].

Η τοξικότητα των χρωμάτων έχει μεγάλη σημασία είτε για τους εργαζόμενους των βιομηχανιών παρασκευής τους, είτε για τους εργάτες βαφής των διαφόρων καταναλωτικών ειδών, είτε για τους καταναλωτές, είτε τέλος για τους ζωντανούς οργανισμούς των υγρών αποδεκτών που χρησιμοποιούνται ως τροφή των ανθρώπων (ψάρια, μαλάκια) ή απλώς αποτελούν κρίκους της οικολογικής αλυσίδας.

Τα αζωχρώματα όμως εκτός από την απευθείας διάθεσή τους από τις μονάδες παραγωγής μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον από τη χρήση τους σε δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες, όπως η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, τροφίμων και φαρμάκων, αλλά και κατά τη παραγωγή μελανών και βερνικιών.

Επίσης, διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων (υφάσματα, βαφές, βερνίκια) σε βιομηχανίες ή νοικοκυριά, αλλά και κατά την επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους. Εξαιτίας της υψηλής τους διαλυτότητας στο νερό μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από ρέματα ή ποτάμια. Σημαντικές ποσότητες αζωχρωμάτων εισάγονται στο περιβάλλον από τις χωματερές, όπου καταλήγουν τα συγκεκριμένα υλικά μετά το τέλος της χρήσης τους.

Η λίπανση της αγροτικής γης με ιλύ που περιέχει αζωχρώματα οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού. Τουλάχιστον 15% των αζωχρωμάτων απελευθερώνονται σαν ρυπαντές στο περιβάλλον.

Ειδικότερα, η υφαντουργία περιλαμβάνει αρκετές διαδικασίες όπως την λεύκανση, το ξέπλυμα, το τρίψιμο, την επεξεργασία των ινών και τη βαφή που δημιουργούν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Αυτές οι εκροές περιέχουν ουσίες με σχετικά χαμηλές τιμές του BOD και υψηλές τιμές COD. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιομηχανία των υφασμάτων κατευθύνονται περίπου τα 2/3 της αγοράς χρωμάτων. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (1.2)[42]:

Πίνακας 1.2: Οι τομείς της βιομηχανίας καθώς και τα στάδια παραγωγής τους που παράγουν το μεγαλύτερο ποσοστό (% απώλειες) βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον.

Τομείς βιομηχανίας	Παραγωγή(tn)	Απώλειες(%)		Συνολική απώλεια στο περιβάλλον (tn)
		Παραγωγή	Επεξεργασία	
Υφαντουργικά προϊόντα	360000	2	10	43000
Χαρτί/δέρμα	90000	2	6	7000
Σύνθεση χρωστικών	150000	1	1-2	4000
Λοιπά	40000	2	10	5000

Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα των «χρωματισμένων» αποβλήτων είναι η απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών από το νερό. Η συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας στο νερό πρέπει να είναι κάτω από 1ppm, πολύ χαμηλότερα από οποιαδήποτε άλλο παραπροϊόν στα υδατικά απόβλητα.

Ακόμη και αυτή η συγκέντρωση της χρωστικής μπορεί να προκαλέσει ένα ελαφρό χρωματισμό στο νερό.

Με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές επιπτώσεις που προκύπτουν από την παραγωγή και τις εφαρμογές των χρωστικών, ιδρύθηκε το 1974 ένας διεθνής οργανισμός, ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dystuff Manufacturing Industry). Η ETAD ελέγχει από οικολογική και τοξικολογική πλευρά την παραγωγή των συνθετικών χρωμάτων των βιομηχανιών. Σήμερα η ETAD

συνεργάζεται με 41 βιομηχανίες παγκοσμίως, που αποτελούν και μέλη του οργανισμού σε 15 διαφορετικές χώρες .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ερευνητικών μελετών [43,44] τα αζωχρώματα είναι υπεύθυνα για διάφορες μορφές καρκινογένεσης ως αποτέλεσμα της τοξικότητάς τους. Οι υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθαλινικοί δακτύλιοι που πιθανόν προκύπτουν ως ενδιάμεσα παραπροϊόντα (κυρίως αρωματικές αμίνες) από τη διάσπαση των αρχικών μορίων αζωχρωμάτων, έχουν εντοπιστεί και έχουν καταταγεί στα καρκινογόνα υλικά [45].

Η ύπαρξη των χρωστικών στα υγρά απόβλητα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τους εξής λόγους [46, 47,48]:

- Προκαλεί ευτροφισμό στους υδάτινους αποδέκτες. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται από τις συγκεντρώσεις των αλάτων, που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της βαφής. Άλατα όπως τα φωσφορικά, τα χλωριούχα και τα ανθρακικά διαταράσσουν τη τροφική αλυσίδα, διότι επιτρέπουν την εξέλιξη των αυτότροφων οργανισμών, όπως τα άλγη και τα κυανοφύκη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη άλλων οργανισμών. Ως γενικό αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση νεκρών οργανισμών στο βυθό, μείωση του απαραίτητου οξυγόνου και μακροπρόθεσμα δυσοσμία, θολότητα αλλά και μεγάλης ποσότητας λάσπη.
- υποβαθμίζει αισθητά τον αποδέκτη, καθώς τα χρώματα από τη φύση τους είναι ορατά σε υψηλό βαθμό. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και απορρίψεις χρωστικών σε μικρές ποσότητες (κάτω από 1mg/L) μπορούν να προκαλέσουν ασυνήθιστο χρωματισμό των επιφανειακών νερών
- επηρεάζει τη διερχόμενη ακτινοβολία και επομένως εμποδίζει τη φωτοσύνθεση σε ένα φυσικό αποδέκτη με αποτέλεσμα να διαταραχθεί η τροφική αλυσίδα
- σε υψηλές συγκεντρώσεις οι χρωστικές μπορούν να προκαλέσουν έντονες και μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς.

Ειδικά το Reactive Black 5 που παρασκευάστηκε στη παρούσα διατριβή έχει μελετηθεί για πρόκληση παρενεργειών στην υγεία των πειραματόζωων και έχει βρεθεί αρνητικό. Το LD₅₀ που παρέχει τον δείκτη τοξικότητας έχει βρεθεί μεγαλύτερο από τα 14000 mg/Kg και η συγκεκριμένη βαφή δεν προκαλούσε

ερεθισμό στο δέρμα ή τα μάτια. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί μερικές περιπτώσεις αλλεργικών αντιδράσεων. Έχει μικρή πιθανότητα να επιδράσει τοξικά σε υδρόβιους οργανισμούς. Υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες για τη τοξικότητα των υδρολυμένων χρωμάτων αντίδρασης, αλλά η έλλειψη της ικανότητάς τους να αντιδρούν με διάφορες ομάδες ζωτικών οργανικών υλικών, όπως οι πρωτεΐνες και το DNA, μειώνει την πιθανότητα του κινδύνου σημαντικά.

1.3.4 ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ-ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το θέμα της προστασίας του περιβάλλοντος έγινε επιτακτική ανάγκη τα τελευταία χρόνια λόγω της ανθρώπινης παρέμβασης στη ροή της φύσης, η οποία τελικά υποβάθμισε τη ποιότητα του οικοσυστήματος.

Οι κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες έχουν μεγάλη ευθύνη για την απόθεση συνθετικών χρωστικών στη φύση, οι οποίες επιβαρύνουν από περιβαλλοντικής άποψης εξαιτίας του μεγάλου όγκου τους. Εκτός αυτού όμως μεγάλο ρόλο παίζει επίσης η δύσκολη επεξεργασία των αποβλήτων λόγω της ύπαρξης τοξικών ουσιών. Οι εκροές διαφέρουν στη σύνθεση. Γενικά χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σε χρώμα, COD, BOD, TOC και διαλυμένα στερεά.

Από τα παραπάνω καθίσταται λοιπόν απαραίτητη η χρήση μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών από το νερό. Ήδη έχουν αναπτυχθεί, οι επονομαζόμενες συμβατικές μέθοδοι (conventional methods) απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από το νερό, όπως οι βιολογικές [49-51]. Οι βιολογικές μέθοδοι διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές προτιμούνται, καθώς είναι περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και δεν απαιτούν την προσθήκη χημικών. Οι περισσότερες μελέτες όμως βιολογικής διάσπασης δίνουν αρνητικά αποτελέσματα, καθώς τα χρώματα είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να αντιστέκονται σε τέτοιου είδους διάσπαση. Για παράδειγμα, ανάμεσα σε περισσότερα από 100 αζωχρώματα που έχουν δοκιμαστεί, μόνον λίγα διασπάστηκαν αερόβια. Ο βαθμός σταθερότητας των αζωχρωμάτων κάτω από αερόβιες συνθήκες είναι ανάλογος της πολυπλοκότητας της δομής του μορίου. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες όμως πολλά βακτήρια διασπούν την διαζωομάδα στο μόριο του χρώματος και παράγουν άχρωμες αρωματικές αμίνες. Αυτές οι αμίνες είναι σταθερές σε περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση και μπορούν να είναι τοξικές και μεταλλακτικές στον έμβιο πληθυσμό.

Οι χημικές μέθοδοι όπως η οξειδωση και η χλωρίωση είναι περισσότερο αποτελεσματικές [52-55]. Η χρήση όμως του χλωρίου ή και του υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl), ως οξειδωτικού και απολυμαντικού παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγαλύτερο κίνδυνο (καρκινογόνα, μεταλλαξιγόνα) σε σχέση με τους πρωτογενείς ρύπους. Επιπλέον, μειονέκτημα της χρήσης του χλωρίου αποτελεί και η αύξηση της αλατότητας των υδάτων που προκαλείται από την απελευθέρωση Cl⁻.

Η κροκίδωση-καθίζηση [56,57] και η προσρόφηση σε διάφορα προσροφητικά μέσα [57-61] μέσα είναι οι φυσικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνά.

Οι μέθοδοι αυτές έχουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος και, αν και απομακρύνουν ικανοποιητικά το χρώμα, προκαλούν μεγάλη παραγωγή λάσπης και προβλήματα διάθεσής της. Συνεπώς δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά ένα μεγάλο μέρος απλώς μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δυτερογενούς ρύπανσης. Για παράδειγμα μια μελέτη που έγινε πάνω σε πραγματικό απόβλητο υφαντουργίας, χρησιμοποιώντας θειικό αργίλιο για θρόμβωση, έδειξε ότι η απομάκρυνση χρώματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 50%.

Στις μέρες μας οι μέθοδοι με μεμβράνες είναι ευρέως διαδεδομένες ως μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων [62-66].

Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας μεμβράνης από τεχνικής και οικονομικής απόψεως είναι πολύ σημαντική.

Για υψηλή συγκράτηση χρώματος, η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) και η νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF) έχουν προταθεί για την επεξεργασία των χρωματισμένων υδατικών διαλυμάτων από τη κλωστοϋφαντουργία [66-69]. Στις διαδικασίες αυτές όμως απαιτείται υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Ο συνδυασμός NF/RO παρουσιάζει μειονεκτήματα που σχετίζονται με την έμφραξη (fouling) της μεμβράνης, που προκαλείται από την απόθεση κολλοειδών, τη συσσωμάτωση των ανόργανων και την αύξηση των βιολογικών.

Για να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα χρησιμοποιούνται πολύπλοκες διεργασίες προεπεξεργασίας (pretreatment) [70-72].

Η υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF) εμφανίζεται περισσότερο ελκυστική για την επεξεργασία των αποβλήτων, επειδή δίνει υψηλές ροές σε σχετικά χαμηλές πιέσεις.

Η απευθείας απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με υπερδιήθηση (UF) των

διαλυμάτων δεν είναι εφικτή. Ένας τέτοιος διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας διαλύματα τασενεργών. Η Ενισχυμένη Υπερδιήθηση μέσω Μικυλίων (EYMM) (MEUF) είναι μια από τις μεθόδους μεμβρανών, για να απομακρυνθούν ίχνη οργανικών ρύπων από υδατικά ρεύματα [73-76].

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι τασενεργών ουσιών (ιοντικών, μη ιοντικών κλπ), τα μόρια των οποίων έχουν μικρό μοριακό βάρος και μέγεθος συγκρινόμενα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης υπερδιήθησης. Η EYMM ορίζεται ως μια τεχνική η οποία μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικυλίων χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικυλίων.

Σε αυτήν την διεργασία η επιφανειοδραστική ουσία προστίθεται στο υδατικό ρεύμα, που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν για περιβαλλοντικούς λόγους ή να ανακτηθούν και οι οποίες είναι πολύ μικρού μεγέθους ώστε να συγκρατούνται από τις επιφάνειες υπερδιήθησης.

Η επιφανειοδραστική ένωση σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίου (CMC) δημιουργεί συσσωματώματα (μικύλια), στα οποία οι αναφερθείσες διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται ή διαλύονται.

Το προκύπτον ρεύμα διέρχεται από τη μεμβράνη με πόρους μικρότερους από το μέγεθος των μικυλίων. Η μεμβράνη συγκρατεί τα μικύλια που περιέχουν τις διαλυμένες ουσίες ή ρυπαντές.

Οι φυσικές και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στον Πίνακα 1.3

Πίνακας 1.3: Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<u>Φυσικές μέθοδοι</u>		
Ενεργός άνθρακας	Καλή απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας χρωμάτων	Πολύ ακριβή Δύσκολη αναγέννηση του άνθρακα
Μεμβράνες	Απομάκρυνση όλων των τύπων των χρωμάτων	Πολύ ακριβή και πιθανότητα φραξίματος Προβλήματα διάθεσης Δύσκολος καθαρισμός
Κροκίδωση-καθίζηση	Οικονομικά εφικτή Απομάκρυνση των απευθείας χρωμάτων	Φτωχή απομάκρυνση των όξινων χρωμάτων Μεγάλη παραγωγή έγχρωμης λάσπης
<u>Βιολογικές μέθοδοι</u>		
Αερόβια αποδόμηση	Οικονομικά εφικτή	Πολύ μικρή διάσπαση χρώματος Μεγάλος χρόνος εγκλιματισμού Μεγάλος όγκος λάσπης
Αναερόβια αποδόμηση	Καλή απομάκρυνση χρώματος Μικρός όγκος λάσπης	Παραγωγή αρωματικών αμινών (καρκινογόνες μεταλλακτικές)

Όπως φαίνεται από το πίνακα για κάθε μια από τις φυσικές και βιολογικές μεθόδους υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση τους, που αφορούν είτε την εφαρμογή τους, είτε την απόδοσή τους, είτε το κόστος τους.

1.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

1.4.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Μια μεμβράνη αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση ορισμένων συστατικών της τροφοδοσίας, ενώ κατακρατεί άλλα συστατικά της [77]. Το φράγμα αυτό είναι συνήθως ένα λεπτό υλικό από πολυμερές, αλλά μπορεί να είναι και από μεταλλικό ή κεραμικό υλικό [78]. Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα (**permeate**), ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα (**concentrate**). Στη πράξη, οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες σε ένα κλειστό δοχείο και σχηματίζουν τη λεγόμενη μονάδα (module).

Στη συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών με μεμβράνες ο διαχωρισμός του διηθήματος από το συμπύκνωμα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης, που αναπτύσσεται μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος στην είσοδο της μεμβράνης, και του διηθήματος στην έξοδο. Η διαφορά αυτή πίεσης διαμέσου της μεμβράνης είναι αυτή, που δίνει την ώθηση (driving force), ώστε να υπάρξει ροή διαμέσου της μεμβράνης [79].

Οι διεργασίες των μεμβρανών διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες με βάση το μέγεθος των πόρων τους, οι οποίες ξεκινώντας από αυτή με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων είναι οι εξής: Μικροδιήθηση (Microfiltration-MF), Υπερδιήθηση (Ultrafiltration-UF), Νανοδιήθηση (Nanofiltration-NF) και Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis-RO).

Ενδεικτικές τιμές για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κάθε διεργασίας μεμβρανών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετάται η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης, για καθαρισμό και συμπύκνωση χρωμάτων με σκοπό τη βελτίωση των βαφικών τους ιδιοτήτων. Τα χρώματα παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο. Στη συνέχεια έγινε η επεξεργασία τους με συσκευή υπερδιήθησης και μελετήθηκαν οι βαφικές τους ιδιότητες.

Πίνακας 1.4:Βασικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών

Διεργασία Μεμβρανών	Τυπικές διαστάσεις σωματιδίων που απομακρύνονται μm	Πίεση Λειτουργίας KPa	Ροή διηθήματος L/m ² d
Μικροδιήθηση	0.08-2.0	7-100	405-1600
Υπερδιήθηση	0.005-0.2	70-700	405-815
Νανοδιήθηση	0.001-0.01	500-1000	200-815
Αντίστροφη Ωσμωση	0.0001-0.001	850-7000	320-490

Τα σωματίδια που διαχωρίζονται με τις παραπάνω διαδικασίες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (1.5).



Σχήμα 1.5: Διαχωρισμός σωματιδίων με τις διάφορες μεθόδους διαχωρισμού με μεμβράνες

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης μπορούν να κατασκευασθούν από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών υλικών βασιζόμενες είτε σε οργανικά υλικά (πολυμερικές μεμβράνες) είτε σε ανόργανα υλικά (κεραμικές μεμβράνες)

Οι πολυμερικές μεμβράνες διακρίνονται σε υδρόφοβες και υδρόφιλες. Στη παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε πολυμερική μεμβράνη από πολυαμίδιο.

1.4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Το 1845 ο Schoenbein παρασκεύασε την πρώτη συνθετική μεμβράνη από νιτρική κυτταρίνη. Από τότε διάφορα υλικά, από ανόργανες ουσίες μικρού μοριακού βάρους μέχρι οργανικά πολυμερή, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι: οι πυριτικές ενώσεις, το Al_2O_3 , το γυαλί, το παλλάδιο, τα παράγωγα της κυτταρίνης- όπως π.χ. η οξική κυτταρίνη (CA), η τριοξική κυτταρίνη (CTA), ή η νιτροκυτταρίνη – τα πολυαμίδια (PA), η πολυσουλφόνη (PSU), η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), το πολυαιθυλένιο (LDPE και HDPE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) , το πολυστυρόλιο (PS) , το τεχνητό καουτσούκ κ. ά.

Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με τη χρησιμοποίηση φυσικών ή χημικών μεθόδων και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d_p \leq 2 \text{ nm}$) ή πορώδεις μεμβράνες (λ.χ. έως και $d_p=200 \mu\text{m}$) [80].

1.4.2.1 Φυσικές Μέθοδοι

Κατά τη χρησιμοποίηση φυσικών μεθόδων η μεμβράνη παράγεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη μάζα πολυμερούς, χωρίς ασφαλώς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλου ακροφυσίου μέσα από το οποίο συμπιέζεται το αρχικό διάλυμα ή, κατά τη διέλαση, το τήγμα [80].

1.4.2.2 Χημικές Μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών υψηλής απόδοσης για διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης. Οι κυριότεροι τρόποι χημικής παρασκευής των μεμβρανών είναι:

- Η επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα και συνεχής πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης.
- Ο πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα.
- Η επίστρωση ορισμένων πρωτοπολυμερών πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και το κλείσιμο των δακτυλίων με χημική αντίδραση για τη δημιουργία των αντίστοιχων κυκλικών πολυμερών [80].

1.4.2.3 Επανεπεξεργασία των μεμβρανών

Οι ιδιότητες μιας μεμβράνης μπορούν – είτε αμέσως μετά την παρασκευή της είτε και μετά από παρατεταμένη χρήση- να βελτιωθούν με κατάλληλη επεξεργασία. Επιγραμματικά αναφέρονται, η θερμική επεξεργασία για το φιξάρισμα της μεμβράνης, η αποσυμπίεση της μεμβράνης ή η κατάλληλη μηχανική διάνοιξη των πόρων της, αλλά και η χημική επανεπεξεργασία της μεμβράνης, με σκοπό την εισαγωγή ενεργών ομάδων στο σώμα του πολυμερούς [80].

1.4.3 ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Ανάλογα με τη γεωμετρική τους κατασκευή οι μεμβράνες έχουν επίπεδη ή σωληνοειδή μορφή. Οι επίπεδες μεμβράνες είναι οι πιο απλές. Έχουν συνήθως πάχος από 0.01 έως 0.02. Θα πρέπει όμως πάντοτε οι μεμβράνες αυτές για ασφαλή χρήση, να φέρουν ένα πορώδες υπόστρωμα και μια επιπλέον κατάλληλη υποστήριξη.

Οι σωληνοειδείς μεμβράνες έχουν τυποποιημένες διαμέτρους π.χ. 2.54 cm (1in), 0.6 cm (1/4 in) ή ακόμα και 85 μm. Η ενεργός επιφάνεια στις περισσότερες των περιπτώσεων επιστρώνεται στο εσωτερικό τοίχωμα της σωληνοειδούς διάταξης. Στις διεργασίες υπερ- ή μικροδιήθησης χρησιμοποιούνται ευρύτατα σωληνοειδείς μεμβράνες με διαμέτρους της τάξεως του 1mm, οι οποίες χαρακτηρίζονται και ως τριχοειδείς μεμβράνες. Στη **σωληνοειδή διάταξη** η κάθε μεμβράνη κατασκευάζεται στο εξωτερικό ενός σωλήνα, ο οποίος αποτελεί τη μηχανική στήριξη της μεμβράνης. Μέχρι και 30 τέτοιες σωληνοειδείς μεμβράνες τοποθετούνται σε παράλληλη διάταξη στο εσωτερικό μιας ειδικής δεξαμενής που αντέχει τις πιέσεις που εφαρμόζονται. (pressure vessel)[78]. Το τροφοδοτούμενο ρεύμα αντλείται μέσα στους σωλήνες, ενώ

το διήθημα συλλέγεται από την εξωτερική πλευρά των σωλήνων, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα από την εσωτερική πλευρά προς την εξωτερική πλευρά των σωλήνων (inside-out filtration). Το συμπύκνωμα συνεχίζει να κινείται μέσα στους σωλήνες και συλλέγεται στο άλλο άκρο των σωλήνων.

Στην περίπτωση που έχουμε ακόμη μικρότερες διαμέτρους (π.χ. εξωτερική διάμετρο περίπου 40 έως 250 μm), οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται ειδικότερα και ως ινοειδείς μεμβράνες (μεμβράνες κοίλων ινών). Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να ανταπεξέλθουν ικανοποιητικά σε υψηλές πιέσεις (της τάξεως π.χ. των 50 και 100 bar) και χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για το λόγο αυτό στην αντίστροφη ώσμωση.

Η μονάδα με **κοίλες ίνες** αποτελείται από ένα τεμάχιο με εκατοντάδες κοίλες ίνες. Αυτές οι ίνες είναι τοποθετημένες μέσα σε ένα αγωγό. Το τροφοδοτούμενο ρεύμα και το διήθημα μπορούν να ρέουν είτε στο εσωτερικό είτε στο εξωτερικό των ινών, ανάλογα με το εάν η διήθηση πραγματοποιείται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό των ινών (outside-in filtration).

Στη πρώτη περίπτωση το τροφοδοτούμενο ρεύμα ρέει στο εσωτερικό και το διήθημα συλλέγεται εξωτερικά της ίνας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ισχύει το αντίστροφο.

Από κατασκευαστική και λειτουργική άποψη, οι μεμβράνες – τόσο οι επίπεδες όσο και οι σωληνοειδείς – ενσωματώνονται συνήθως σε κάποιο περίβλημα ή κέλυφος, δημιουργώντας κατά τον τρόπο αυτό διάφορες διατάξεις μεμβρανών. Στο σχ. 1.6 δίνονται δύο τέτοιες διατάξεις μεμβρανών, μια σωληνοειδής διάταξη και μια διάταξη ινοειδών μεμβρανών μέσα στο κέλυφος.





Σχήμα 1.6: Δύο χαρακτηριστικές διατάξεις μεμβρανών: α) Σωληνοειδής διάταξη, β) Διάταξη με ινοειδείς μεμβράνες μέσα σε κέλυφος.

Στην απλή σωληνωτή διάταξη, που χρησιμοποιείται κυρίως στην υπερ- ή μικροδιήθηση, αλλά και στην αντίστροφη ώσμωση, διακρίνουμε στο εσωτερικό τοίχωμα – και καθόλου στο μήκος του σωλήνα- τη μεμβράνη, που είναι τοποθετημένη (επιστρωμένη) σ' ένα πορώδες υπόστρωμα.

Για σωλήνες μικρής σχετικά διαμέτρου μπορούμε να ενσωματώσουμε πολλούς τέτοιους σωλήνες σ' ένα κέλυφος και να δημιουργήσουμε έναν εναλλάκτη μάζας τύπου αυλών μετά κελύφους. Τέτοιου είδους εναλλάκτες χρησιμοποιούνται κυρίως στην υπερ- ή μικροδιήθηση (τρυχοειδείς μεμβράνες μέσα σε κέλυφος). Οι διατάξεις με τρυχοειδείς μεμβράνες μέσα σε κέλυφος (το προς διήθηση διάλυμα ρέει συνήθως στο εσωτερικό των τρυχοειδών μεμβρανών) δεν αντέχουν σε μεγάλες πιέσεις [80].

1.4.4 ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Για την παρασκευή των μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερα από 130 υλικά ως πρώτες ύλες, λίγα όμως έχουν επιτύχει εμπορικά και λιγότερα έχουν εγκριθεί στους τομείς των φαρμάκων και των τροφίμων.

1.4.4.1 Οξικός εστέρας της κυτταρίνης

Η αρχική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη η οποία είναι ένα πολυμερές που αποτελείται από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων.

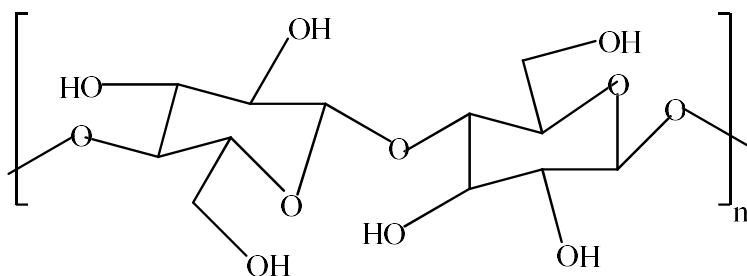
Η οξική κυτταρίνη παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ).

Τα πλεονεκτήματα της μεμβράνης είναι:

- Η υδροφιλικότητα, η οποία είναι σημαντική στην ελαχιστοποίηση του “στομώματος” (fouling)
- Οι υψηλές τιμές ροής για μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων
- Η εύκολη παρασκευή
- Το χαμηλό κόστος

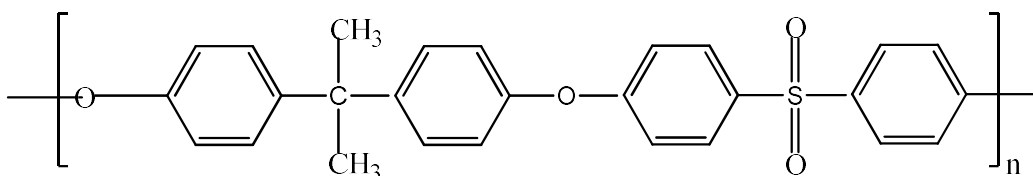
Στα μειονεκτήματα μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Το περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος (η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης είναι 30 °C).
- Το περιορισμένο εύρος pH (3-6)
- Η χαμηλή ανθεκτικότητα στο χλώριο
- Η υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα κατά τη χρήση [81,82]



1.4.4.2 Πολυσουλφόνες

Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών. Η ομάδα $-SO_2$ είναι αρκετά σταθερή και κάθε μόριο οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδεύσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Τέλος, οι ομάδες φαινυλοσουλφονών (phenyl sulfone) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα.



Οι πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται συχνά ως υλικά μεμβρανών υπερδιήθησης.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

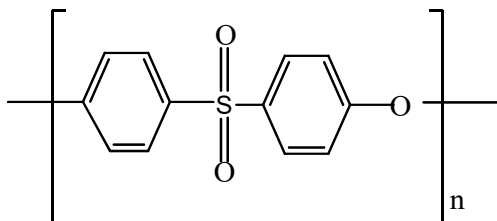
- Ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή: ανώτατο όριο 75 °C
- Ευρεία περιοχή pH: 1-13
- Καλή αντοχή στο χλώριο
- Εύκολη κατασκευή
- Καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα

Μειονεκτήματα θεωρούνται:

- τα χαμηλά όρια πίεσης και η
- υδροφοβικότητα, που δημιουργεί τάση για αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες [81,82].

1.4.4.3 Πολυαιθεροσουλφόνη

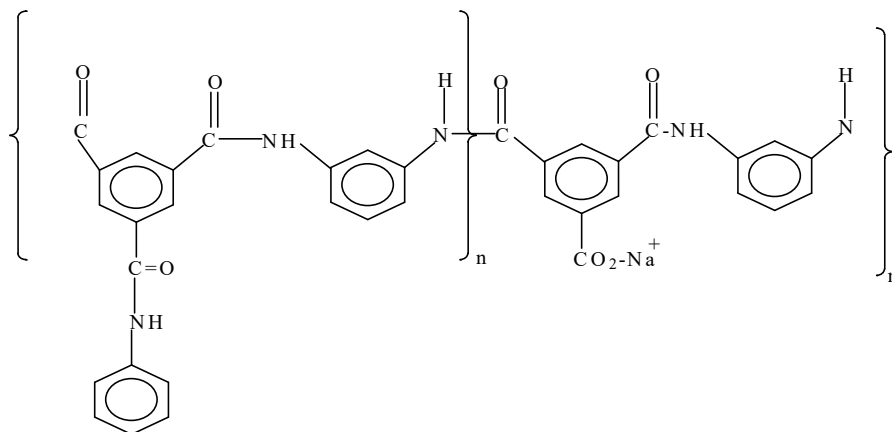
Το υλικό αυτό έχει την ίδια χημική δομή και θερμικούς παράγοντες με τη πολυσουλφόνη. Η απόδοση των μεμβρανών αυτού του τύπου μπορεί να διαφέρει σημαντικά όταν οι μεμβράνες έρχονται σε επαφή με υγρά διεργασιών [81,82].



1.4.4.4 Πολυαμιδικές μεμβράνες

Οι μεμβράνες συνίστανται συνήθως από διασταυρωμένο αρωματικό πολυαμίδιο (cross linked aromatic polyamide) ή αρυλ- αλκυλοπολυαμίδιο (aryl alkyl-polyamide). Παρουσιάζουν ευρύ φάσμα εφαρμογών, επειδή έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, μεγάλη αντοχή, καλύτερη απομάκρυνση διαλυμένων στερεών, χημική και βιολογική σταθερότητα, διπλάσια απόδοση παραγωγής στην ίδια πίεση λειτουργίας, ευκαμψία και αποδεκτό κόστος. Δεν υδρολύονται και λειτουργούν αποδοτικά σε τιμές pH από 3 έως 11, είναι όμως ευαίσθητες στα οξειδωτικά, όπως είναι το υποχλωριώδες νάτριο, τα οποία για το λόγο αυτό πρέπει να καταστρέφονται με αναγωγικά πριν από την

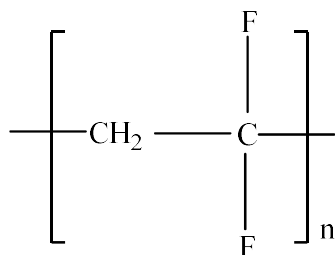
επαφή του υγρού τροφοδοσίας με τη μεμβράνη. Ο προσεκτικός έλεγχος των μετα- και παρα-ομάδων, καθώς επίσης το είδος και ο αριθμός των ομάδων R, επιτρέπουν την ανάπτυξη μεμβρανών για συγκεκριμένες εφαρμογές [81,82,83] Η δομή του διασταυρωμένου αρωματικού πολυαμιδίου φαίνεται παρακάτω:



Στην παρούσα διατριβή η μεμβράνη **AFC40 (PCI, UK)** που χρησιμοποιήθηκε ήταν από πολυαμίδιο.

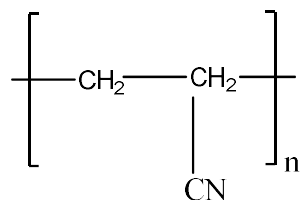
1.4.4.5 Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF)

Χρησιμοποιείται πολύ συχνά για τις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης. Τα όρια του pH και της θερμοκρασίας είναι όμοια με τις μεμβράνες πολυσουλφόνης αλλά έχει υψηλότερη αντοχή στους οξειδωτικούς παράγοντες όπως το χλώριο. Διατίθεται ως ανισότροπη μεμβράνη [81,82].



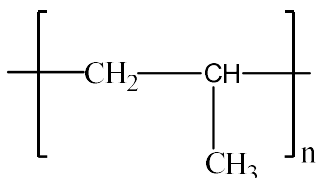
1.4.4.6 Πολυακρυλονιτρίλιο

Είναι υδρόφιλες και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες σε σχέση με άλλες μεμβράνες



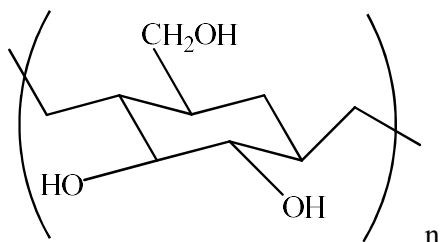
1.4.4.7 Πολυπροπυλένιο

Βρίσκονται σε μορφή κοίλων ιών. Είναι υδρόφοβες, σχετικά αδρανείς και μπορούν να αντέξουν σε ηπίως υψηλές θερμοκρασίες.



1.4.4.8. Αναγεννημένη κυτταρίνη

Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη δέσμευσης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70% βουτανόλη και 70% αιθανόλη και μπορούν να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι 75°C [81, 82].



1.4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες, που παρασκευάζονται συνήθως σε πάχος 0.01 έως 0.2 mm μπορεί να έχουν στην επιφάνειά τους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους ή πόρους μεγέθους μοριακής τάξης. Αν οι πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης έχουν διάμετρο $d_p \leq 2\text{nm}$, τότε η μεμβράνη χαρακτηρίζεται συνήθως ως μη πορώδης. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι η μεμβράνη παρουσιάζει μόνο μικροπόρους ή πόρους μοριακής τάξης. Οι πορώδεις αντίθετα μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους πόρους, τους οποίους, ανάλογα με την περίπτωση, χαρακτηρίζονται ως μεσο- ή μακροπόρους. Γενικώς, μπορούμε να πούμε ότι:

- Αν η μεμβράνη δεν είναι πορώδης, τότε έχουμε μοριακή διάχυση του διαλυμένου στην μεμβράνη- και μέσα από τη μεμβράνη μεταφερόμενου – συστατικού. Στην περίπτωση αυτή μόνο οι άμορφες περιοχές της μεμβράνης (και όχι οι περιοχές με κρυσταλλική δομή) παρουσιάζουν διαπερατότητα και λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της μεταφοράς μάζας.
- Αν υπάρχουν πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης, τότε εκτός από τη μοριακή διάχυση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διάχυση στους πόρους, αλλά ενδεχομένως και η ροή μέσα από αυτούς.

Ανάλογα τώρα με τη δομή της μεμβράνης, αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί συμμετρική (για ομοιόμορφη δομή σε όλο το πάχος της μεμβράνης) ή ασύμμετρη (όταν η μεμβράνη έχει δύο πλευρές με διαφορετικού μεγέθους πόρους). Στις ασύμμετρες μεμβράνες η πλευρά με τη μικρότερη διάμετρο πόρων είναι αυτή που καθορίζει τη μεταφορά μάζας (παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά). Αυτή η επιφάνεια της μεμβράνης που αναγνωρίζεται από τη στιλπνότητά της, θα πρέπει να τοποθετείται στη μεριά του μείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί. Συχνά οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται και ως ανισότροπες, ενώ ως ισότροπες μεμβράνες χαρακτηρίζονται αυτές, που παρουσιάζουν μια σπογγώδη δομή.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των μεμβρανών είναι η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά και συγκεκριμένα η ιοντική (φορτισμένη) ή η μη ιοντική (μη φορτισμένη) κατάστασή τους, ανάλογα αν περιέχουν ή δεν περιέχουν πολυμερή με ιοντικές ομάδες. Ιοντικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται κυρίως στην ηλεκτροδιαπίδυση.

Τέλος, όσον αφορά τη σύσταση των μεμβρανών, αυτές κατατάσσονται σε ομογενείς και ετερογενείς. Οι ομογενείς μεμβράνες παρασκευάζονται από ένα πολυμερές ή αποτελούνται από μείγμα συμβατών μεταξύ τους πολυμερών, υπό μορφή ενός ομογενούς διαλύματος. Οι ετερογενείς μεμβράνες αποτελούνται από μείγμα μη αναμειζιμων πολυμερών (τουλάχιστον δύο φάσεις παρούσες). Ετερογενείς είναι επίσης οι μεμβράνες πολλών στρωμάτων, καθώς και οι ενισχυμένες μεμβράνες, όπως λ.χ. αυτές με υπόστρωμα υφαντικού ιστού

1.4.6 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

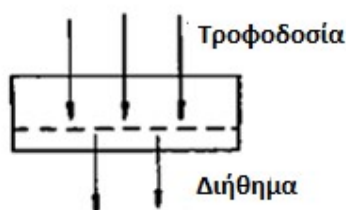
Η υπερδιήθηση αποτελεί μια διαδικασία διαχωρισμού με μεμβράνες, η οποία υποκινείται από τη διαφορά πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης. Γενικά η υπερδιήθηση χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό και τη συγκέντρωση μακρομορίων και κolloειδών από λύματα ή άλλα υγρά. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για σωματίδια με μοριακή διακύμανση μεταξύ 10 και 100 nm. Το υγρό τοποθετείται υπό πίεση στο ένα μέρος της διαπερατής μεμβράνης με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων. Όλα τα υλικά που είναι μικρότερα από το συγκεκριμένο μέγεθος πόρων περνάνε μέσα από τη μεμβράνη, αφήνοντας τα μεγάλα μεγέθους μόρια συγκεντρωμένα στο μέρος της μεμβράνης από όπου γίνεται η τροφοδοσία του υγρού.

Ανάλογα με την κατεύθυνση που έχει η ροή μέσα στη μεμβράνη, η διήθηση μπορεί να γίνεται είτε κατά μέτωπο (Dead end mode) είτε εφαπτομενικά (Cross flow mode).

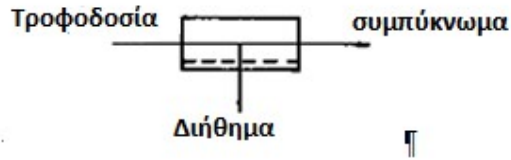
Στην κατά μέτωπο διήθηση (Σχ.1.7), συνήθως δεν υπάρχει απόρρευμα, δεδομένου ότι όλο το υγρό διέρχεται από τη μεμβράνη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επικαθήσεις, οι οποίες με το πέρασμα του χρόνου μειώνουν τη ροή του διηθήματος [84,85].

Στην εφαπτομενική διήθηση (Σχ. 1.8), το ρεύμα της τροφοδοσίας ρέει παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ μέρος αυτού διέρχεται μέσα από τους πόρους της [84-86].

Ανάλογα με την ταχύτητα της εφαπτομενικής ροής του ρεύματος τροφοδοσίας είναι δυνατόν να συμπαρασύρεται και μέρος των επικαθήσεων, οι οποίες εξέρχονται μαζί με το υγρό της τροφοδοσίας (συμπύκνωμα) από το άλλο άκρο της μεμβράνης.



Σχήμα 1.7: Η κατά μέτωπο διήθηση



Σχήμα 1.8: Η εφαπτομενική διήθηση

1.4.7 ΜΕΓΕΘΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Η απόδοση κάθε διεργασίας με μεμβράνες, καθορίζεται από την ικανότητά τους για παραγωγή διηθήματος υψηλής καθαρότητας, με τη μεγαλύτερη δυνατή παροχή. Τα σημαντικότερα μεγέθη, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της απόδοσης λειτουργίας των μεμβρανών, είναι τα παρακάτω:

- Το **διήθημα (permeate)**: είναι το κλάσμα της τροφοδοσίας που διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη.
- Το **συμπύκνωμα (concentrate)**: το κλάσμα της τροφοδοσίας που δεν περνά μέσα από την μεμβράνη.
- Η **ανηγμένη ροή διηθήματος (permeate flux)**: ο όγκος (ή μάζα) του διηθήματος που διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειάς της, στη μονάδα του χρόνου και υπολογίζεται από τη σχέση

$$J = \frac{1}{A} X \frac{dV}{dt} \quad (1.4)$$

όπου J ο ρυθμός ροής του διηθήματος ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{sec}$)

A η επιφάνεια της μεμβράνης (m^2)

dV/dt ο όγκος του διηθήματος που διέρχεται από τη μεμβράνη ανά μονάδα χρόνου (m^3/sec)

- **Οσοντελεστής απόρριψης ή κατακράτησης της μεμβράνης (Retention/rejection coefficient)**

Πρόκειται για την ποσοτική έκφραση της χαρακτηριστικής ικανότητας της μεμβράνης όταν λειτουργεί υπό καθορισμένες συνθήκες. Ορίζεται ως η ποσότητα των διαλυμένων ουσιών που κατακρατούνται από τη μεμβράνη ως προς την αρχική τους ποσότητα στο ρεύμα της τροφοδοσίας.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (1.5)$$

όπου R: ο συντελεστής κατακράτησης/απόρριψης

C_f : η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών στη τροφοδοσία (feed) (Kg/m^3)

C_p : η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών στη διήθημα (permeate) (Kg/m^3)

- **Ο βαθμός ανάκτησης (recovery)**, ο οποίος ορίζεται από την σχέση:

$$r_o, \% = \frac{Q_p}{Q_F} \times 100 \quad (1.6)$$

όπου Q_F είναι ο ρυθμός ροής του ρεύματος τροφοδοσίας και

Q_p ο ρυθμός ροής του διηθήματος

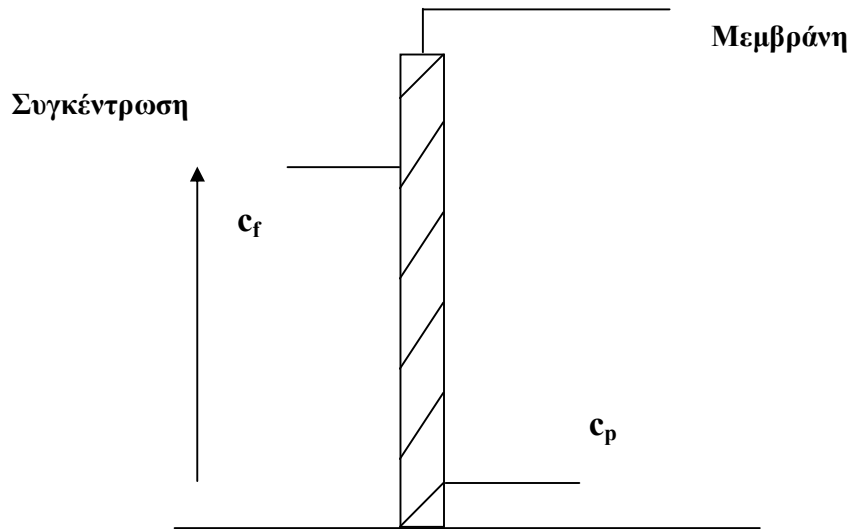
- **Η υδραυλική διαφορά πίεσης στην μεμβράνη (transmembrane pressure-TMP)**. Στην πράξη υπολογίζεται ως η μέση τιμή της διαφοράς πίεσης στην είσοδο και στην έξοδο τ μεμβράνης.
- **Το μοριακό όριο διαχωρισμού της μεμβράνης (molecular weight cut off MWCO)**. Αποτελεί το τυπικό μοριακό βάρος των σωματιδίων που μπορεί να συγκρατήσει η μεμβράνη [87, 88].

1.4.8 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

1.4.8.1 Το φαινόμενο της πύλωσης της συγκέντρωσης

Οι διεργασίες μεμβρανών συνίσταται σε διεργασίες διαχωρισμού, οι οποίες επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση ενός συστατικού μέσω μια μεμβράνης. Στην πιο απλή περίπτωση που το διάλυμα αποτελείται από μια διαλυμένη ουσία, τότε κατά την

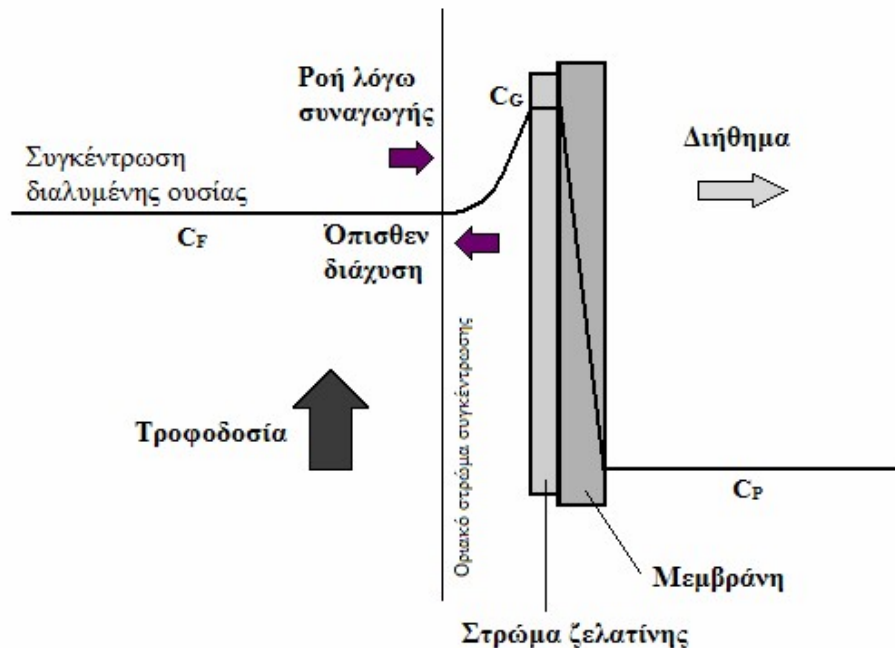
επιβολή μιας εξωτερικής δύναμης (πίεση) παρατηρείται διέλευση του διαλύτη μέσω της μεμβράνης, ενώ η διαλυμένη ουσία συγκρατείται. Εξαιτίας της χαρακτηριστικής αυτής ιδιότητας των μεμβρανών, προκύπτει πως η τιμή της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας στο διήθημα (C_p) είναι μικρότερη από την συγκέντρωση στη



Σχήμα 1.9: Η αρχή λειτουργίας των διεργασιών με μεμβράνες

τροφοδοσία (C_f). Η διατύπωση αποτελεί τη θεμελιώδη αρχή των διεργασιών που πραγματοποιούνται με μεμβράνες και απεικονίζεται στο σχήμα 1.9.

Τα σωματίδια που συγκρατούνται από τη μεμβράνη, τείνουν να συσσωρεύονται στην επιφάνειά της, με αποτέλεσμα τη βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσής τους. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται **πόλωση της συγκέντρωσης (concentration polarization)** ανάμεσα στην επιφάνεια της μεμβράνης (υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων) και στην κύρια μάζα τροφοδοσίας (χαμηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων) (σχήμα 1.10). Το γεγονός αυτό, οδηγεί στη διάχυση των σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης προς την κύρια μάζα της τροφοδοσίας.



Σχήμα 1.10: Πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization)

Συνεπώς παρατηρείται, εκτός από τη ροή λόγω συναγωγής των σωματιδίων προς την επιφάνεια της μεμβράνης και μια δεύτερη ροή σωματιδίων αντίθετης φοράς (μοριακή διάχυση), λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης. Όταν τελικά επέλθει η ισορροπία σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η μάζα των σωματιδίων που κινούνται προς την επιφάνεια της μεμβράνης θα ισούται με το άθροισμα της ποσότητας των σωματιδίων που διέρχονται από τους πόρους της μεμβράνης και των σωματιδίων που διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης προς την τροφοδοσία [89].

Το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης τείνει να μειώσει την ενεργό διαφορά πίεσης, με αποτέλεσμα να μειωθεί η ροή του διηθήματος και ταυτόχρονα να μεταβληθεί και ο συντελεστής απόρριψης της μεμβράνης. Στην περίπτωση των σωματιδίων με μικρό μοριακό βάρος, η κατακράτηση της μεμβράνης γίνεται μικρότερη από την αρχική, ενώ στην αντίθετη περίπτωση η αυξημένη συγκέντρωση λειτουργεί σαν μια νέα δύναμη με αποτέλεσμα να συγκρατεί περισσότερα σωματίδια. Η ροή του διηθήματος μειώνεται σαν αποτέλεσμα της πρόσθετης αντίστασης που δημιουργεί το στρώμα των συστατικών που συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης.

1.4.8.2 Έμφραξη της μεμβράνης (fouling)

Έμφραξη της μεμβράνης έχουμε όταν διάφορα συστατικά του διαλύματος τροφοδοσίας επικάθονται στη μεμβράνη και φράζουν την επιφάνειά της, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ροής του νερού (ή γενικότερα του διαλύτη) μέσα από αυτή. Έμφραξη μπορεί να έχουμε:

- Λόγω υπέρβασης του γινομένου της διαλυτότητας και επακόλουθης κατακάθισης (κατακρήμνισης), πάνω στη μεμβράνη, κάποιου αδιάλυτου άλατος (π.χ. δημιουργία στρώματος-κρούστας CaCO_3). Το φαινόμενο βρίσκεται σε άμεση σχέση και με την πόλωση συγκέντρωσης.
- Λόγω χημικής αντιδράσεως, όπως π.χ. κατά την επεξεργασία νερού, που περιέχει ιόντα σιδήρου, τα οποία σε εξάρτηση από το pH μπορούν να δημιουργήσουν στρώμα υδροξειδίου του σιδήρου $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Λόγω προσρόφησης ορισμένων χαμηλού μοριακού βάρους ουσιών στην πολυμερική μεμβράνη, όπως π.χ. προσρόφηση φαινόλης ή προσρόφηση τασενεργών ουσιών
- Λόγω επικάθισης κolloειδών και μακρομοριακών ουσιών, που μπορεί να περιέχονται στο προς επεξεργασία νερό.
- Λόγω της ύπαρξης βακτηρίων, στο προς επεξεργασία νερό, που μπορούν να μπλοκάρουν την επιφάνεια της μεμβράνης.

Η έμφραξη της μεμβράνης μπορεί να αποτραπεί είτε π.χ. με προεπεξεργασία του προς διαχωρισμό διαλύματος (διήθηση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα κ.λ.π), είτε με απολύμανση (περίπτωση βακτηρίων), χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, Cl_2 ή O_3 σε μικρές δόσεις. Στην περίπτωση, που έχει δημιουργηθεί έμφραξη, ή απομάκρυνση της κρούστας μπορεί να γίνει με μηχανικό ή χημικό καθαρισμό (με τη χρησιμοποίηση, για παράδειγμα, κιτρικού οξέος ή αραιού υδροχλωρικού οξέος)[90].

1.4.8.3 Η συμπίεση της μεμβράνης (compaction)

Οι μεγάλες πιέσεις λειτουργίας, που εφαρμόζονται στις πολυμερικές μεμβράνες, επιφέρουν, μετά από κάποιο χρόνο λειτουργίας, τη συμπίεσή τους (compaction). Η συμπίεση αυξάνει με την πίεση και τη θερμοκρασία. Για ένα χρόνο λειτουργίας, για

παράδειγμα 10 ωρών, η ελάττωση της ογκομετρικής παροχής (flux) του νερού μέσα από τη μεμβράνη μπορεί να φτάσει λ.χ. στο 50% [90].

1.4.9 ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΣΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

1.4.9.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Τα χρώματα παράγονται με χημική σύνθεση. Όμως η διαδικασία της σύνθεσης παράγει χλωριούχο νάτριο (NaCl) καθώς και μικρού ή μέσου μοριακού βάρους υπολείμματα ενώσεων, τα οποία μειώνουν τη καθαρότητα των χρωμάτων.

Συνεπώς το αλάτι και οι ακαθαρσίες χρειάζεται να απομακρυνθούν, πριν τα χρώματα ξηρανθούν για πώληση με τη μορφή σκόνης.

Οι Sanchnan Yu et al [91] χρησιμοποίησαν τη διαδικασία της νανοδιήθησης για την απομάκρυνση του NaCl στο χρώμα και τη συμπύκνωση στη παραγωγή του χρώματος. Απέδειξε ότι χρησιμοποιώντας το σύστημα των μεμβρανών νανοδιήθησης παράγεται περισσότερο από 25% χρώμα με λιγότερο από 1% NaCl. Χρησιμοποιήθηκε μια συνεχής διαδικασία και παρήχθη χρώμα υψηλής καθαρότητας. Επειδή η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτοματοποιημένη, το εργατικό κόστος μειώνεται δραστικά.

Οι διαδικασίες όμως των μεμβρανών χρησιμοποιούνται και για την επανάχρηση (reuse) των αποβλήτων του λουτρού βαφής στα χρώματα αντίδρασης. Οι Erswell et al [92] συμπεραίνουν ότι η υπερδιήθηση (UF) είναι μια εφικτή τεχνική για τη παραγωγή αποχρωματισμένου διηθήματος με υψηλή ανάκτηση νερού (<90%) κατάλληλης ποιότητας σε λουτρό βαφής. Η τιμή του ηλεκτρολύτη στο διήθημα (5 έως 10 δολάρια ανά m³) είναι μεγαλύτερη από εκείνη του καθαρού νερού και αυτό ευνοεί την οικονομία της διαδικασίας. Επιπλέον η μάζα του ηλεκτρολύτη που διατίθεται στο περιβάλλον, μειώνεται περισσότερο από 90%. Οι Stoyko Petron et al [93] μελέτησαν την υπερδιήθηση (UF) για το καθαρισμό των αποβλήτων διασζωχρωμάτων αντίδρασης χρησιμοποιώντας μεμβράνες πολυακρυλονιτριλίου. Χρησιμοποίησαν σαν δεδομένο ότι η πλειονότητα των λειτουργικών ομάδων στα χρώματα αντίδρασης είναι οι -SO₃Na και -NH₂, -COONa, -Cl, -OH και λαμβάνοντας

υπόψιν ότι και οι μεμβράνες των πολυμερών έχουν τις ίδιες λειτουργικές ομάδες και παρόμοιο ηλεκτρικό φορτίο μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της μεμβράνης.

Στα συμπεράσματά τους κατέληξαν ότι η επιλεκτικότητα μειώνεται όταν υπάρχουν ομάδες (-SO₃Na) στο χρώμα. Επίσης ισχυρίστηκαν ότι η επιλεκτικότητα μπορεί να επηρεαστεί από τη θέση των σουλφοομάδων σε σχέση με τις αζωομάδες (N=N), τη γραμμικότητα, τη κατανομή των π-ηλεκτρονίων και τη συζυγία τους στη μοριακή αλυσίδα. Κατά κανόνα η παρουσία των σουλφοομάδων μειώνει την επιλεκτικότητα στη διαδικασία της μεμβράνης.

Επίσης μελετήθηκε [94] η ανακύκλωση του νερού που προκύπτει από τη διαδικασία βαφής των χρωμάτων αντίδρασης με συνδυασμό μεμβρανών καθαρισμού.

Επιλέχθηκαν δύο τύποι χρωμάτων αντίδρασης το reactive yellow 145 και το reactive black 5. Χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης ώσμωσης (RO) σε εφαπτομενική ροή (cross-flow) ροή χρησιμοποιώντας μεμβράνες πολυσουλφόνης για την ανάκτηση του νερού και την απόρριψη των οργανικών, του χρώματος και του αλατιού. Η πίεση κυμάνθηκε από 0 έως 70 bar και η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους σταθερή στους 20 °C. Μελετήθηκε η απόρριψη αλατιού, το χρώμα, το COD.

Στα συμπεράσματα αξίζει να αναφερθεί ότι η ροή του διηθήματος αυξάνει με τη πίεση λειτουργίας. Η ροή όμως μειώνεται εξαιτίας της πώρωσης συγκέντρωσης. Με το συνδυασμό των μεμβρανών NF και RO πετυχαίνεται τελικά : >98.4% COD , >99.6% χρώμα και 53.2% (RB5) 96,6% (R.Y 145) ανάκτηση αλατιού.

Το επεξεργασμένο νερό που προκύπτει από την επεξεργασία των αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νερό ψύξης, νερό πλύσης και νερό στη διαδικασία της σύνθεσης ή συνδυασμός όλων αυτών.

1.5 ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

1.5.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ψηφιακή εκτύπωση σε χαρτί εφαρμόζεται τις τελευταίες λίγες δεκαετίες[95] Στην κλωστοϋφαντουργία όμως έκανε τα πρώτα βήματα μόλις την τελευταία δεκαετία Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους εκτύπωσης παράγονται λιγότερα απόβλητα [96,97,98-104] εξαιτίας του γεγονότος ότι όλη η ποσότητα του χρώματος προσροφάται στο ύφασμα. Η πρώτη εφαρμογή της ψηφιακής εκτύπωσης έγινε σε χαλιά [105]. τη δεκαετία του 70 και από τότε αναπτύσσεται συνεχώς [106-108].

Σε σύγκριση με τη συμβατική τύπωση ενώ η συμβατική τύπωση παρουσιάζει ρυθμό ανάπτυξης 2% κάθε χρόνο, η ψηφιακή εκτύπωση προς το παρόν αναπτύσσεται με ρυθμό 13% ετησίως και αναμένεται να φτάσει το 20% τα επόμενα χρόνια [109-111].

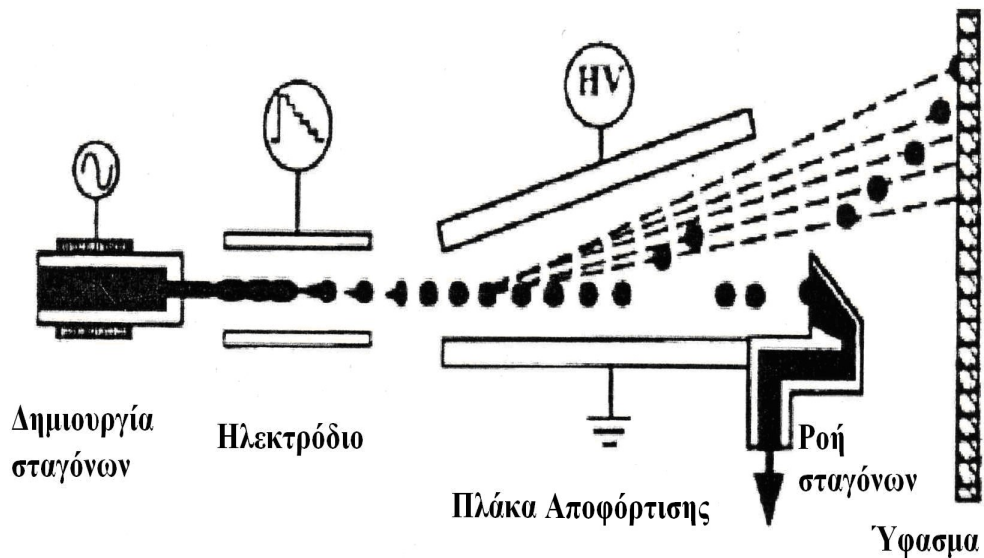
Σήμερα οι εφαρμογές της ψηφιακής εκτύπωσης βρίσκουν εφαρμογή σε ανδρικά και γυναικεία είδη ρουχισμού, σε αθλητικά είδη, σε είδη κολύμβησης και σε είδη οικιακής χρήσης όπως κουρτίνες και σεντόνια, σε σημαίες, μπλουζάκια και διαφημιστικά είδη [111].

Σύμφωνα με την έρευνα της Dupont, το βαμβάκερο ύφασμα κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό στα εκτυπωμένα υφάσματα (48% της συνολικής παραγωγής), Στην απευθείας εκτύπωση στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται προκατεργασία των υφασμάτων, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση των χρωμάτων, ενώ στην εκτύπωση με χρώματα θερμομεταφοράς (Sublimation, εξάχνωσης) δεν απαιτείται προκατεργασία.

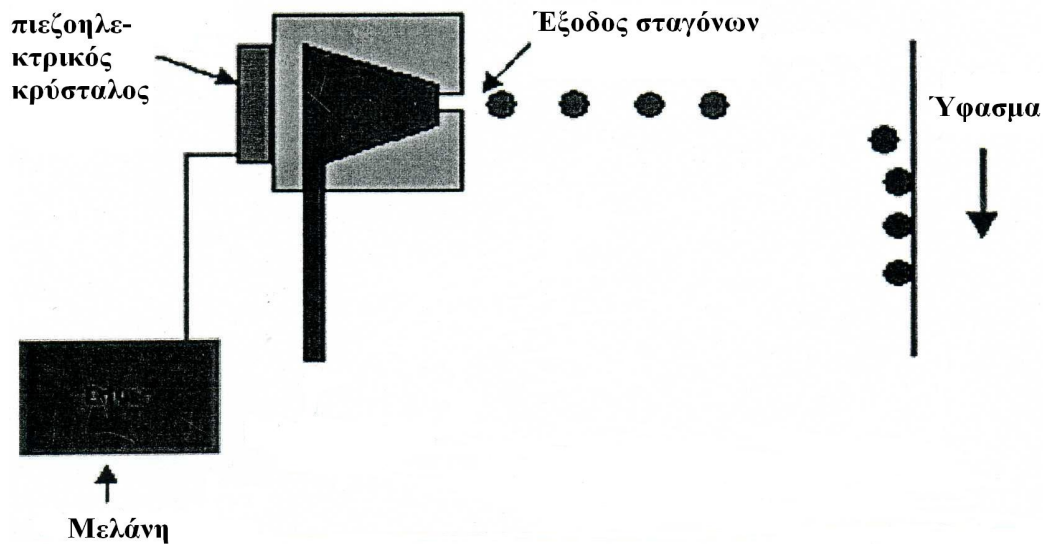
Τα πλεονεκτήματα της υιοθέτησης της νέας αυτής τεχνολογίας στον τομέα εκτύπωσης των υφασμάτων είναι η μείωση του χρόνου και του κόστους παραγωγής των δειγμάτων. Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται είναι απεριόριστα και η ποιότητα της εκτύπωσης είναι άριστη. Η ταχύτητα των εκτυπωτών έχει ξεπεράσει τα 150 μέτρα την ώρα με προοπτικές ταχύτατης εξέλιξης χρόνο με το χρόνο. Το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι μικρό, η κατανάλωση της ενέργειας είναι ελάχιστη, δεν απαιτείται πολυάριθμο προσωπικό, μεγάλες κτιριακές εγκαταστάσεις και επιπλέον η μέθοδος είναι φιλική προς στο περιβάλλον, εφόσον δεν δημιουργεί απόβλητα. Για όλους τους λόγους που προαναφέρθηκαν το ενδιαφέρον για ψηφιακή εκτύπωση στον τομέα του υφάσματος αυξάνεται αλματωδώς [111,112].

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

Έτσι υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων εκτύπωσης η εκτύπωση συνεχούς ροής (Continuous ink-jet CIJ) (Σχήμα 1.11) και η εκτύπωση ροής κατά απαίτηση (Drop on Demand DOD) (Σχήμα 1.12). Και στις δυο τεχνικές χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ακροφυσίων, διαμέτρου 10 έως 100μm, επιτρέποντας μια ανάλυση τουλάχιστον 720 dpi.[98,113,114].



Σχήμα 1.11. Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της συνεχούς ροής



Σχήμα 1.12 Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με την τεχνική της ροής κατά απαίτηση

1.5.2 Πλεονεκτήματα της ψηφιακής εκτύπωσης

Σε σύγκριση με τις διαδικασίες συμβατικής εκτύπωσης, η ψηφιακή εκτύπωση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία συνοψίζονται στα παρακάτω [114]:

- Δεν απαιτείται η χρήση των πλακών εκτύπωσης και συνεπώς η χρονοβόρα διαδικασία εργασία δημιουργίας και τοποθέτησης της πλάκας.
- Δεν απαιτείται το παραδοσιακό τυπογραφικό δοκίμιο για διόρθωση λόγω της απευθείας εκτύπωσης από λογισμικό σχεδίασης γραφικών και επιπλέον κάθε τροποποίηση στην εικόνα μπορεί να ενσωματωθεί στην τελική εκτύπωση εύκολα.
- Οι εκτυπωτές ψεκασμού είναι συνήθως πολύ φθηνότεροι συγκριτικά με τις παραδοσιακές πρέσες εκτύπωσης.
- Υπάρχει η δυνατότητα αναπαραγωγής.
- Χαμηλή απώλεια μελάνης που σχετίζεται με το ψεκασμό καθώς οι σταγόνες που δε φτάνουν στο υπόστρωμα συλλέγονται, συμπληρώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.
- Δεν απαιτείται συνεχής παρακολούθηση λόγω του ότι στους περισσότερους τυποποιημένους εκτυπωτές ψεκασμού πλατιάς τυποποίησης έχει ενσωματωθεί επαρκής μηχανισμός διόρθωσης σφαλμάτων.

1.5.3 Ψηφιακοί εκτυπωτές

Οι εκτυπωτές με ροή κατά απαίτηση (DOD) είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι στη ψηφιακή εκτύπωση. Οι ψηφιακές εκτυπώσεις γίνονται με τεχνικές μη επαφής, όπου οι σταγόνες της μελάνης μεταφέρονται είτε απευθείας πάνω στο υπόστρωμα, είτε πάνω στο χαρτί μεταφοράς [98,114,115].

Μια συσκευή ψηφιακού εκτυπωτή αποτελείται από τα παρακάτω εξαρτήματα:

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

1.6 ΜΕΛΑΝΕΣ (ΣΥΣΤΑΣΗ- ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ)

Η βασική σύσταση των υδατογενών μελανών είναι η ακόλουθη:

- 70-80% v/v Νερό απιονισμένο
- 20-30% v/v Οργανικό Διαλύτη
- Χρωστική / Πιγμέντο w/v μέχρι και 10%
- 1-1,5% v/v ή w/v Πρόσθετα (παράγοντες διαβροχής, αντιαφριστικά)

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

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται ανήκουν στις συνήθεις κατηγορίες ανάλογα με το προς εκτύπωση υπόστρωμα. Έτσι έχουμε τις παρακάτω κατηγορίες υδατογενών μελανών (πίνακας 1.5) [116-123]

Πίνακας 1.5 Κατηγορίες υδατικών μελανών

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

Οι μελάνες εκτύπωσης έχουν σημαντικό ρόλο στην ψηφιακή εκτύπωση. Οι χρωστικές θα πρέπει να έχουν μεγάλη ένταση και κορεσμό, ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλο χρωματικό εύρος (gamut) και ένταση χρώματος με όσο το δυνατό μικρότερη ποσότητα χρωστικής ή χρωστικών. Επίσης, όσο καλύτερης ποιότητας είναι οι μελάνες που χρησιμοποιούνται, τόσο καλύτερη είναι η ανάλυση της εικόνας του υφάσματος, αλλά και η διάρκεια ζωής της εκτυπωτικής κεφαλής.

Ακόμα μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι ότι το αποτέλεσμα της εκτύπωσης πρέπει να είναι ανθεκτικό, χωρίς να απαιτούνται μετακατεργασίες για λόγους οικονομίας, αλλά και για συντόμευση της διαδικασίας. Οι μελάνες θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας, ώστε να αποκλείονται επικαθήσεις που πιθανόν να δημιουργήσουν κηλίδες και ανωμαλίες στην εκτυπωμένη επιφάνεια. Με τη χρήση πολύ καθαρών συστατικών αποφεύγεται η εμπλοκή των ακροφυσίων του εκτυπωτή [124-126].

Εν κατακλείδι για να πραγματοποιηθεί η εκτύπωση θα πρέπει:

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

Στη παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν μελάνες με τα μονοαζωχρώματα UF I(1-3), II.1, UF II.1 καθώς και με τα δισαζωχρώματα αντίδρασης UF I(4-6), II.4, UF II.4 που συντέθηκαν στο Εργαστήριο.

1.6.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ

Η επιλογή της βέλτιστης συνταγής σε μια μελάνη γίνεται με βάση κάποια κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά είναι η αντοχή της μελάνης στο χρόνο, η εκτυπωτική ικανότητα, η ευκολία παρασκευής αλλά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν τις βασικές ιδιότητες της μελάνης και παίζουν σημαντικό ρόλο για να γίνει η εκτύπωση [127-130]

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες χαρακτηρίζουν μια μελάνη είναι το pH, η επιφανειακή τάση, το ιξώδες, η αγωγιμότητα και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Παρακάτω θα γίνει μια εκτενέστερη περιγραφή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της μελάνης με την αρχή λειτουργίας της κάθε μεθόδου μέτρησης, καθώς και με τον τρόπο που επηρεάζει η μεταβολή της συγκεκριμένης ιδιότητας τη σύσταση της μελάνης. Τα αποδεκτά όρια που πρέπει να έχει μια μελάνη εκτύπωσης δίνονται στον Πίνακα 1.6 [96,97, 131-137].

Πίνακας 1.6. Αποδεκτά όρια της μελάνης για ψηφιακή εκτύπωση

Παράμετρος	Αποδεκτά όρια
pH	6-8
Επιφανειακή Τάση (mN/m)	30-60
Ιξώδες (cps)	2-5.5
Αγωγιμότητα (μS/cm)	<6000
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	<0.5

Η σταθερότητα μιας μελάνης αξιολογείται με μέτρηση αυτών των ιδιοτήτων συναρτήσει του χρόνου [96,97]. Μια μελάνη θεωρείται ικανοποιητική, όταν διατηρείται σταθερή για περίπου 1 χρόνο.

1.6.1.1.pH

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

Το pH θα πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6-8, δηλαδή από ελαφρώς όξινο μέχρι ελαφρώς αλκαλικό, ώστε να αποφεύγονται οι οξειδωτικές δράσεις μέσα στην εκτυπωτική κεφαλή [138,139].

Η μέτρηση του pH γίνεται με ηλεκτρόδιο υάλου σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς.

1.6.1.2. Επιφανειακή Τάση

Ως διεπιφάνεια ορίζεται το όριο ανάμεσα σε δύο μη αναμειγνυόμενες φάσεις. Τα αέρια αναμειγνύονται πλήρως σε κάθε αναλογία, επομένως μία μόνο αέρια φάση μπορεί να υφίσταται σε ένα σύνθετο σύστημα. Αντιθέτως οι υγρές και οι στερεές φάσεις μπορεί να είναι περισσότερες από μία. Ωστόσο έχει επικρατήσει να ορίζεται ως επιφάνεια το όριο ανάμεσα σε ένα υγρό και τον αέρα, ενώ ως διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται το όριο ανάμεσα σε δύο φάσεις όπως υγρό-υγρό, στερεό-υγρό, στερεό-στερεό. Η επιφανειακή τάση συνδέεται με την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια με την εξής σχέση:

$$E = \gamma A \quad (1.7)$$

όπου E , η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια,
 γ , ο συντελεστής επιφανειακής τάσης
 A , η μονάδα επιφάνειας

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

Η μέτρηση της επιφανειακής τάσης πραγματοποιείται με τις εξής μεθόδους:

- **Ring Method** (μέθοδος του δακτυλίου)
- **Loop method**
- **Plate method** (Μέθοδος του πλακιδίου του Wilhelmy)
- **Pendant Drop** (Μέθοδος της κρεμάμενης σταγόνας)

1.6.1.2.1. Μέθοδος του πλακιδίου του Wilhelmy (Plate method)

Η μέθοδος ανακαλύφθηκε από τον Wilhelmy το 1863, ωστόσο όμως έγινε γνωστή τα τελευταία 40 χρόνια. Η αρχή λειτουργίας της είναι ότι μία πλακέτα που είναι από πλατίνα (ή γυαλί) βυθίζεται αργά μέσα στο υγρό και μετά ανεβαίνει στην επιφάνεια, όπου και μετράται η **επιφανειακή τάση**.

Η μέτρηση της επιφανειακής τάσης στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με αυτή τη μέθοδο.

1.6.1.3. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι η ιδιότητα που έχει ένα ρευστό να παρουσιάζει αντίσταση κατά τη ροή του, ως αποτέλεσμα της εσωτερικής τριβής των μορίων του. Υψηλό ιξώδες και μικρή ρευστότητα παρουσιάζουν τα παχύρευστα υγρά. Αντίθετα, τα λεπτόρευστα υγρά έχουν μικρό ιξώδες και μεγάλη ρευστότητα. Το ιξώδες αναφέρεται ως δυναμικό (n) και ως κινηματικό (v).

Το δυναμικό ιξώδες (n) είναι η αναλογία μεταξύ της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης και της ταχύτητας διάτμησης (u) και εκφράζεται από τη σχέση:

$$\tau = n \times (du/dx) \quad (1.8)$$

Το **δυναμικό ιξώδες (n)** μετριέται συνήθως σε centipoises (cp). Στο CGS μονάδα ιξώδους είναι το 1 poise (p) που ισούται με $1 \text{ dyn.s/cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$. Στο SI μονάδα ιξώδους είναι το $1 \text{ Pa.s} = 1 \text{ N.s/m}^2$ που είναι ισοδύναμο με 10 p (poise).

Το **κινηματικό ιξώδες (v)** είναι το μέτρο της αντίστασης στη ροή ενός ρευστού, κάτω από την επίδραση της βαρύτητας. Για τα νευτώνεια υγρά ισχύει:

$$v = n/\rho \quad (1.9)$$

όπου: v = το κινηματικό ιξώδες

n = το δυναμικό ιξώδες

ρ = η πυκνότητα

Μονάδα του κινηματικού ιξώδους στο CGS είναι το Stokes (St) που ισούται με $1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Συνήθως χρησιμοποιείται το **centistokes (cSt)** που ισούται με $1 \text{ mm}^2/\text{s}$. Για συγκεκριμένο ιξωδόμετρο, ο χρόνος ροής καθορισμένου όγκου του υγρού είναι ανάλογος του κινηματικού ιξώδους. Ισχύει δηλαδή:

$$v = c \times t \quad (1.10)$$

όπου: v = το κινηματικό ιξώδες, σε cSt

c = η σταθερά του ιξωδομέτρου, σε cSt/s

t = ο χρόνος ροής, σε s

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

Νευτώνεια είναι τα ρευστά, στα οποία υπάρχει **γραμμικότητα** μεταξύ αιτίου (διατμητική τάση) και αποτελέσματος (ρυθμός παραμόρφωσης). Δηλαδή το ιξώδες η είναι σταθερό και ανεξάρτητο του μεγέθους των ασκούμενων διατμητικών τάσεων.

Μη Νευτώνεια είναι τα ρευστά, στα οποία υπάρχει **μη γραμμικότητα** μεταξύ αιτίου (διατμητική τάση) και αποτελέσματος (ρυθμός παραμόρφωσης). Δηλαδή το ιξώδες μεταβάλλεται συναρτήσει του μεγέθους των ασκούμενων διατμητικών τάσεων.

Όταν στα ρευστά υπάρχει εξάρτηση από το χρόνο και από τη διατμητική τάση, τότε ονομάζονται **θιξοτροπικά** ρευστά. Οι μελάνες αν και είναι αραιά υδατικά συστήματα, ανήκουν στα **θιξοτροπικά ρευστά**

Οι ισχυρές **διαμοριακές δυνάμεις συνοχής** είναι ο κύριος μηχανισμός ανάπτυξης ιξώδους στα υγρά ενώ στα αέρια η **μεταφορά μοριακής ορμής**.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του ιξώδους στα υγρά ενώ στα αέρια η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ιξώδους.

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

- Τα ιξωδόμετρα περιστροφής, στα οποία χρησιμοποιείται γνωστό χαρακτηριστικό γεωμετρικό σχήμα (σφαιρικό, κυλινδρικό, κωνικό, πλακιδίου ή συνδυασμού αυτών) με γνωστή ταχύτητα περιστροφής και γνωστή διατμητική τάση, μετράται η απόκριση του δείγματος.
- Τα ιξωδόμετρα κυπέλλου, στα οποία γνωστός όγκος δείγματος αφήνεται να αδειάσει και μετράται ο χρόνος απορροής. Βρίσκει εφαρμογή σε πολύ αραιές συγκέντρωσης δείγματα και η μέτρηση δεν είναι ακριβής.
- Τριχοειδείς σωλήνες ιξωδομετρίας [140-143].

Στην παρούσα διατριβή η μέτρηση του ιξώδους έγινε με ιξωδόμετρο περιστροφής.

1.6.1.4 Αγωγιμότητα

Η αντίσταση ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος ορίζεται από τη σχέση:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (1.11)$$

όπου l , η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων
 A , η διατομή του ηλεκτροδίου
 ρ , η ειδική αντίσταση η οποία είναι το αντίστροφο της αγωγιμότητας και
δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{RA} \quad (1.12)$$

όταν το l είναι σε cm, το A είναι cm^2 και το R σε Ohm (Ω),

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

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

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

Πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητο να γίνεται η βαθμονόμηση του οργάνου με διάλυμα γνωστής αγωγιμότητας. Ανάλογα με την περιοχή που αναμένεται να βρίσκεται η αγωγιμότητα των διαλυμάτων επιλέγεται και το κατάλληλο πρότυπο διάλυμα για τη βαθμονόμηση. Το συνηθέστερο πρότυπο διάλυμα είναι των 1413 $\mu\text{S/cm}$ [144].

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΥΛΙΚΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Υδροχλωρικό οξύ HCl (Chem-Lab NV, Belgium)

Χλωριούχο νάτριο NaCl (Merck KGaA, Germany)

Νιτρώδες νάτριο NaNO₂ (50% διάλυμα σε νερό) (Merck KGaA, Germany)

Ανθρακικό νάτριο Na₂CO₃ (Riedel de Haën, Seelze, Germany)

Όξινο ανθρακικό νάτριο NaHCO₃ (Riedel de Haën , Seelze, Germany)

Νιτρώδες κάλιο KNO₂ (50% διάλυμα σε νερό) (Chem-Lab NV, Belgium)

Όξινο ανθρακικό κάλιο KHCO₃ (Chem-Lab NV, Belgium)

Ανθρακικό λίθιο Li₂CO₃ (Chem-Lab NV, Belgium)

Σουλφαμικό οξύ H₂NSO₃H (Merck KGaA, Germany)

3,6 δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (C₁₀H₈O₇NS₂Na) (H-acid MB 319)
(καθαρότητα:95%)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India)

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

Ακετόνη C₃H₆O (Chem-Lab NV, Belgium)

Οξικό οξύ (CH₃COOH) (Merck KGaA, Germany)

Οξικό νάτριο (CH₃COONa) (Merck KGaA, Germany)

Ουρία (NH₂CONH₂)(Chem-Lab NV, Belgium)

Προπανόλη-2(C₃H₈O)(Chem-Lab NV, Belgium)

Αιθυλενογλυκόλη (C₂H₆O₂)(Chem-Lab NV, Belgium)

Infapret 7010 (antimigrating agent)(Prochimica,Italy)

Reactive Black 5 (Kahafix Black VB 150%)(KYKE Hellas, Greece)

Νάιλον 6,6, εμπορικό ύφασμα, 78F68 (KYKE Hellas, Greece)

Μάλλινο, εμπορικό ύφασμα, 190 gm-2 (KYKE Hellas, Greece)

Ανιονικό απορρυπαντικό (AATCC, χωρίς οπτικό υπερλευκαντικό, ISO 105: CO6-B2S)

Πολύνηος μάρτυρας (multifibre fabric, τύπουDW, ISO 105-F10)

Μπλε μάλλινοι μάρτυρες (Reference Standards No.1-No.8, British Standard 1006: 1978, B01:1978)

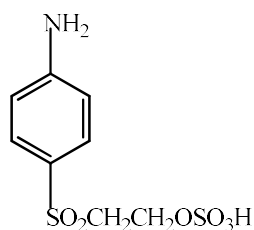
Μεμβράνες υπερδιήθησης πολυαμιδίου AFC40 (PCI Membranes, UK)

Πλάκες ανάπτυξης TLC (Polygram SIL G, Fluka Chemie GmbH Bunchs, Switzerland)

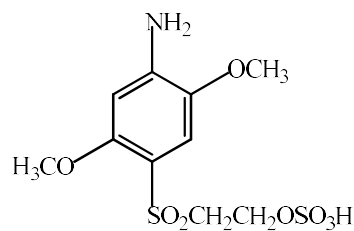
Κλίμακες Γκρι (Color Change:ISO 105-AO2: 1987, BS 1006-AO2:1990, SDC Standard Methods, 5th Edition AO2, Color Staining:ISO 105-AO3:1987, BS1006-AO3:1990, SDC Standard Methods, 5th Edition AO3)

Αμίνες

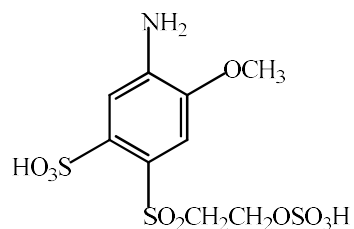
1.Θειικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₈H₁₁NO₆S₂) (MB=281)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India)



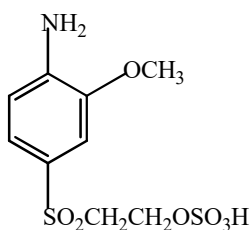
2. Θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₁₀H₁₅O₈NS₂) (MB=341))(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India)



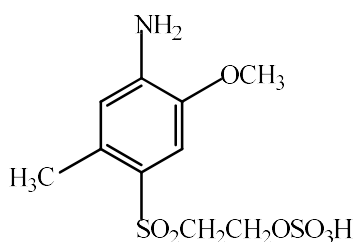
3.Θειικός εστέρας της 5-σουλφονυλ-1-αμινο-2-μεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₉H₁₃NO₁₀S₃) (MB=391)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India)



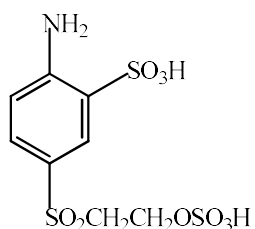
4. Θεικός εστέρας της 1-αμινο-2-μεθοξυ-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₉H₁₃NO₇S₂) (MB=311)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India).



5. Θεικός εστέρας της 1-αμινο-2-μεθοξυ-5-μεθυλ-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₁₀H₁₅NO₇S₂) (MB=325)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India).



6. Θεικός εστέρας της 3-σουλφονυλ-4-αμινο-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (C₈H₁₁NO₉S₃) (MB=361)(MEGHMALI DYES AND INTERMEDIATES –LTD) (India).



2.2. ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Πεγάμετρο, Microprocessor pH Meter pH 535 multical (WTW)

Αναλυτικός ζυγός APX-100 (Denver Instruments GmbH, Germany)

Συσκευή βαφής κλειστού τύπου Rotadyer (Rochdale-Banbury, UK)

Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης Macbeth Color Eye με ενσωματωμένο λογισμικό Matchprobe 3000 (Macbeth)

Θάλαμος παρατήρησης Verivide, υπό πρότυπο φωτισμό D₆₅ (Leslie Huble Ltd)

Λάμπα φωτογήρανσης για τη δοκιμασία αντοχής στο φως (Q-Sun Xenon Test Chamber Model Xe-1-B (Q-Lab Europe Ltd, UK)

Αναδευτήρας Model RW/4H (UNIEQVIP)

Πυριαντήριο (W.C. Heraeus Holding GmbH, Hanau, Germany)

Συσκευή υπερδιήθησης εργαστηριακής κλίμακας (Gamma Filters, France)

Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους –ορατού UV-2101 (Shimadzu Europa GmbH, Germany)

Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης Macbeth Color Eye 3000 με ενσωματωμένο λογισμικό Matchprobe 3000 (Macbeth, Kollmorgen Instruments, U.S.A.)

Φασματοφωτόμετρο FT-IR Spectrum One Perkin Elmer (Perkin Elmer, USA)

Αγωγιμόμετρο, Conductimeter Basic 30 (Crison Instruments SA, Barcelona, Spain)

Τενσιόμετρο KSV70 (KSV Instruments, Finland)

Ιξωδόμετρο Brookfield, ViscoStar plus H (Fungilab, Barcelona, Spain)

Εκτυπωτής Epson Stylus SX110 (Epson Corporation)

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JSM 840A (JEOL)

Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) Miniflex (Rigaku)

Φασματοφωτόμετρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-OES (Teledyne Leeman)

2.3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.3.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 0.4 mg/l με όλα τα μονοαζωχρώματα I(1-3), II(1-3) καθώς και τα δισαζωχρώματα I(3-6), II(3-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c που συντέθηκαν καθώς και με τα υπερδιηθημένα χρώματα και μετρήθηκαν οι απορροφήσεις τους στο μέγιστο μήκος κύματος λ_{max} . Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις είναι το UV-2101 της εταιρείας Shimadzu. (Europa GmbH, Germany).

2.3.1.1. Μέτρηση απορρόφησης-διαπερατότητας (Νόμος Lambert-Beer)

Με τη βοήθεια των φωτομέτρων ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) προσδιορίζεται η ποσότητα του προσροφημένου χρώματος σε λουτρό βαφής και στο βαμμένο υπόστρωμα (ύφασμα ή νήμα) μετά από εκχύλιση του με έναν κατάλληλο οργανικό διαλύτη (μεθανόλη, αιθανόλη, DMF, πυριδίνη, χλωροβενζόλιο κ.λ.π.).

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

Η συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα προσδιορίζεται με βάση τον νόμο των **Lambert-Beer**:

$$I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd} \quad (1.1) \quad \text{ή} \quad \log I_0 / I = A = \epsilon cd \quad (1.2)$$

Όπου I , η ένταση διερχόμενης ακτινοβολίας

I_0 , η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

c , η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/L

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

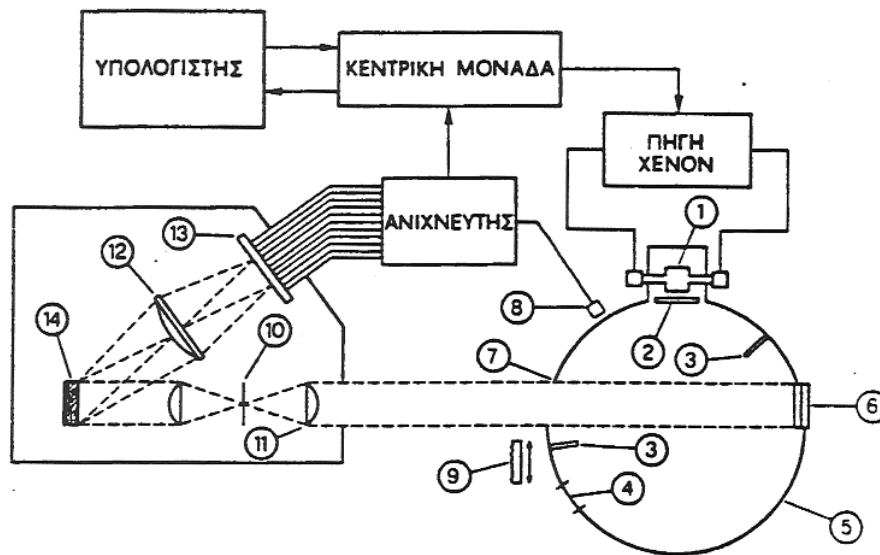
ϵ , ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης σε $L \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, για ορισμένο μήκος κύματος (λ_{max}) που αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε χρωστικής.

Το A καλείται **απορρόφηση (Absorbance)** ή **οπτική πυκνότητα (Optical Density)** και δίνεται απευθείας από το φασματοφωτόμετρο [145].

2.3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ-ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (Νόμος Kubelka-Munk)

Στα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης (σχήμα 2.1) η πηγή του φωτός είναι μια λάμπα αλογόνου ή ένα αέριο εκπομπής Xenon. Το φως μιας πηγής φωτισμού Xenon, που

προσομοιάζει με την πρότυπη φωτεινή πηγή D65, αφού διαχυθεί σε λευκή σφαίρα φωτίζει το προς εξέταση δείγμα. Το ανακλώμενο φως από το έγχρωμο δείγμα, αφού αναλυθεί μέσω μονοχρωμάτορα, καταγράφεται σε 17 μ.κ. από 380 μέχρι 700 nm. Ταυτόχρονα μια δεύτερη λάμψη φωτίζει μόνο τη λευκή επιφάνεια της σφαίρας και το ανακλώμενο φως πάλι μέσω του μονοχρωμάτορα καταγράφεται στα ίδια μήκη κύματος και έτσι μετρείται η % ανάκλαση του δείγματος σε όλο το ορατό φάσμα σχετικά με πρότυπη λευκή επιφάνεια



Σχήμα 2.1: Παράσταση φασματοφωτομέτρου ανάκλασης διπλής δέσμης.

1 πηγή Xenon, 2 φίλτρο D65, 3 κινητό φράγμα, 4 παγίδα γαλάδας, 5 σφαίρα, 6 δείγμα, 7 έξοδος δέσμης για καταγραφή, 8 ανιχνευτής ανάκλασης αναφοράς, 9 πρίσμα, 10 σχισμή, 11 φακός, 13 φωτοδιόδοι, 14 φράγμα περίθλασης[145]

Με τη βοήθεια της φασματοφωτομετρίας ανάκλασης προσδιορίζεται άμεσα η ποσότητα του προσροφημένου χρώματος στο βαμμένο υπόστρωμα (ύφασμα ή ίνες). Όταν το φως προσπίπτει επάνω στο βαμμένο δείγμα, εκτρέπεται από την ευθύγραμμη διάδοση του και σκεδάζεται (αλλάζει διεύθυνση), ανακλάται και/ή απορροφάται. Η σχέση μεταξύ της ποσότητας του ανακλώμενου και της συγκέντρωσης C του χρώματος στο υπόστρωμα δίνεται από την εξίσωση **Kubelka – Munk** [146]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = AC \quad (1.3)$$

όπου

K, ο συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από τη ποσότητα του χρώματος

S, ο συντελεστής σκέδασης που εξαρτάται μόνο από το υπόστρωμα

R%, η ανάκλαση

A, σταθερά που εξαρτάται από το χρώμα, το μήκος κύματος και το υπόστρωμα

C, η συγκέντρωση της χρωστικής (% κ.β.) στο υπόστρωμα

Το φασματοφωτόμετρο ανάκλασης καταγράφει την εκατοστιαία ανάκλαση (%R) μονοχρωματικής δέσμης σε όλη την περιοχή του ορατού φάσματος (400-700nm) ως προς την πρότυπη λευκή επιφάνεια του οργάνου. Η καμπύλη ανάκλασης ενός βαμμένου υποστρώματος, όπως και η καμπύλη αναφοράς είναι χαρακτηριστική του χρώματος.

Η εξίσωση Kubelka-Munk εφαρμόζεται για το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης του χρώματος. Σύμφωνα με το νόμο αυτό η ποσότητα K/S είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του χρώματος στο υπόστρωμα. Έτσι είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η άγνωστη συγκέντρωση του χρώματος σε βαμμένο υπόστρωμα με βάση μια καμπύλη αναφοράς, που γίνεται από μετρήσεις της ανάκλασης στο λ_{\max} του χρώματος μιας σειράς προτύπων βαμμένων δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Από τις αντίστοιχες ενδείξεις R% του φασματοφωτόμετρου υπολογίζονται οι τιμές K/S και στη συνέχεια κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αυτή ισχύει για τον υπολογισμό της άγνωστης συγκέντρωσης c, μόνο στην περιοχή γραμμικής εξάρτησης του K/S με τη συγκέντρωση του c .

Το φασματοφωτόμετρο μετράει απευθείας τις συντεταγμένες CIELAB L*, a*, b*, C* και h°.

2.3.2.1. Στοιχεία χαρακτηρισμού του χρώματος –Σύστημα CIELAB

Η υποκειμενική αίσθηση του χρώματος εξαρτάται από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας ή από τη συμβολή των μ.κ. διαφόρων ακτινοβολιών του ηλιακού φάσματος, που δέχεται το ανθρώπινο μάτι. Έτσι η εμφάνιση ενός υποστρώματος π.χ. ως κίτρινου, οφείλεται στην απορρόφηση του συμπληρωματικού του χρώματος (μπλε) και στην ανάκλαση των υπόλοιπων ακτινοβολιών του ορατού φάσματος, οι οποίες δίνουν στο μάτι την αίσθηση του κίτρινου χρώματος, είτε, σπανιότερα, στην

απορρόφηση όλων των ακτινοβολιών του ορατού φάσματος πλην του κίτρινου, το οποίο ανακλώμενο δίνει στον οφθαλμό την αίσθηση του κίτρινου. Ένα έγχρωμο αντικείμενο που απορροφά την κίτρινη ακτινοβολία σε μ.κ.580-595 nm φαίνεται ως μπλε (435-480 nm) και αντιστρόφως (αφαιρετική μίξη).

Σύμφωνα με την τριχρωματική θεωρία του Young η αντίληψη του χρώματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός πολύπλοκου συστήματος, που περιλαμβάνει το μάτι, το νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο. Το μάτι βλέπει το αντικείμενο, εστιάζει την εικόνα στον αμφιβληστροειδή και τη στέλνει διαμέσου του οπτικού νεύρου στον εγκέφαλο. Στον αμφιβληστροειδή υπάρχουν ειδικά κύτταρα, τα ραβδία και τα κωνία, που δρουν ως ανιχνευτές φωτός. Τα ραβδία είναι πολύ ευαίσθητα σε πολύ μικρές ποσότητες φωτός, μας επιτρέπουν να βλέπουμε στο σκοτάδι, αλλά δεν συμμετέχουν στην αντίληψη του χρώματος. Αντίθετα τα κωνία είναι ευαίσθητα στο πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων του Hering, οι αποδέκτες της ακτινοβολίας στον εγκέφαλο είναι οργανωμένοι σε ζεύγη συμπληρωματικών χρωμάτων: άσπρο/ μαύρο, κόκκινο/ πράσινο, κίτρινο/ μπλε, έτσι ώστε ο κάθε υποδοχέας να δίνει απάντηση μόνο για ένα από τα χρώματα του κάθε ζεύγους και ποτέ συγχρόνως και για τα δύο [147].

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

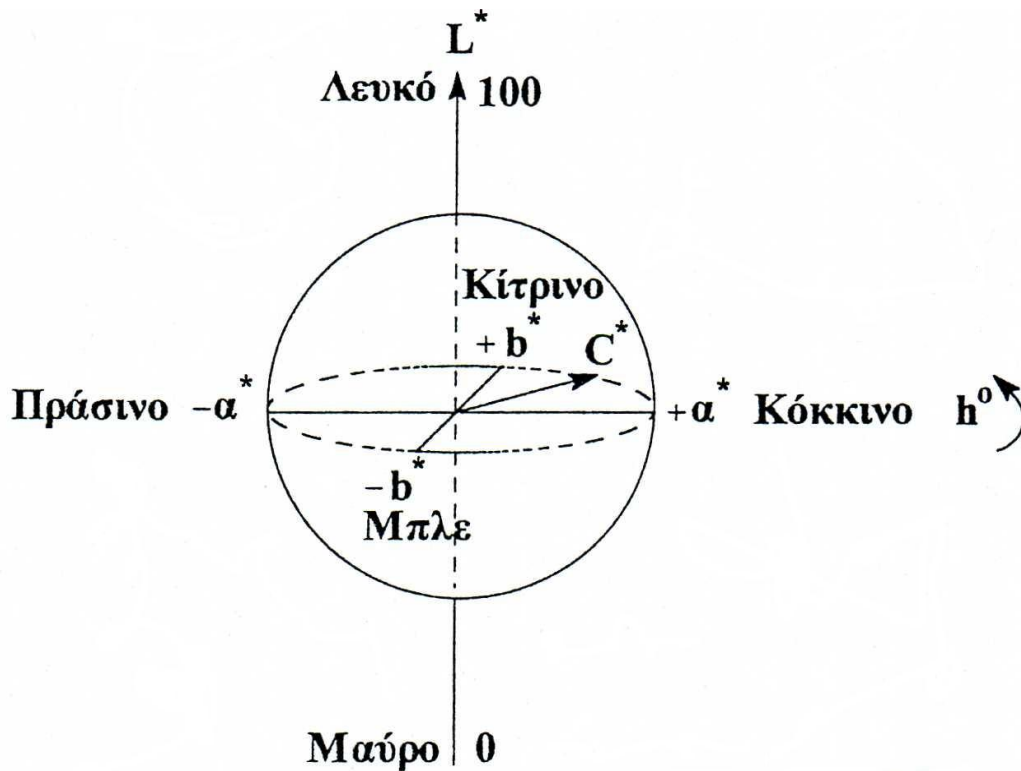
i. Τη **χρoιά h (hue angle)** η οποία μετράται σε μοίρες και προσδιορίζει την απόχρωση παίρνοντας τιμές 0° - 90° για κόκκινο-πορφυρό, 90° - 180° για το κίτρινο, 180° - 270° για το γαλαζοπράσινο και 270° - 360° για το μπλε.

ii. Τη **φωτεινότητα L^* (Lightness)**, που χαρακτηρίζει ένα χρώμα ως φωτεινό ή σκοτεινό και διακρίνει το λευκό από το γκρι και το μαύρο, π.χ. φωτεινό ή σκούρο κόκκινο και

iii. Το **Κορεσμό ή χρωματική πυκνότητα C^* (Chroma ή Saturation)**, που προσδιορίζει τη συγκέντρωση δηλ. την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος ή διαφορετικά τη σχέση μεταξύ της εντονότητας και της φωτεινότητας της μελετώμενης απόχρωσης, π.χ. ανοιχτό ή ζωνρό (έντονο) κόκκινο .

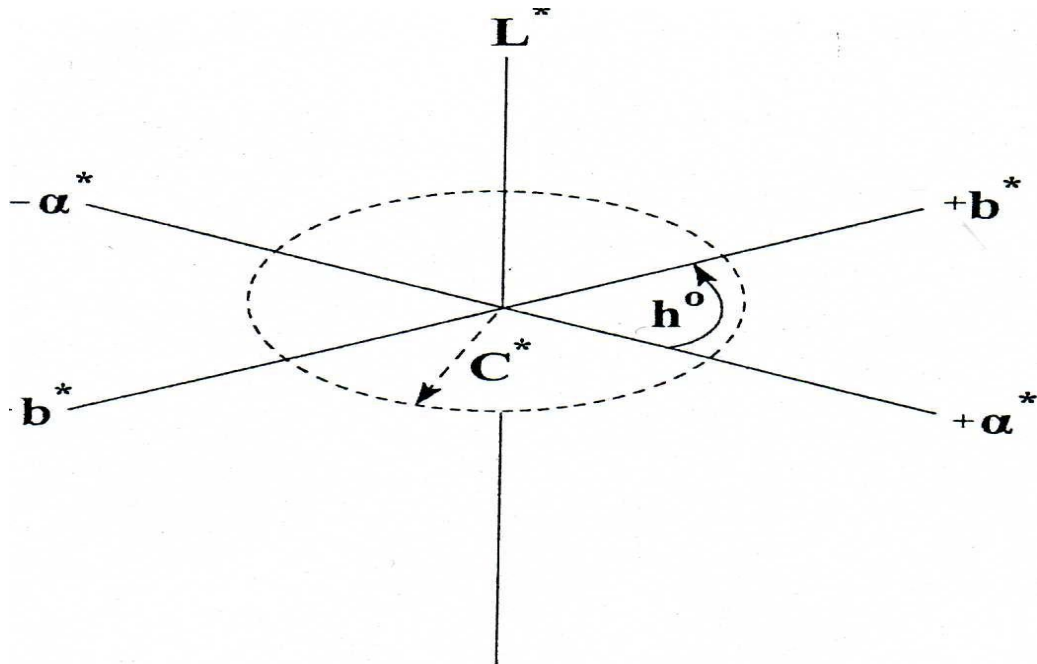
Για την ακριβή περιγραφή των χρωμάτων αναπτύχθηκαν διάφορα συστήματα-μοντέλα. Το σύστημα CIELAB (1976) είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο. Ο χρωματικός χώρος CIELAB μοιάζει με σφαίρα, μέσα στην οποία μπορεί να τοποθετηθεί κάθε χρώμα [148] (Σχήμα 2.2).

Έτσι, όλα τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε ένα τρισδιάστατο χρωματικό χώρο, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (2.2), όπου η χροιά h° και ο κορεσμός C^* βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και κάθετα σε αυτό είναι ο άξονας της φωτεινότητας L^* (μαύρο-λευκό), ο οποίος βαθμολογείται σε μονάδες 0(μαύρο)- 100(λευκό). Ο κορεσμός σε αυτόν τον άξονα έχει τιμή μηδέν και αυξάνεται προς την περιφέρεια.



Σχήμα 2.2: Τρισδιάστατη παρουσίαση των χρωμάτων στο σύστημα CIELAB

Στο σύστημα αυτό κάθε χρώμα περιγράφεται από τις **καρτεσιανές συντεταγμένες** L^* , a^* , b^* ή από τις **κυλινδρικές συντεταγμένες** L^* , C^* , h° [149] (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3:Καρτεσιανές και κυλινδρικές συντεταγμένες του χρωματικού χώρου CIELAB.

Ο κορεσμός χρώματος αποδίδεται από το μέγεθος της αντίστοιχης πολικής ακτίνας C^* και η χροιά από τη γωνία h° , που σχηματίζει ο π καρτεσιανός άξονας a^* με την πολική ακτίνα C^* , και η τιμή τους δίνεται από τις σχέσεις:

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

$$h^\circ = \text{τοξ εφ}(b^*/a^*) = 1/\text{εφ}(b^*/a^*)$$

Η γωνία h° , εκφράζεται σε μια κλίμακα $0-360^\circ$ [$a^*(+)=0^\circ$ (κόκκινο), $a^*(-)=180^\circ$, (πράσινο) $b^*(+)=90^\circ$, (κίτρινο) $b^*(-)=270^\circ$ (μπλε)] και μετριέται με κατεύθυνση αντίθετη από τη φορά των δεικτών του ρολογιού [150].

2.3.3.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)

Η τεχνική του μετασχηματισμού Fourier βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της φασματοσκοπίας IR με ταυτόχρονη εκμετάλλευση όλων των συχνοτήτων της πηγής, αντί της διαδοχικής σάρωσης [151,152].

Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων, ο οποίες καλούνται σειρές Fourier.

Η «καρδιά» ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι το ιντερφερόμετρο το οποίο σχεδιάστηκε από τον Albert Michelson το 1891.

Στην διάταξη αυτή η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης, ο οποίος μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος το ανακλά. Όταν η φωτεινή δέσμη προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης στο σημείο O, ένα μέρος ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο σε απόσταση OS και ένα μέρος μεταδίδεται σε κινητό κάτοπτρο σε απόσταση OM. Οι ακτίνες που ανακλώνται από τα κάτοπτρα, επανέρχονται στο διαχωριστή, όπου το μισό κάθε ακτίνας μεταδίδεται και το μισό ανακλάται. Μια επανενωμένη δέσμη διέρχεται στη διεύθυνση του ανιχνευτή και μια άλλη και μια άλλη επανέρχεται πίσω στην πηγή. Επειδή οι διαδρομές OM και OS δεν είναι ίσες, τα δύο κύματα που φθάνουν στον ανιχνευτή, δεν βρίσκονται στην ίδια φάση. Η διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από τα δύο κύματα στο ιντερφερόμετρο του σχήματος είναι $2(OM-OS)$ και καλείται υστέρηση (retardation), δ . Η γραφική παράσταση της έντασης φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση δ καλείται ιντερφερογράφημα (interferogram).

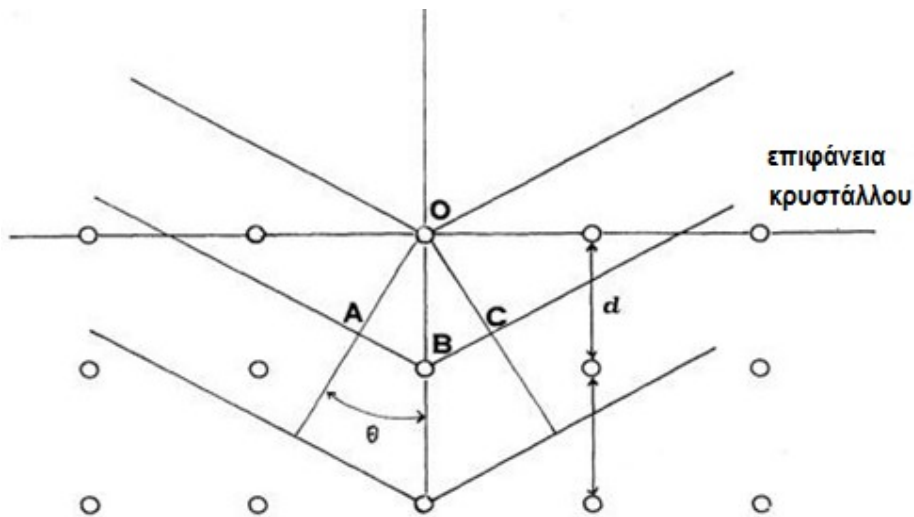
Σε ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και του ανιχνευτή. Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος το ιντερφερογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Πρώτα καταγράφεται το ιντερφερογράφημα του δείγματος αναφοράς, δηλαδή του διαλύτη, και μετασχηματίζεται σε φάσμα. Στη συνέχεια καταγράφεται και μετασχηματίζεται σε φάσμα το ιντερφερογράφημα του δείγματος στον ίδιο διαλύτη και την ίδια κυψελίδα. Το ηλίκο του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση με το πρώτο είναι το φάσμα υπερύθρου του δείγματος.

Στη παρούσα εργασία το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε, ήταν το FTIR-2000, Perkin-elmer Dresden, Germany

2.3.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-Ray Diffraction, XRD)

Με την περίθλαση των ακτίνων-X επιτυγχάνεται η μελέτη της δομής των υλικών και η ταυτοποίηση στερεών φάσεων, ενώ με τη διεύρυνση των κορυφών περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων σε χαμηλές γωνίες εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με τη διασπορά μιας στερεάς φάσης.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης των ακτίνων αυτών. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X από μια σειρά παράλληλων δικτυωτών επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4 [153].



Σχήμα 2.4: Περίθλαση ακτίνων-X από μια σειρά παράλληλων δικτυωτών επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος.

Η σκέδαση της ακτινοβολίας στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα οδηγεί σε φαινόμενα συμβολής, όπως με τα οπτικά φράγματα. Σύμφωνα με τον W.L. Bragg, για να υπάρξει σε κάποιο σημείο ενίσχυση λόγω συμβολής θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω σχέσεις

$$AB + BC = n\lambda \quad (2.1)$$

$$AB = BC = d\eta\mu\theta \quad (2.2)$$

Από τις παρακάτω δύο εξισώσεις προκύπτει η γνωστή εξίσωση του Bragg

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (2.3)$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X, d η απόσταση μεταξύ των παράλληλων δικτυωτών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και θ η γωνία στην οποία θα συμβεί ενισχυτική συμβολή των περιθλώμενων από ένα υλικό ακτίνων-X (παίρνει καθορισμένες τιμές, χαρακτηριστικές του εξεταζόμενου υλικού).

Τα φάσματα περίθλασης κρυσταλλικών δειγμάτων χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων, που περιέχονται στο δείγμα. Η American Society for Testing Materials (ASTM) έχει καταγράψει σε ένα σύνολο από κάρτες δεδομένα φασμάτων περίθλασης των πλέον διαδεδομένων κρυσταλλικών ενώσεων. Στις κάρτες περιέχονται πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή της ένωσης, καθώς και οι πλεγματικές αποστάσεις d του κρυσταλλικού της πλέγματος με τις σχετικές εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών. Οι κάρτες αυτές χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Το τελευταίο δεν είναι εύκολο και άμεσο, όπως όταν επιχειρείται απλώς η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα. Τα χρώματα της παρούσας διατριβής χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια του περιθλασίμετρου Richard Seifort 3003 TT, Ahrenburg, Germany.

2.3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ ICP-OES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY)

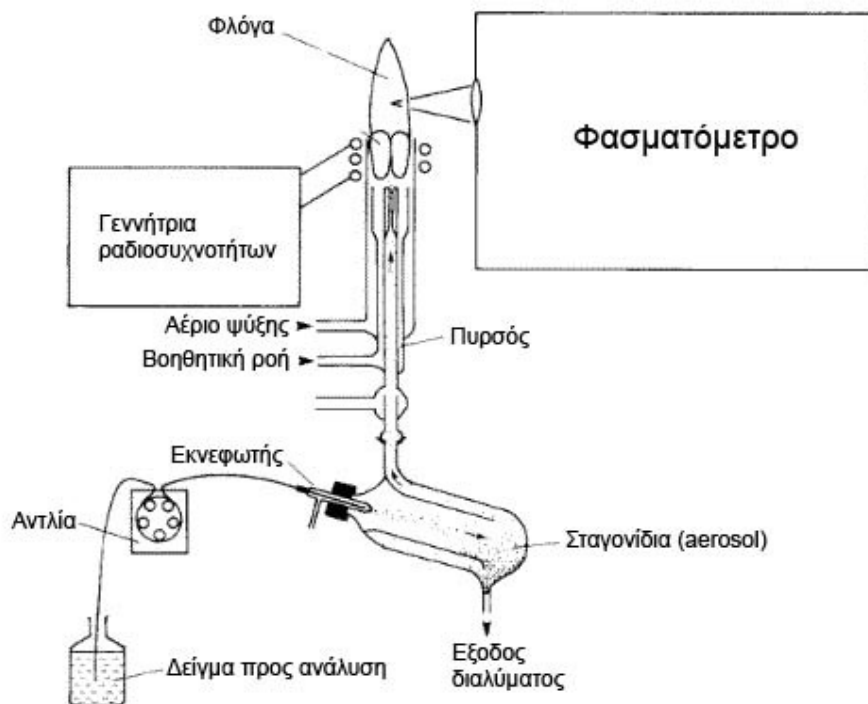
Η τεχνική ICP-OES είναι αναγνωρισμένη ως μια από τις καλύτερες μεθόδους για την ανάλυση κύριων στοιχείων, αλλά και αρκετών ιχνοστοιχείων. Το δείγμα το οποίο πρόκειται να αναλυθεί, αν είναι στερεό, πρώτα διαλυτοποιείται και στη συνέχεια αναμιγνύεται με νερό πριν εισαχθεί στο «πλάσμα» [154].

Τα άτομα που βρίσκονται μέσα στο πλάσμα εκπέμπουν φως (φωτόνια) με χαρακτηριστικό μήκος κύματος για κάθε στοιχείο. Το φως καταγράφεται από ένα ή περισσότερα οπτικά φασματοφωτόμετρα και αφού βαθμονομηθεί με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων (standards) υπολογίζεται η ποσότητα του στοιχείου στο αρχικό δείγμα.

Ένα όργανο ICP-OES αποτελείται από ένα δειγματολήπτη, ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα για την παραγωγή του σήματος και έναν υπολογιστή για τον έλεγχο της ανάλυσης [154].

Το πιο κοινό δειγματοληπτικό σύστημα αποτελείται από μια αντλία (peristaltic pump) κι ένα τριχοειδή σωλήνα, έτσι ώστε να υπάρχει μια συνεχής ροή του υπό ανάλυση διαλύματος προς τον νεφοποιητή (nebuliser), ο οποίος το μετατρέπει σε σταγονίδια. Τα μεγαλύτερα σταγονίδια απομακρύνονται μέσω μίας ειδικής εξόδου, ενώ τα λεπτότερα μεταφέρονται μέσω του αερίου στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα [154]. Το ICP χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων Na^+ , K^+ , Li^+ .

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ενός ICP-OES φαίνεται στο σχήμα 2.5

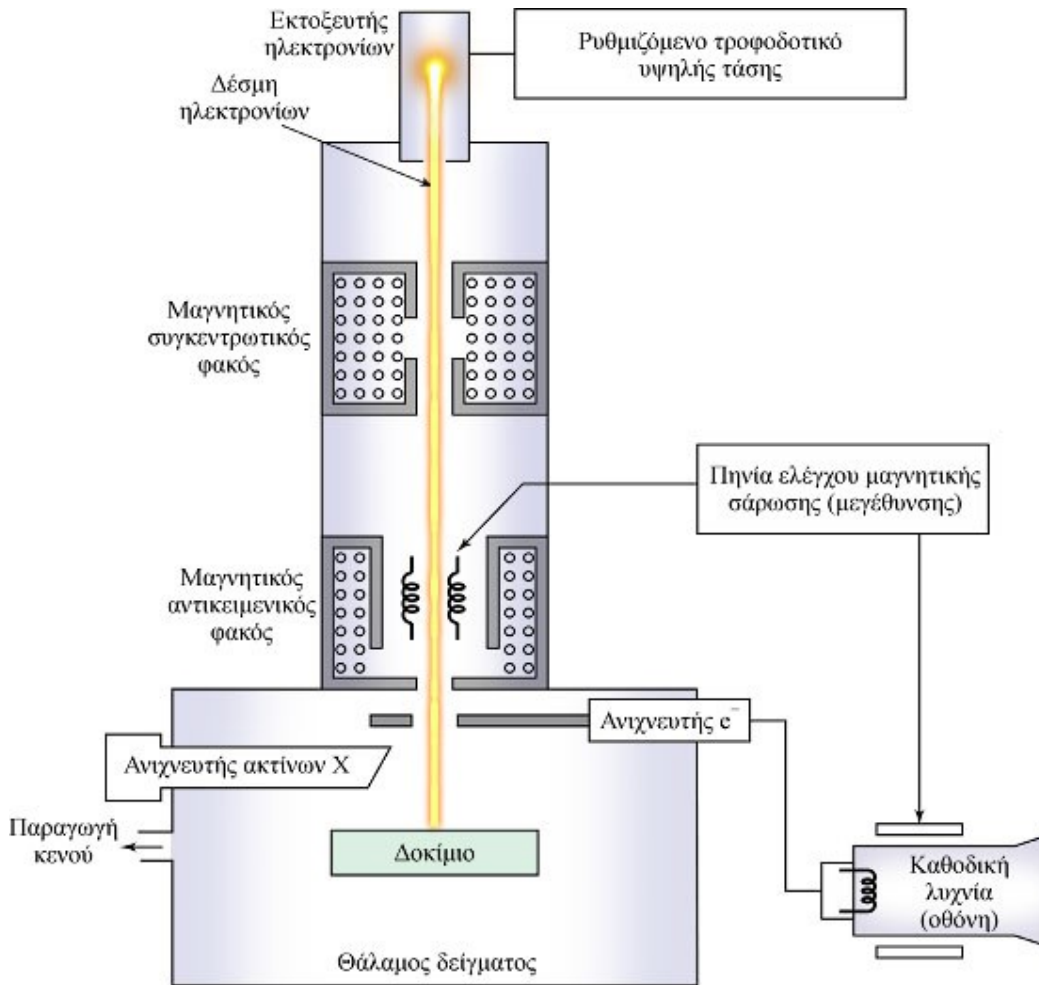


Σχήμα 2.5: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα ενός ICP-OES

2.3.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, SEM) [155]

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μεγεθύνει την εικόνα ενός δείγματος μέχρι περίπου 10^5 φορές. Τα ηλεκτρόνια είναι δυνατό να «ανακλαστούν» (οπισθοσκεδαστούν) από ένα ογκώδες

δείγμα. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα τα προσπίπτοντα **κύρια ηλεκτρόνια** να παράσχουν ενέργεια στα ηλεκτρόνια των ατόμων, που υπάρχουν σε ένα στερεό, τα οποία απελευθερώνονται στη συνέχεια ως **δευτερεύοντα ηλεκτρόνια**. Τα ηλεκτρόνια αυτά εκπέμπονται με ένα εύρος ενεργειών, καθιστώντας δύσκολη τη εστίασή τους από ηλεκτρονικούς φακούς σε μια εικόνα. Εν τούτοις, υπάρχει εναλλακτικός τρόπος σχηματισμού εικόνας, που χρησιμοποιεί την αρχή σάρωσης: τα κύρια ηλεκτρόνια εστιάζονται σε μιας μικρής διαμέτρου ηλεκτρονική δέσμη, που σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, εκμεταλλευόμενα το γεγονός ότι τα ηλεκτροστατικά ή μαγνητικά πεδία, που εφαρμόζονται στις σωστές γωνίες ως προς την ακτίνα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αλλάξουν την κατεύθυνση της διαδρομής της. Με την ταυτόχρονη σάρωση σε δύο κάθετες διευθύνσεις μια τετραγωνική ή ορθογώνια περιοχή ενός δείγματος μπορεί να καλυφθεί και να σχηματιστεί η εικόνα μιας περιοχής με τη συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από κάθε σημείο του δείγματος. Μια τυπική διάταξη SEM φαίνεται στο Σχήμα 2.6 [156].



Σχήμα 2.6: Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Ένα μοντέρνο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξασφαλίζει ανάλυση εικόνας μεταξύ 1 και 10nm, πολύ ανώτερη δηλαδή από την ανάλυση ενός απλού μικροσκοπίου. Επιπρόσθετα, οι εικόνες SEM έχουν σχετικά μεγάλο βάθος εστίασης. Τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων, που απεικονίζονται από το επίπεδο της εστίασης, εμφανίζονται σχεδόν καθαρά και εστιασμένα. Το γεγονός αυτό προκύπτει από το ότι τα ηλεκτρόνια στο SEM «ταξιδεύουν» πολύ κοντά στον οπτικό άξονα, κάτι που είναι απαραίτητο για τη λήψη εικόνων υψηλής ανάλυσης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM Zeiss Supra 55VP, Jena, Germany.

2.4 ΣΥΝΘΕΣΗ

2.4.1 Μονοαζωχρώματα αντίδρασης I(1-3)

Διαζώτωση

Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 160 ml κρύο νερό και 56.26 gr θειικού εστέρα της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (MB=281, 0.2 mole) και αναδεύονται για 2 ώρες. Κατόπιν το διάλυμα οξινίζεται με 21.2 ml υδροχλωρικό οξύ 10N.

Στη συνέχεια προστίθενται 21.2 ml νιτρώδες νάτριο (NaNO_2 50% w/v διάλυμα σε νερό, 34 ml KNO_2 50% w/v για το άλας με K) και η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-12 °C με τη προσθήκη πάγου. Η πρόσθεση του νιτρώδους νατρίου συνήθως λαμβάνει χώρα από 30 λεπτά έως 2 ώρες. Το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα με διατήρηση της θερμοκρασίας στους 8-12 °C.

Σύζευξη

Προστίθενται 480 ml κρύου νερό και η θερμοκρασία διατηρείται στους 6-10 °C με τη προσθήκη πάγου. Η περίσσεια του νιτρώδους εξουδετερώνεται με σουλφαμικό οξύ. Προστίθενται 65.70 gr 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H acid)(MB=319, 0.2 mole) σταδιακά σε 2 ώρες. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 8-12 °C με τη προσθήκη πάγου. Το διάλυμα αναδεύεται για 8 ώρες. Ο όγκος είναι >640 ml, pH <1, και η θερμοκρασία στους 8-12 °C. Προστίθενται 26 gr όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3)(31 g KHCO_3 για το άλας με K, 14 g Li_2CO_3 για το άλας με Li) έως το pH γίνει 4-4.5 στο τέλος της σύζευξης. Η προσθήκη λαμβάνει χώρα σε 2 ώρες. Ανάδευση για 2 ώρες και διατήρηση του pH στο 4-4.5 προσθέτοντας αν είναι απαραίτητο όξινο ανθρακικό νάτριο. Μετά το τέλος της διεργασίας το διάλυμα ξηραίνεται στους 102 °C και ζυγίζεται.

2.4.2.Μονοαζωχρώματα αντίδρασης II(1-3)

Διαζώτωση

Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 40 ml κρύο νερό και 17.05 g θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (MB=281, 0.05 mole) και αναδεύονται για 2 ώρες. Κατόπιν το διάλυμα οξινίζεται με 5.3 ml υδροχλωρικό οξύ 10N.

Στη συνέχεια προστίθενται 6.9 ml νιτρώδες νάτριο (NaNO_2 50% w/v διάλυμα σε νερό, 8.5 ml KNO_2 50% w/v για το άλας με κάλιο) και η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-12 °C με τη προσθήκη πάγου.

Η πρόσθεση του νιτρώδους νατρίου συνήθως λαμβάνει χώρα από 30 λεπτά έως 2 ώρες. Το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα με διατήρηση της θερμοκρασίας στους 8-12 °C.

Σύζευξη

Προστίθενται 120 ml κρύου νερό και η θερμοκρασία διατηρείται στους 6-10 °C με τη προσθήκη πάγου. Η περίσσεια του νιτρώδους εξουδετερώνεται με 0.25 g σουλφαμικό οξύ. Προστίθενται 15.96 g 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid)(MB=319, 0.05 mole) σταδιακά σε 2 ώρες. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 8-12 °C με τη προσθήκη πάγου. Το διάλυμα αναδεύεται για 8 ώρες. Ο όγκος είναι >160 ml το pH <1, και η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-12 °C. Προστίθενται 6.6 g όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3 , KHCO_3 για το άλας με K, Li_2CO_3 για το άλας με Li) έως το pH γίνει 4-4.5 στο τέλος της σύζευξης. Η προσθήκη λαμβάνει χώρα σε 2 ώρες Πραγματοποιείται ανάδευση για 2 ώρες και διατήρηση του pH στο 4-4.5 και αν κρίνεται απαραίτητο προστίθεται όξινο ανθρακικό νάτριο. Μετά το τέλος της διεργασίας το διάλυμα ξηραίνεται στους 102 °C και ζυγίζεται. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία TLC.

Τα εκλουστικά που χρησιμοποιούνται είναι:

εκλουστικό α: πυριδίνη/25% NH_4OH /πεντανόλη: vol 1/1/1

εκλουστικό β: ισοβουτανόλη/κ-προπανόλη/οξικός αιθυλεστέρας/ H_2O :20/40/10/30

Στον πίνακα 2.1 δίνονται για κάθε χρώμα αντίδρασης II, ο μοριακός τύπος του χρώματος, το μοριακό του βάρος καθώς και η ποσότητα (moles) αμίνης και του συζεύκτη. Το βάρος του προϊόντος είναι αυτό που προκύπτει μετά από ξήρανση του προϊόντος σύνθεσης. Η ξήρανση γίνεται στους ~100 °C για ~24 ώρες και λαμβάνεται σε στερεή μορφή το χρώμα αντίδρασης το οποίο μετά υποβάλλεται σε διεργασία υπερδιήθησης για να ληφθεί χρώμα καθαρό υψηλής απόδοσης (πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις σε προϊόν ακάθαρτο προϊόντος (χρώματος) για τις συνθέσεις των μονοαζωχρωμάτων I(1-3),II(1-3)

Μονοαζωχρώματα αντίδρασης I(1-3),II(1-3)	MB	Βάρος (g) Αμίνης	Βάρος (g) Συζεύκτη	Βάρος Προϊόντος (g)
$C_{18}H_{14}N_3Na_3O_{13}S_4$ I.1	677	56.26 g	65.7 g	144.1 gr
$C_{18}H_{14}N_3K_3O_{13}S_4$ I.2	725	56.26 g	65.7 g	142.42 gr
$C_{18}H_{14}N_3Na_2LiO_{13}S_4$ I.3	661	28.13 g	31.85 g	64.98 gr
$C_{20}H_{18}N_3Na_3O_{15}S_4$ II.1	737	17.05 g	15.96 g	37.13 gr
$C_{20}H_{18}N_3K_3O_{15}S_4$ II.2	785	17.05 g	15.96 g	38.96 gr
$C_{20}H_{18}N_3Na_2LiO_{15}S_4$ II.3	721	17.05 g	15.96 g	33.66 gr

2.4.3 Δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6)

Διαζώτωση

Σε ποτήρι ζέσεως των 800 ml προστίθενται 56.26 g θεικού εστέρα της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (MB=281.3, 0.2mole) τα οποία διαλύονται σε 100 ml νερού θερμοκρασίας 5-10° C. Αναδεύεται για 2 ώρες και κατόπιν οξινίζεται με 21.2 ml υδροχλωρικού οξέος 10 N. Με την προσθήκη πάγου η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-10 °C. Η διαζώτωση γίνεται με 27.6 ml NaNO₂ (διαλύματος 50% w/v σε νερό, 34 ml KNO₂, 50% w/v για το άλας με κάλιο) διατηρώντας τη θερμοκρασία 8-12 °C με την προσθήκη πάγου. Η προσθήκη του διαλύματος γίνεται σταδιακά από 30 λεπτά έως 2 ώρες. Ο τελικός όγκος πρέπει να είναι μικρότερος < 280 ml, η θερμοκρασία στους 8-12 °C και η ανάδευση συνεχής για 1 ώρα. Πριν τη σύζευξη η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 8-10 °C και ο όγκος στα 280 ml. Η περίσσεια του νιτρώδους εξουδετερώνεται με 1 gr σουλφαμιδικού οξέος.

Σύζευξη

Προστίθενται 30.3 g 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid)(MB=319, 0.1 mole) σταδιακά από 30-45 λεπτά. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-10 °C, ο τελικός όγκος στα 340-380 ml και pH < 1. Ανάδευση για 4 ώρες (hrs) στους 8-10 °C μετά την πρόσθεση του συζεύκτη.

Με διατήρηση της θερμοκρασίας στους 8-12 °C προστίθεται σταδιακά από 60-90 λεπτά (εξαρτάται από τον αφρό που σχηματίζεται) 28 g όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) (33 g KHCO₃ για το άλας με κάλιο και 14 g LiCO₃ για το άλας με λίθιο) έως το pH φθάσει στο 4.5-5. Αν ο αφρός δημιουργεί πρόβλημα προστίθεται αντιαφριστικό Σ' αυτό το στάδιο η μάζα αντίδρασης είναι διαλυτή. Ο τελικός όγκος είναι 440 ml. Η πάστα τοποθετείται σε πυριατήριο στους 102 °C και ξηραίνεται. μέχρι ξηρού. Κατόπιν ζυγίζεται.

2.4.4 Δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6)

Διαζώτωση

Σε ποτήρι ζέσεως των 500 ml προστίθενται 17.05 g θειικού εστέρα της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης (MB=341, 0.05mole,). διαλύονται σε 25 ml νερού θερμοκρασίας 5-10° C. Αναδεύεται για 2 ώρες και κατόπιν οξινίζεται με 5.3 ml υδροχλωρικού οξέος 10N. Με την προσθήκη πάγου η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-10 °C. Η διαζώτωση γίνεται με 6.9 ml NaNO₂ (διαλύματος 50% w/v σε νερό, 8.5 ml KNO₂ για το άλας με κάλιο) διατηρώντας τη θερμοκρασία 8-12 °C με την προσθήκη πάγου. Η προσθήκη του διαλύματος γίνεται σταδιακά από 30 λεπτά έως 2 ώρες. Ο τελικός όγκος πρέπει να είναι μικρότερος < 70 ml, η θερμοκρασία στους 8-12 °C και η ανάδευση να συνεχίζεται για 1 ώρα. Πριν τη σύζευξη η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 8-10 °C, ο όγκος στα 70 ml. και η περίσσεια του νιτρώδους εξουδετερώνεται με 0.25 gr σουλφαμιδικού οξέος.

Σύζευξη

Προστίθενται 8 gr 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης , H acid (MB= 319, 0.025 mole) σταδιακά από 30-45 λεπτά. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 8-10 °C, ο

τελικός όγκος στα 85-95 ml και pH < 1. Ανάδευση για 4 ώρες στους 8-10 °C μετά την πρόσθεση του συζεύκτη. Με διατήρηση της θερμοκρασίας στους 8-12 °C προστίθεται σταδιακά από 60-90 λεπτά (εξαρτάται από τον αφρό που σχηματίζεται) 6 gr NaHCO₃ (όξινο ανθρακικό νάτριο)(7.82 g KHCO₃ για το άλας με κάλιο, 4 g Li₂CO₃ για το άλας με Li) έως το pH φθάσει στο 4.5-5. Λόγω του έντονου αφρισμού προστέθηκε αντιαφριστικό. Σ' αυτό το στάδιο η μάζα αντίδρασης είναι διαλυτή. Ο τελικός όγκος είναι περίπου 110 ml. Η πάστα τοποθετείται σε πυριατήριο στους 102 °C και ξηραίνεται. μέχρι ξηρού. Κατόπιν ζυγίζεται.

Στον πίνακα 2.2 δίνονται για κάθε δισαζώχρωμα αντίδρασης, ο μοριακός τύπος του χρώματος, το μοριακό του βάρος καθώς και η ποσότητα (moles) αμίνης και του συζεύκτη. Το βάρος του προϊόντος είναι αυτό που προκύπτει μετά από ξήρανση του προϊόντος σύνθεσης.

Πίνακας 2.2: Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις σε προϊόν ακάθαρτου προϊόντος (χρώματος) για τις συνθέσεις των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6)

Δισαζωχρώματα αντίδρασης I(3-6),II(3-6)	MB	Βάρος (g) Αμίνης	Βάρος (g) Συζεύκτη	Βάρος Προϊόντος (g)
$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	991	56.26 g	30.3 g	97.05 g
$C_{26}H_{21}N_5K_4O_{19}S_6$	1056	56.26 g	30.3 g	114.32 g
$C_{26}H_{21}N_5Na_2Li_2O_{19}S_6$	959	28.13 g	15.15 g	53.42 g
$C_{30}H_{24}N_5Na_4O_{23}S_6$	1106	17.05 g	8 g	26.16 g
$C_{30}H_{24}N_5K_4O_{23}S_6$	1170	17.05 g	8 g	30.05 g
$C_{30}H_{24}N_5Na_2Li_2O_{23}S_6$	1070	17.05 g	8 g	28.37 g

2.5 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι(1-3), ΙΙ(1-3), Ι(4-6), ΙΙ(4-6)

Τα πειράματα υπερδιήθησης διεξήχθησαν σε μια εργαστηριακή μονάδα (Gamma Filters, France)(σχ. 2.7) υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής (crossflow ultrafiltration unit) εξοπλισμένη με μια αντλία διαφράγματος (PUREF LO) (θετικού εκτοπίσματος-positive displacement). Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σωληνοειδείς πολυαμιδικές τύπου ACF40 (PCI Membranes, UK). Τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα 2.3 [157]:

Πίνακας 2.3 : Χαρακτηριστικά της μεμβράνης AFC40 [157]

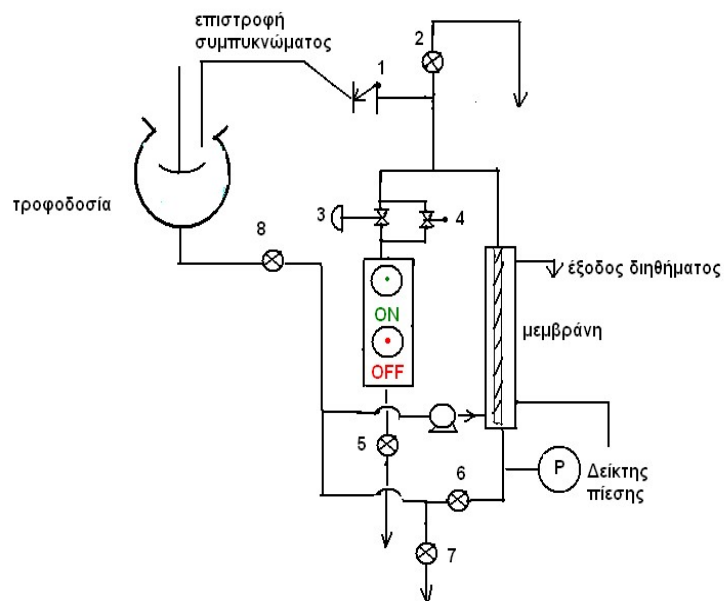
Χαρακτηριστικά	Τιμή
Μήκος	1.2 m
Διάμετρος	100 mm
Ενεργός Επιφάνεια μεμβράνης	0.9 m ²
Εύρος περιοχής pH	1.5-9.5
Μέγιστη Πίεση	60 bar
Μέγιστη Θερμοκρασία	60 °C
Μοριακό όριο διαχωρισμού (MWCO) Cut off	5000

Οι σωληνοειδείς μεμβράνες (AFC40) που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Σωληνοειδείς μεμβράνες AFC40, PCI, UK

Το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής συσκευής δίνεται στο Σχ. 2.7



Σχήμα:2.7 Πειραματική διάταξη της συσκευής υπερδιήθησης (ultrafiltration, UF).

Στα χαρακτηριστικά της μεμβράνης πρέπει να προστεθεί και η υψηλή υδροφιλικότητα, η οποία είναι σημαντική, γιατί τα υλικά αυτά εμφανίζουν μικρή τάση για έμφραξη σε αντίθεση με τα υδρόφοβα, που μπορούν να φράσουν τη μεμβράνη.

Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών, που επιτυγχάνεται από την αντλία διήθησης.

Τα χρώματα διηθούνται πριν την είσοδό τους στη συσκευή υπερδιήθησης. Η αρχική συγκέντρωση στα χρώματα είναι 4g/l (0.4 %w/v). Ο όγκος του χρώματος που εισάγεται στη συσκευή είναι 3lt. και στην πορεία προστίθενται 2 όγκοι νερού δηλ. 6 lt H₂O. (Diafiltration 2 vol). Η θερμοκρασία διατηρείται στους 40-50 °C και η πίεση στα 18 bar. Τα διαλύματα θερμαίνονται στους 45 °C, πριν εισαχθούν ως τροφοδοσία στη συσκευή υπερδιήθησης. Η θέρμανση γίνεται, για να αυξηθεί η διαλυτότητα και να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Το διάλυμα πρέπει να είναι πλήρως ομογενοποιημένο χωρίς αδιάλυτα συστατικά. Θέρμανση πραγματοποιείται και στους όγκους του απεσταγμένου νερού, που προστίθεται κατόπιν (6 λίτρα). Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη ογκομετρική παροχή του διηθήματος (permeate)

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Κλείνουν οι βάνες 5 και 7
2. Το υδατικό διάλυμα θερμαίνεται (~50°C) και τοποθετείται κατόπιν στη φιάλη τροφοδοσίας. Τίθεται σε λειτουργία ο αναδευτήρας, για να ομογενοποιήσει το διάλυμα.
3. Ανοίγει η βάνα 8 της τροφοδοσίας, έτσι ώστε να τρέξει η τροφοδοσία στους σωλήνες της διάταξης
4. Όταν εξέρχεται τροφοδοσία από την βάνα 2, συμπεραίνεται ότι η διάταξη έχει τροφοδοτηθεί και κλείνει η βάνα.
5. Κλείνει η βάνα 6, για να δημιουργηθεί πίεση
6. Η πειραματική διάταξη τίθεται σε λειτουργία
7. Με τη βάνα 3 ρυθμίζεται η πίεση στα 15-20 bar.
8. Η ροή ρυθμίζεται με την βάνα 1 (needle valve), έτσι ώστε να υπάρχει επαναροή (reflux) (~80%) της τροφοδοσίας Το υπόλοιπο 20% εξέρχεται της μεμβράνης.

9. Αφού τελειώσει η προσθήκη των όγκων νερού, ξεκινάει η συμπύκνωση (concentration) του διαλύματος, δηλαδή παύει η προσθήκη νερού και συνεχίζεται μόνο η απορροή του διηθήματος. Η συμπύκνωση συνεχίζεται μέχρι να μείνει περίπου η μισή ποσότητα από το αρχικό διάλυμα
10. Μηδενίζεται τότε η πίεση από τη βάνα 3
11. Ανοίγουν οι βάνες 5 και 7 για τη συλλογή του συμπυκνώματος. Το συμπύκνωμα που υπάρχει και στα σωληνάκια της βάνας 2, συλλέγεται επίσης
12. Συλλέγεται τέλος και από την κάτω έξοδο της μεμβράνης το τελευταίο διήθημα
13. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε και ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής με άφθονο νερό και απορρυπαντικό.

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

Η μονάδα μεμβράνης πρέπει να προστατεύεται, όταν βρίσκεται εκτός λειτουργίας για περισσότερο από 24 ώρες. Η έλλειψη συντήρησης της μεμβράνης μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη βιολογικών επικαθήσεων, οι οποίες προκαλούν προβλήματα στη λειτουργία της μονάδας UF, όπως είναι η πτώση πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης με αποτέλεσμα τη μικρότερη παροχή διηθήματος. Το συντηρητικό διάλυμα προστασίας της μεμβράνης είναι υδατικό διάλυμα (1% w/v) υδροθειώδους νατρίου (sodium hydrosulfite) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Στον πίνακα 2.4, παρατίθενται οι συνθήκες λειτουργίας της διάταξης της υπερδιήθησης: η διάρκεια, η θερμοκρασία, ο όγκος νερού που προστίθεται και η παροχή του διηθήματος για τα μονοαζωχρώματα I(1-3), II(1-3) και για τα δισαζωχρώματα I(4-6),II(4-6) αντίστοιχα καθώς και για το εμπορικό χρώμα Reactive Black 5 (RB5c).

Πίνακας 2.4: Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιηθήσεων των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3), II(1-3), I(4-6), II(4-6).

Χρώμα	Διάρκεια (hr)	Διακυμάνσεις Θερμοκρασίας (°C)	Μέση ογκομετρική παροχή διηθήματος (lt/h/m²)
I.1	2.	43-50	3.47
I.2	2	33-47	3.13
I.3	2.5	35-49	3.05
II.1	2.5	43-50	3.26
II.2	2	43-47	3.13
II.3	3.5	38-43	2.92
RB5c	1.5	43-47	4.5
I.4	2	43-47	4.79
I.5	1.5	43-50	4.03
I.6	2	43-50	3.5
II.4	2	35-48	3.54
II.5	3	34-46	3.26
II.6	3	33-45	3.4

Συγκέντρωση: 0.4% w/v

Αρχικός όγκος: 3l

Προστιθέμενος όγκος: 6l

2.6.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ I-IV ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

2.6.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 0.4 mg/l με όλα τα μονοαζωχρώματα I(1-3), II(1-3) και τα δισαζωχρώματα I(4-6), II(4-6), που συντέθηκαν, του εμπορικού χρώματος RB5c, καθώς επίσης και με τα υπερδιηθημένα χρώματα. Μετρήθηκαν οι

απορροφήσεις τους στο μέγιστο μήκος κύματος λ_{\max} σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu UV-2101 (Europa GmbH, Germany).

2.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT-IR

Τα φάσματα υπερέθρου FT-IR πάρθηκαν για να πιστοποιηθεί η δομή των ενώσεων, που παρασκευάστηκαν.

Η λήψη των φασμάτων έγινε με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin Elmer Spectrum 1000. Ακολούθησε η μέθοδος των δισκίων KBr. Τα δισκία KBr παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας με KBr. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20 mg ουσίας με 200 mg KBr και ανακατεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού ιγδίου από αχάτη. Το μίγμα πιέζεται σε 10-14 tonnes. Το δισκίο έχει διάμετρο ~13 mm και πάχος ~0.3 mm (διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , 32 σαρώσεις, περιοχή υπερέθρου $4000-700 \text{ cm}^{-1}$).

2.6.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Ορισμένη ποσότητα του χρώματος αντίδρασης πριν και μετά την υπερδιήθηση διαλύεται υπό ανάδευση σε 200 ml απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα θερμαίνεται στους $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ σε 5 min και διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή για άλλα 5 min. Κατόπιν φέρεται σε θερμοστατούμενο υδρόλουτρο στους $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Κατόπιν φέρεται σε θερμοστατούμενο υδρόλουτρο στους $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου αναδεύεται για 2 h, διηθείται υπό κενό στους 25°C και εκτιμάται οπτικά τυχόν παραμένον ίζημα στον ηθμό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με μίγματα διαφόρων συγκεντρώσεων και προσδιορίζεται έτσι η μέγιστη συγκέντρωση, στην οποία το χρώμα διαλύεται πλήρως.

2.6.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Για το προσδιορισμό της φυσικής κατάστασης χρησιμοποιήθηκε η λήψη φασμάτων περίθλασης ακτίνων X για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας των χρωμάτων. Η κρυσταλλικότητα ενδιαφέρει στην παρούσα διατριβή γιατί τα χρώματα, που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μελανών. Η μείωση της κρυσταλλικότητας αυξάνει τη διαλυτότητα. Τα φάσματα περίθλασης πάρθηκαν στα χρώματα, που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μελανών πριν και

μετά την υπερδιήθηση. Έτσι ελέγχθηκε εάν η υπερδιήθηση επηρεάζει την κρυσταλλικότητα.

Οι μετρήσεις έγιναν με το όργανο Miniflex II της εταιρείας Rigaku με τη χρήση ακτινοβολίας χαλκού. Η ταχύτητα της σάρωσης ήταν 1 μοίρα/λεπτό και step 0,05° με εύρος γωνιών από 5-60 μοίρες. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Δοκιμασίες διαλυτότητας, που έγιναν στα υπερδιηθημένα χρώματα ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης.

2.7 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η λήψη φωτογραφιών πραγματοποιήθηκε με σύστημα ηλεκτρονικής σάρωσης τύπου Jeol (JMS 840). Με αυτό τον τρόπο εξετάστηκε η μορφολογία και το μέγεθος των μικροσωματιδίων. Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε με κάλυψή τους με λεπτό στρώμα άνθρακα για την αύξηση της αγωγιμότητας της ηλεκτρονικής ακτινοβολίας και την αποφυγή της φόρτισης της δέσμης ηλεκτρονίων.

2.8 ΒΑΦΗ

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

Πραγματοποιείται βαφή βαμβακερού, μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος. Η βαφή ξεκινάει στους 25 °C. Η θερμοκρασία ανεβαίνει σταδιακά στους 60 °C και παραμένει εκεί για 60 λεπτά (σχήμα 3.3). Στη συνέχεια η θερμοκρασία πέφτει στους 25°C και τα δείγματα αφαιρούνται από τις μεταλλικές φύσιγγες, ξεπλένονται αρχικά με κρύο νερό για 5 λεπτά.. Η βαφή γίνεται με τόνο 3% o.m.f. (on the mass of the fibre), σε λουτρό βαφής 1:20 και με pH=4.5 (buffer) για τα μάλλινα υφάσματα και τα υφάσματα από πολυαμίδιο. Το ρυθμιστικό διάλυμα buffer παρασκευάζεται από διάλυμα 0.2 M οξικού οξέος (11.55 ml σε 1000 ml) και διάλυμα 0.2 M οξικού νατρίου (16.4 g C₂H₃O₂Na ή 27.2 g C₂H₃O₂Na.3H₂O σε 1000 ml). Τελικά από τα παραπάνω διαλύματα 25.5 ml από το διάλυμα οξικού οξέος προστίθενται σε 24.5 ml οξικού νατρίου και διαλύονται σε 100 ml νερού [158].

Στα μάλλινα και στα υφάσματα από πολυαμίδιο μετά το κρύο πλύσιμο ακολουθεί επεξεργασία με 2g/l τασενεργού στους 60 °C για 20 λεπτά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο φορές. Τα υφάσματα αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε σκοτεινό περιβάλλον (σχήμα 2.8).

Η βαφή των βαμβακερών γίνεται στον ίδιο τόνο 3% o.m.f. με τη προσθήκη βοηθητικών βαφής, 2g/l NaOH, (διάλυμα 2 % w/v), 5g/l Na₂CO₃, (διάλυμα 5%w/v) και 80 g/l NaCl, διάλυμα χρώματος 0.5%w/v). Το pH στο λουτρό βαφής μετρήθηκε και ήταν ισχυρά αλκαλικό pH=11 (σχήμα 2.9).

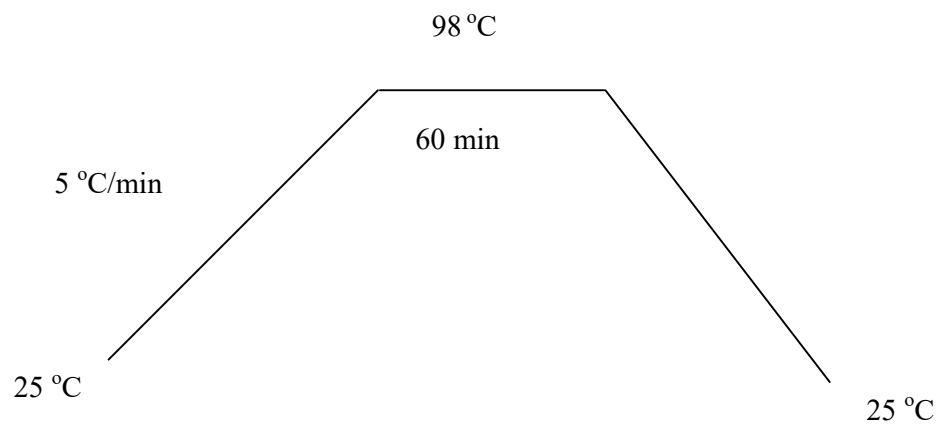
Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία πλύσης για να εξουδετερωθεί το υδρολυμένο χρώμα, το χρώμα που δεν αντέδρασε. Στα βαμβακερά υφάσματα η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξουδετέρωση στους 60 °C με διάλυμα οξικού οξέος (1g/l) για 15 min. Κατόπιν η διαδικασία συνεχίζεται στους 98 °C με διάλυμα τασενεργού (0.5 g/l) στους 98 °C για 20 λεπτά.

Στα μάλλινα και στα υφάσματα από πολυαμίδιο μετά το κρύο πλύσιμο ακολουθεί επεξεργασία με 2g/l Kahatex στους 60 °C για 20 λεπτά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο φορές. Τα υφάσματα αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε σκοτεινό περιβάλλον.

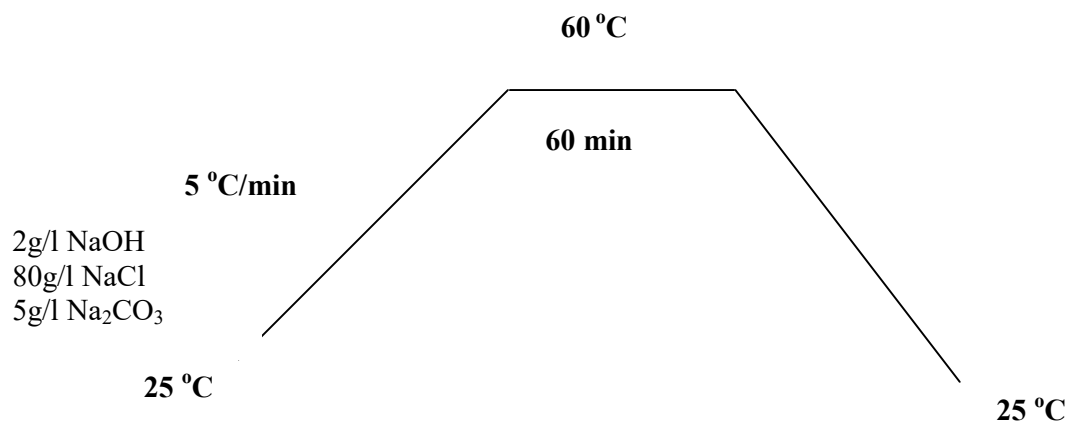
Η βαφή γίνεται με τόνο 3% o.m.f. (on the mass of the fibre), σε λουτρό βαφής 1:20 και με pH=4.5 για τα μάλλινα υφάσματα και τα υφάσματα από πολυαμίδιο.

Η βαφή των βαμβακερών γίνεται στον ίδιο τόνο 3% o.m.f. με τη προσθήκη βοηθητικών βαφής, 2g/l NaOH, (διάλυμα 2 % w/v), 5g/l Na₂CO₃, (διάλυμα 5%w/v) και 80 g/l NaCl, διάλυμα χρώματος 0.5%w/v. Το pH στο λουτρό βαφής μετρήθηκε και ήταν ισχυρά αλκαλικό pH=11.

Στη συνέχεια η διαδικασία βαφής για τα υφάσματα από μαλλί και πολυαμίδιο πραγματοποιήθηκε στους 98 °C και σε pH=4.5 (σχήμα 2.8)



Σχήμα 2.8: Διαδικασία βαφής των μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 98 °C



Σχήμα 2.9: Διαδικασία βαφής των βαμβακερών υφασμάτων στους 60 °C.

2.9. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

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

2.10 ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ

2.10.1. Αντοχή στο Πλύσιμο (Wash Fastness)

Η αντοχή στο πλύσιμο (wash fastness) στα υφάσματα από μαλλί και πολυαμίδιο διεξήχθη στους 40°C για 30 min (BS 1006:1990 CO2) στη συσκευή βαφής Rotadyer (Rochdale-Banbury). Χρησιμοποιήθηκε σαπυνοδιάλυμα συγκέντρωσης 5gr/lit με ποσότητα λουτρού 80ml για κάθε δείγμα. Το κάθε δείγμα βαμμένου υφάσματος (4x10cm) συρράβεται με ιδίων διαστάσεων ειδικού (πολύινου) υφάσματος κατά μήκος της στενής πλευράς, το οποίο αποτελείται από ίνες μαλλιού(w), πολυαμιδίου(pol), βαμβακιού (c), οξικής κυτταρίνης (d) και ακρυλικού πολυεστέρα(a). Μετά το τέλος της κατεργασίας τα δείγματα ξεπλένονται και αφήνονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και σε σκοτεινό χώρο να στεγνώσουν, χωρίς να βρίσκονται σε επαφή τα δύο τεμάχια, παρά μόνο κατά τη μικρή πλευρά της συρραφής.

Στα βαμβακερά υφάσματα η αντοχή στο πλύσιμο (wash fastness) διεξήχθη στους 60°C για 30 min (BS 1006:1990 CO6 C1S) στη συσκευή βαφή κλειστού τύπου που προαναφέρθηκε. Χρησιμοποιήθηκε σαπυνοδιάλυμα 4gr/lit στο οποίο προστέθηκε 1gr Na₂CO₃ για τη ρύθμιση του pH με ποσότητα λουτρού 50 ml για κάθε δείγμα.

Η υποκειμενική αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τις κλίμακες των γκρι στο θάλαμο παρατήρησης Verivide, Leslie Huble Ltd, με φωτισμό D65.

Αποτιμάται οπτικά: i) η διαφορά της χροιάς του βαμμένου και πλυμένου δείγματος και του αντίστοιχου αρχικού βαμμένου δείγματος (δείγμα αναφοράς) (Αλλαγή χρωματισμού, Colour Change, CC). Αυτή η διαφορά συγκρίνεται και βαθμολογείται

υποκειμενικά με τη χρήση της πρότυπης κλίμακας «γκρι» (ISO AO2 ή BS 1006 AO2:1978). Η κλίμακα «γκρι», φέρει 5 ζεύγη ταινιών με διαφορετική κατά σειρά διαφορά τόνου μεταξύ των ταινιών του ζεύγους, με βαθμολόγησή τους από 1 (μεγάλη αντίθεση-διαφορά των 2 γκρι ταινιών, μικρή σταθερότητα στο πλύσιμο) έως 5 (καμία διαφορά, απόλυτη σταθερότητα). Για δείγμα αποτιμώμενο μεταξύ δύο βαθμίδων της κλίμακας η σταθερότητά του αναφέρεται ως ενδιάμεση αυτών.

ii) Ο χρωματισμός (staining) των συρραμμένων λευκών δειγμάτων του πολύνιου μάρτυρα με το βαμμένο δείγμα (Colour Staining, CS) με διαφορετική κλίμακα «γκρι» (ISO 105 AO3 ή BS 1006 AO3:1978) ανάλογης χρήσεως και βαθμολογίας από 1 (μικρή σταθερότητα) έως 5 (απόλυτη σταθερότητα) [159].

2.10.2 Αντοχή στην Ακτινοβολία (Light Fastness)

Η αντοχή στην ακτινοβολία (light fastness) έγινε σύμφωνα με το BS 1006:1990 BO2 σε συσκευή τεχνητής γήρανσης Q-Sun (Xe-1-B) Xenon test chamber (Q-LAB, Europe Ltd, UK) σε θερμοκρασία 50°C. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τις κλίμακες των Γκρι 1-5 και τα blue standards 1-8 (1 πολύ μικρή αντοχή, 8 άριστη αντοχή) στο θάλαμο παρατήρησης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σταθερά πάνω σε ειδική πλάκα μαζί με ίδιων διαστάσεων μάλλινους μπλε μάρτυρες μέσα στη συσκευή, όπου ήταν συνεχώς εκτεθειμένη σε ακτινοβολία μήκους κύματος 340 nm η μισή τους επιφάνεια [159].

2.11. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΛΑΝΩΝ - ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

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

200ml Απιονισμένο νερό

37.5ml Προπανόλη-2 C₃H₈O

12.5ml Αιθυλενογλυκόλη C₂H₆O₂

2.5gr Χρώμα (1% w/v)

Αρχικά διαλύεται το χρώμα στο μίγμα προπανόλης και αιθυλενογλυκόλης και στη συνέχεια προστίθεται νερό. Το μίγμα ομογενοποιείται με τη βοήθεια του αναδευτήρα

υπερήχων και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250ml και συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή.

2.11.1.Μέτρηση pH

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

2.11.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας

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

2.11.3. Μέτρηση Επιφανειακής Τάσης

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

2.11.4. Μέτρηση Ιξώδους

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

2.12 ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε με έναν εκτυπωτή ink-jet (Epson Stylus SX218)
Η εκτύπωση με τις μελάνες των χρωμάτων II.1 και UF.II έγινε με προκατεργασία του υποστρώματος με διάλυμα σταθεροποιητικού μέσου μετανάστευσης για καλύτερες αντοχές στο πλύσιμο. Το δείγμα εμβαπτίσθηκε σε ένα διάλυμα 1000 ml σε νερό στο οποίο προστέθηκαν 100 gr Infapret 7010 (σταθεροποιητικό μέσο μετανάστευσης), 100 g ουρίας (NH_2CONH_2) και 40 g ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι τους 50 °C. Το υπόστρωμα εμβαπτίσθηκε για μισή ώρα στο διάλυμα και η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή καθόλη τη διάρκεια.

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

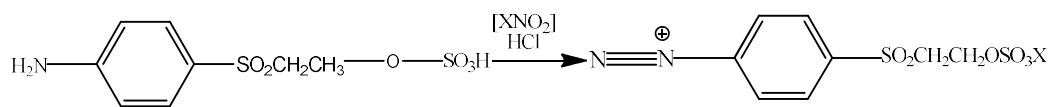
3.1 ΜΟΝΟΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

3.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ

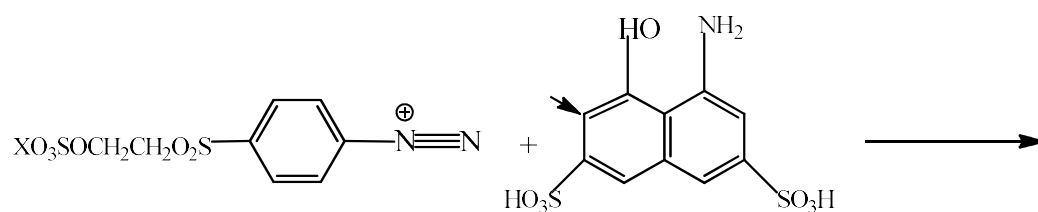
Για τη σύνθεση νέων αζωχρωμάτων αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν οι αμίνες: θεικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης, θεικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης, θεικός εστέρας της 5-σουλφονυλο-1-αμινο-2-μεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ αιθυλοσουλφόνης, θεικός εστέρας της 1-αμινο-2-μεθοξυ,4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης, θεικός εστέρας της 1-αμινο-2-μεθοξυ-5-μεθυλ-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης και θεικός εστέρας της 3-σουλφονυλ-4-αμινο-φαινυλ-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης ως διαζωενώσεις και ως συζεύκτης το 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης. Ικανοποιητικά αποτελέσματα έδωσαν οι αμίνες θεικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης και ο θεικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης και αυτές επιλέχθηκαν για την σύνθεση των μονο- και δισαζωχρωμάτων.

Η σύνθεσή των μονοαζωχρωμάτων γίνεται με διαζώτωση των αμινών (θεικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης,)**(I)** και (θεικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης,)**(II)** και σύζευξή τους με ισομοριακή ποσότητα 3,6-δισουλφονικού οξέος της 1-αμινο-8-ναφθόλης. (H-acid) οπότε προκύπτουν τα μονοαζωχρώματα **I(1-3)** και **II(1-3)**.

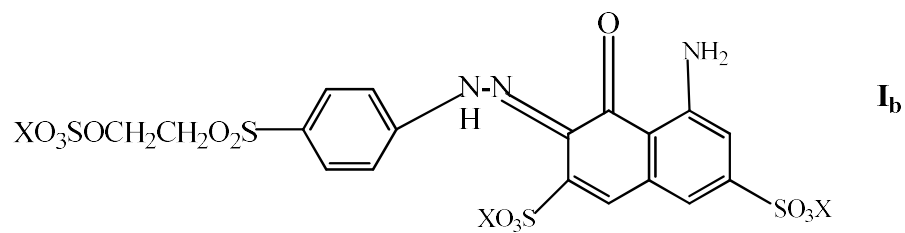
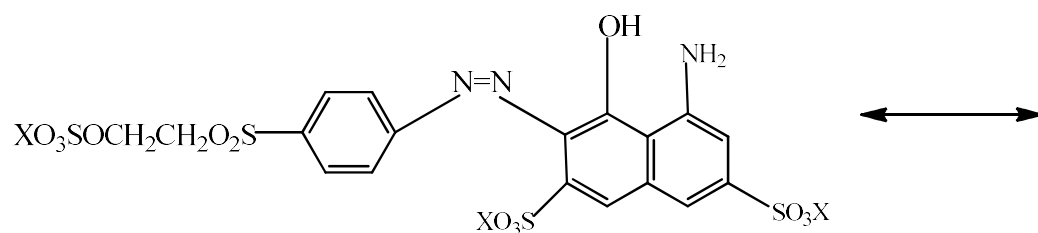
Στο σχήμα 3.1 δίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των μονοαζωχρωμάτων **I(1-3)** και στο σχήμα 3.2 οι αντιδράσεις σύνθεσης των μονοαζωχρωμάτων **II(1-3)**. Η υδραζωμορφή **I_B** και **II_B** όπως φαίνεται στα σχήματα 3.1 και 3.2 υπερτερεί της αζωμορφής [160] έτσι το προϊόν έχει τους τύπους **I_B**, **II_B**.



Θειικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης

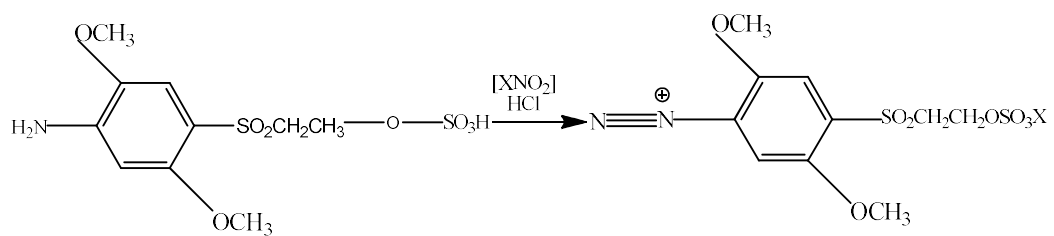


3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης

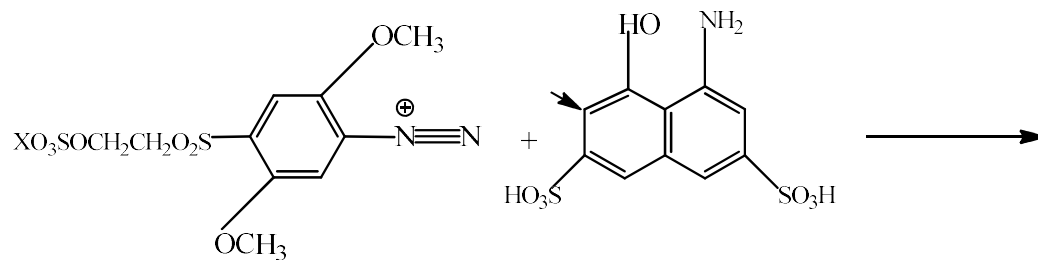


X=Na(1), K(2), Li(3)

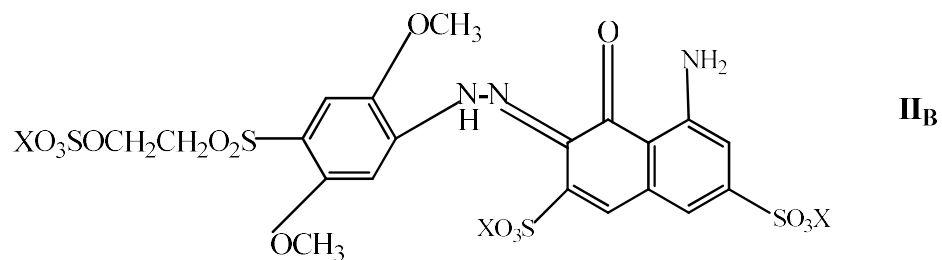
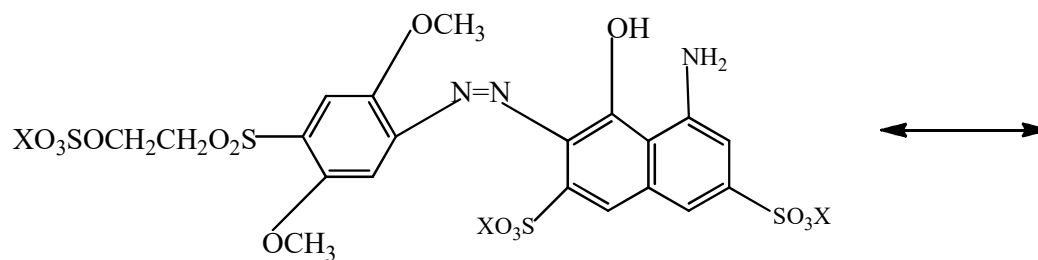
Σχήμα 3.1: Σύνθεση των χρωμάτων I(1-3)



Θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης



3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης



X=Na(1), K(2), Li(3)

Σχήμα 3.2: Σύνθεση των χρωμάτων Π(1-3)

3.1.2 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

Στα χρώματα που συντέθηκαν έγινε υπερδιήθηση προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα και η χρωστική ισχύς.

Στον πίνακα 3.1. δίνεται η τελική ποσότητα σε g που προέκυψε μετά το τέλος της υπερδιήθησης και την ξήρανση του συμπυκνώματος καθώς και η απόδοση της διαδικασίας της υπερδιήθησης.

Πίνακας 3.1: Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των μονοαζωχρωμάτων αντίδρασης I(1-3) και II(1-3)

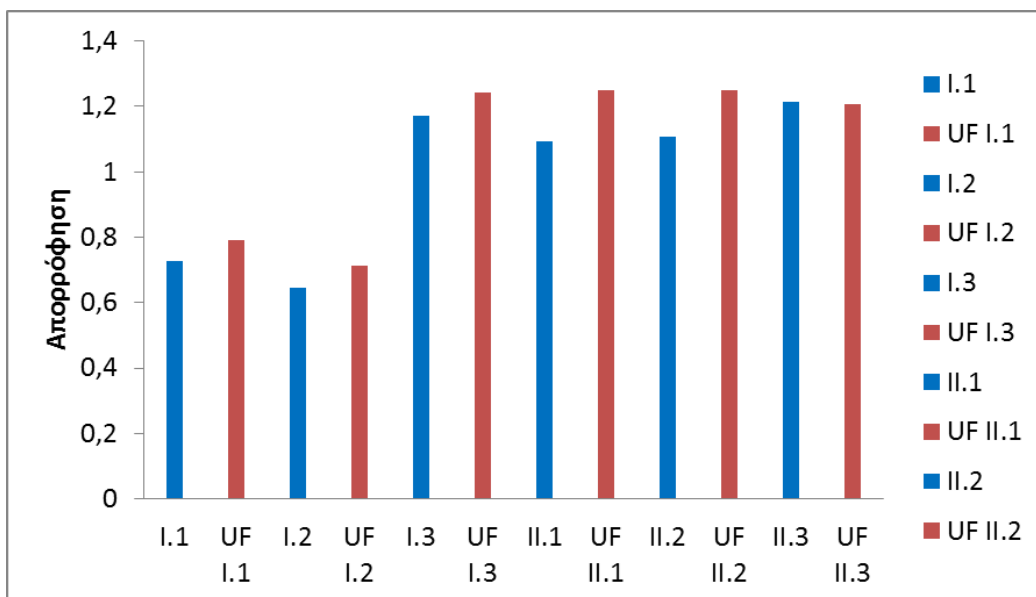
Χρώμα	Τελικό συμπύκνωμα (g)	Απόδοση(%)
I.1	8.2	68.0
I.2	8.4	69.7
I.3	9.4	78.4
II.1	7.5	62.3
II.2	8.2	67.8
III.3	7.6	63.0

3.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ I(1-3), II(1-3)

Στον πίνακα 3.2 (γράφημα 3.1) δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}) και οι απορροφήσεις στο ορατό φάσμα των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) και II(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση UF I(1-3) και UF II(1-3). Στον πίνακα δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων I(1-3) και II(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση.

Πίνακας 3.2: Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) και II(1-3) μετά την υπερδιήθηση

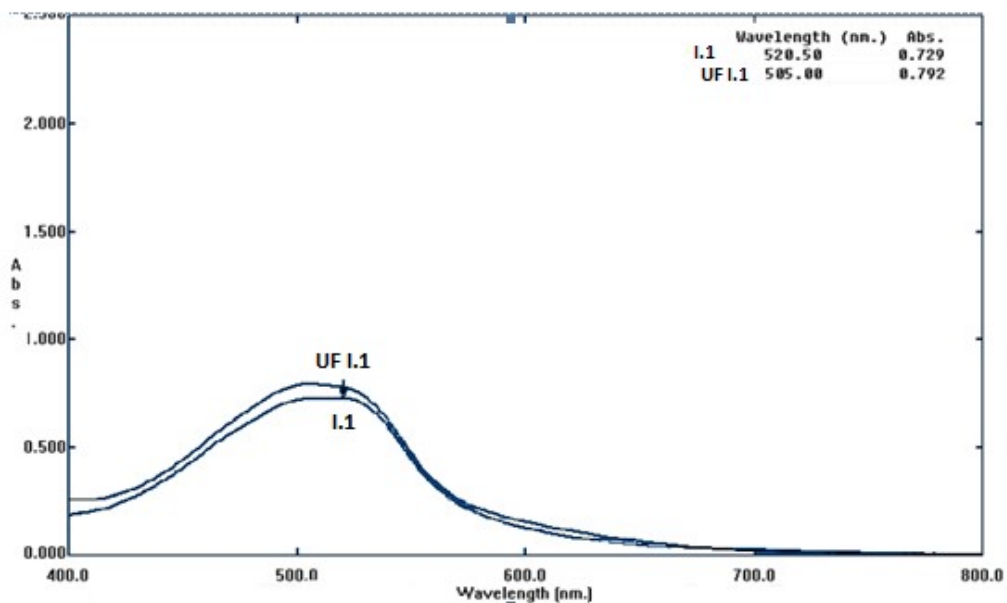
Χρώμα	λ_{\max} (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος (%)
I.1	520.5	0.729	8.6
UF I.1	505.0	0.792	
I.2	527.0	0.647	10.0
UF I.2	520.0	0.712	
I.3	520.0	1.171	6.2
UF I.3	518.5	1.244	
II.1	543.0	1.092	14.4
UF II.1	619.0	1.250	
II.2	548.50	1.109	10.8
UF II.2	544.0	1.250	
III.3	545.5	1.214	—
UF III.3	547.0	1.206	



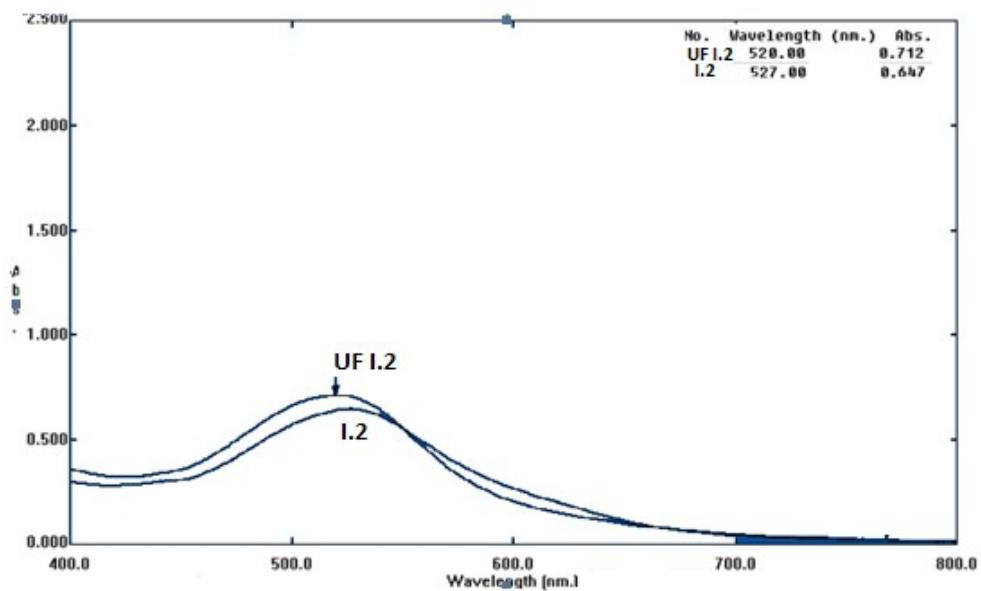
Γράφημα 3.1: Απορροφήσεις UV-Vis στα μονοαζωχρώματα I(1-3) και II(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση.

Όλα τα χρώματα έχουν λ_{max} στην περιοχή 505.0-548.5 nm με εξαίρεση το UF II.1 του οποίου το λ_{max} μετατοπίζεται στα 619.0 nm. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε απομάκρυνση ερυθρών προσμίξεων με την υπερδιήθηση.

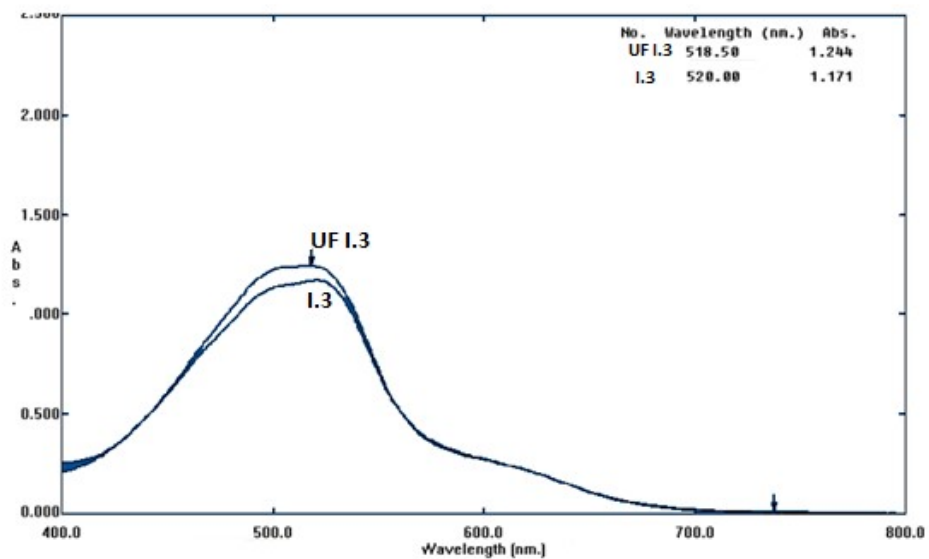
Στα σχήματα που ακολουθούν (3.3-3.8) δίνονται τα φάσματα απορρόφησης των μονοαζωχρωμάτων I(1-3), II(1-3),



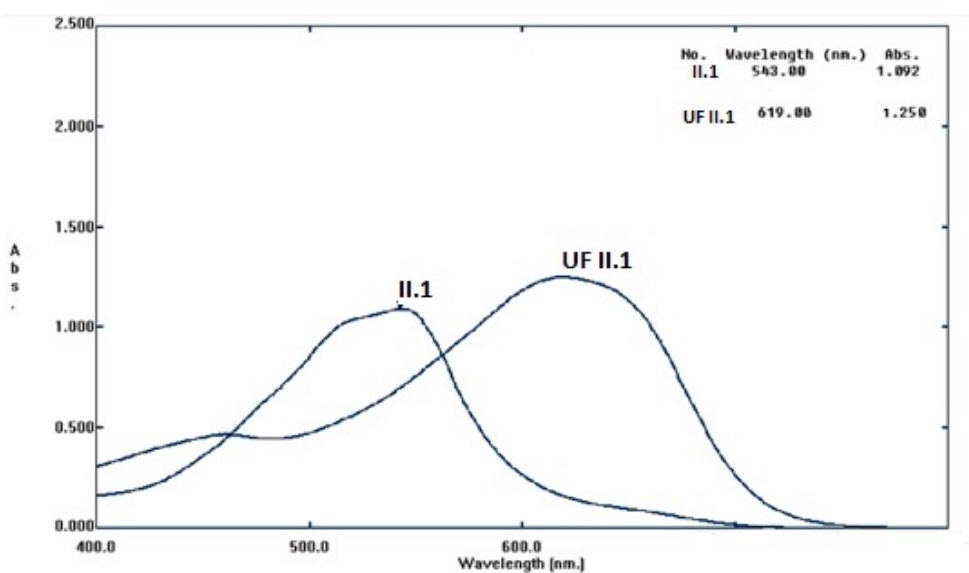
Σχήμα 3.3: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.1 πριν και β) UF I.1 μετά την υπερδιήθηση (UF I.1)



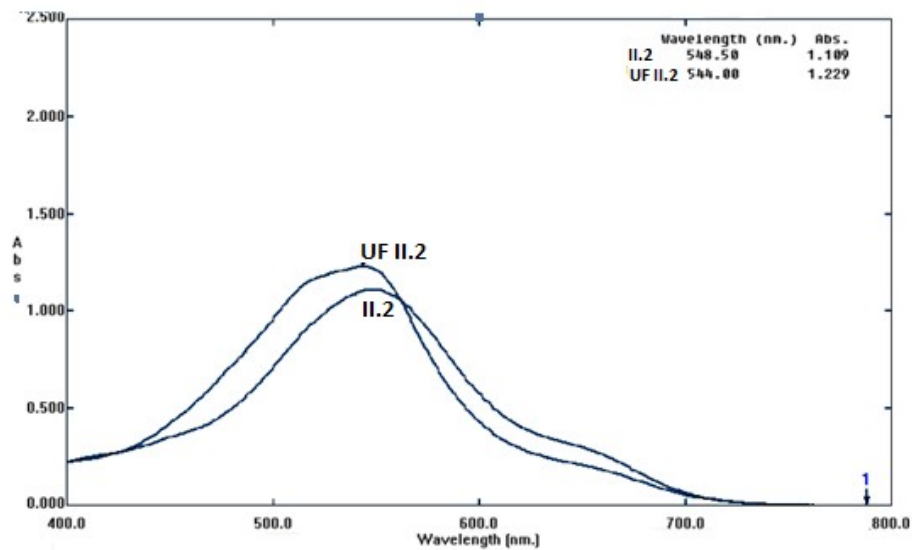
Σχήμα 3.4: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.2 πριν και β) UF I.2 μετά την υπερδιήθηση (UF I.2)



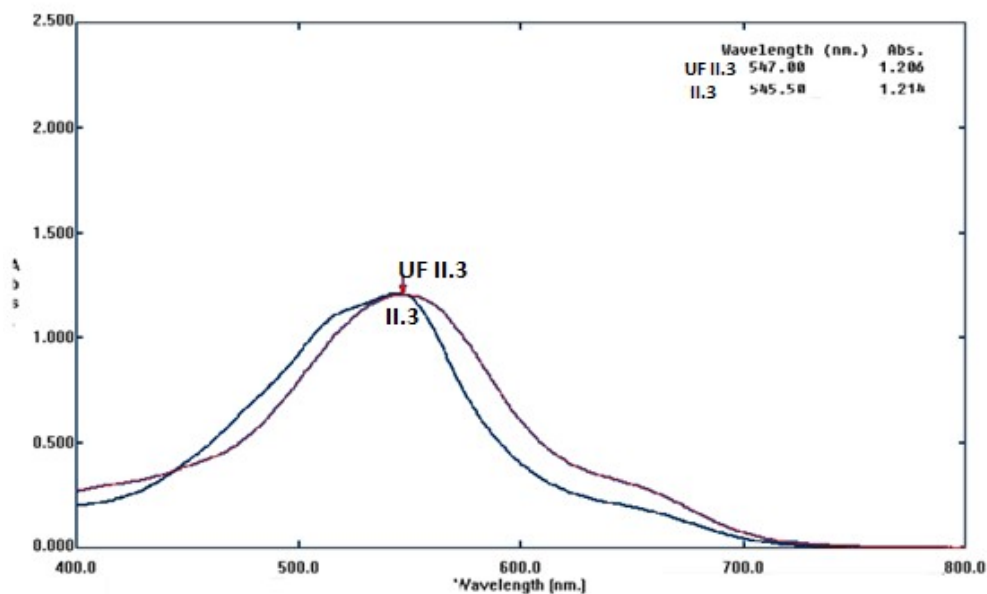
Σχήμα 3.5: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.3 πριν και β) UF I.3 μετά την υπερδιήθηση.



Σχήμα 3.6: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος του μονοαζωχρώματος α) II.1 πριν και β) UF II.1 μετά την υπερδιήθηση.



Σχήμα 3.7: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) II.2 πριν και β) UF II.2 μετά την υπερδιήθηση.



Σχήμα 3.8: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) II.3 πριν και β) UF II.3 μετά την υπερδιήθηση.

Τα φάσματα υπερίθρου FT-IR απεικονίζονται στα σχήματα (3.9-3.14). Όπως φαίνεται σε όλα τα φάσματα υπάρχουν έντονες οξείες κορυφές ($1500-1400\text{ cm}^{-1}$) που οφείλονται στη δόνηση τάσης των αζωομάδων $-N=N-$ που αποτελούν τη χρωμοφόρα ομάδα στα μονοαζωχρώματα αντίδρασης.

Το φαινολικό O-H, οι πρωτοταγείς αμίνες και οι δευτεροταγείς αμίνες -NH₂ υπάρχουν στις δομές των χρωμάτων. Η απορρόφηση τάσης του δεσμού N-H συχνά μπορεί να αποτελέσει σύγκριση με εκείνη του δεσμού υδρογόνου O-H. Η απορρόφηση N-H είναι συνήθως οξεία εξαιτίας της ασθενούς τάσης των N-H ομάδων να σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου [161]. Στη περίπτωση των μονοαζωχρωμάτων αντίδρασης και οι δύο ομάδες (O-H, N-H) υπάρχουν στη δομή. Από τις απεικονίσεις όμως τα φασμάτων σε όλες τις περιπτώσεις οι κορυφές στη περιοχή (3500-3300 cm⁻¹) είναι ευρείες και μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του φαινολικού υδροξυλίου O-H.

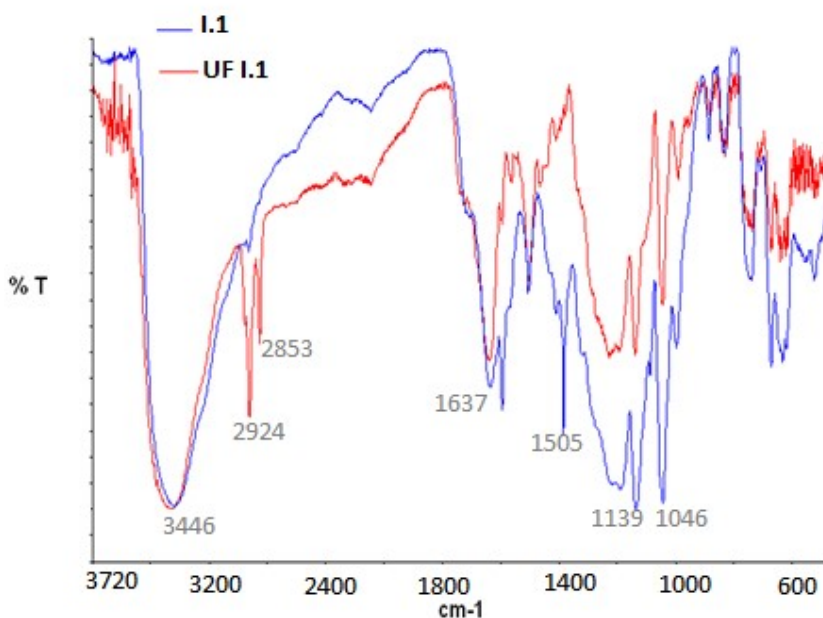
Οι κορυφές στη περιοχή (3000-2800 cm⁻¹) οφείλονται στις αλειφατικές ομάδες (-CH, -CH₂-, -CH₃).

Οι κορυφές στη περιοχή (1650-1550 cm⁻¹) οφείλονται στο διπλό δεσμό -C=C- συνδεδεμένο με αρωματικό δακτύλιο. Στη περιοχή αυτή μπορεί να απορροφά ο δεσμός C=O και ο δεσμός N-H και να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη.

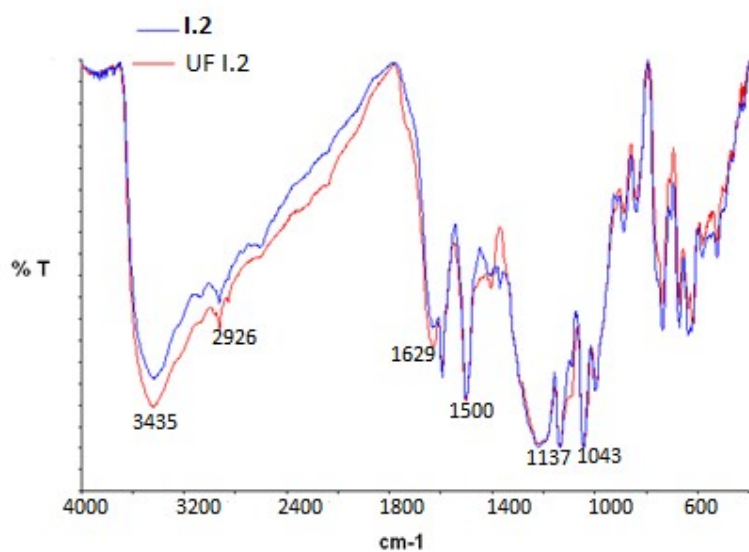
Οι ομάδες R-SO₃⁻ απορροφούν στη περιοχή (1140-1050 cm⁻¹) και οι ομάδες R-SO₂-R (1170-1110 cm⁻¹). Η δόνηση τάσης του δεσμού C-S εμφανίζεται στα 720-600 cm⁻¹.

[162].

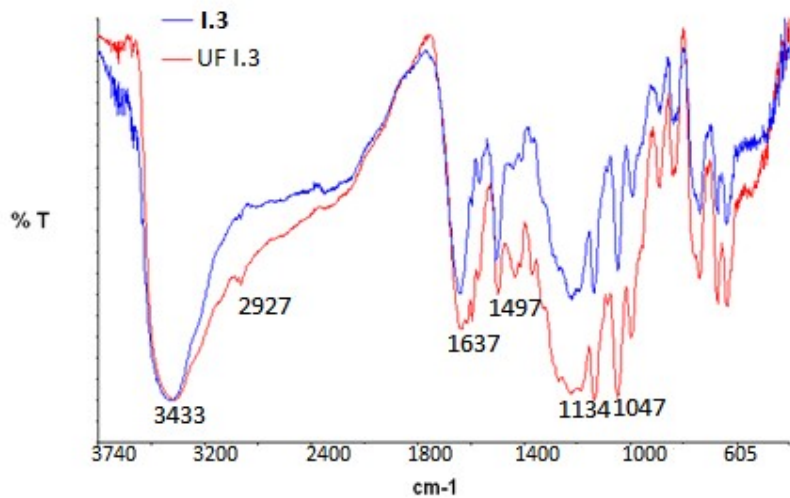
Ακολουθούν τα φάσματα FT-IR των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) και II(1-3)(σχ. 3.9-3.14).



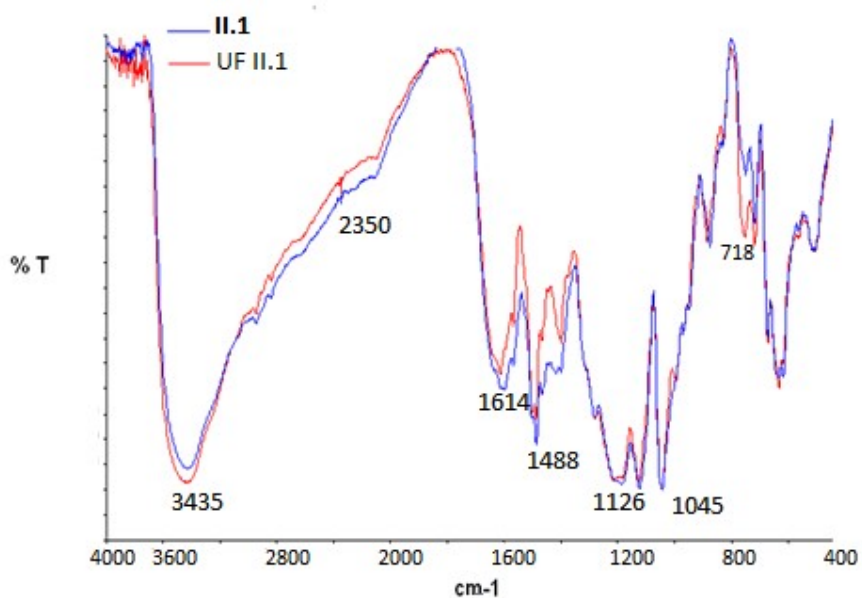
Σχήμα 3.9: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.1 πριν και UF I.1 μετά την υπερδιήθηση



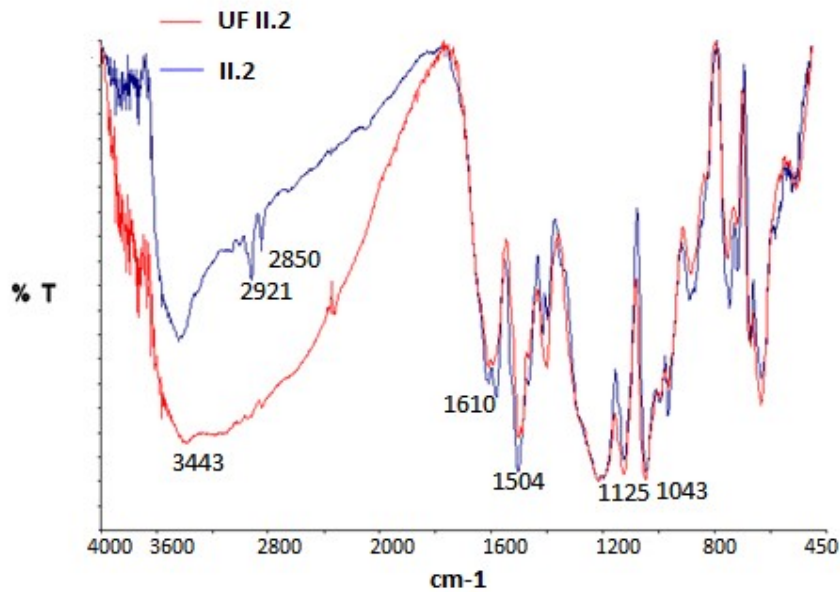
Σχήμα 3.10: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.2 πριν και UF I.2 μετά την υπερδιήθηση



Σχήμα 3.11: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.3 πριν και UF I.3 μετά την υπερδιήθηση



Σχήμα 3.12: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης II.1 πριν και II.1 μετά την υπερδιήθηση



Σχήμα 3.13: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης II.2 πριν και UF II.2 μετά την υπερδιήθησης

3.1.4. ΒΑΦΗ

Τα μονοαζωχρώματα που συντέθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για τη βαφή βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών δειγμάτων. Στα βαμμένα δείγματα έγιναν μετρήσεις χρώματος και ιδιοτήτων αντοχής

3.1.4.1. Μέτρηση του χρώματος των ενώσεων I (1-3), II(1-3)

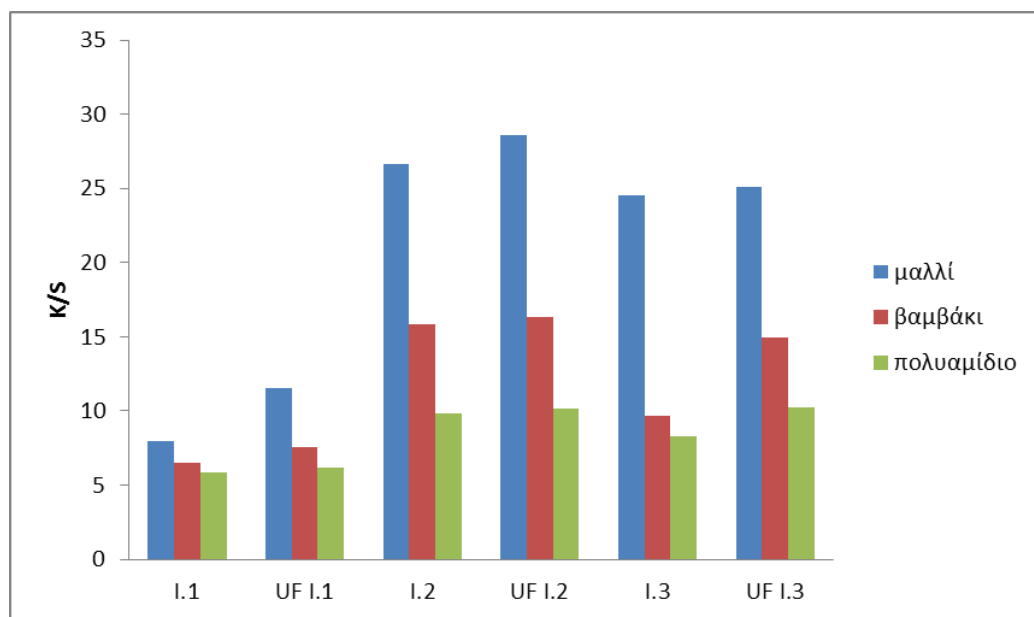
Στους πίνακες 3.3α,3.3β δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° των βαμμένων βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 60 °C με τα χρώματα αντίδρασης I, II και οι τιμές K/S στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης λ_{max} . Στα γραφήματα 3.2, 3.3, φαίνονται οι διαφορές στα K/S στα βαμμένα υφάσματα με τα χρώματα στην ίδια θερμοκρασία πριν και μετά την υπερδίθηση στο βαμβάκι, στο μαλλί και στο πολυαμίδιο αντίστοιχα.

Πίνακας 3.3α:Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων I(1-3) σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C.

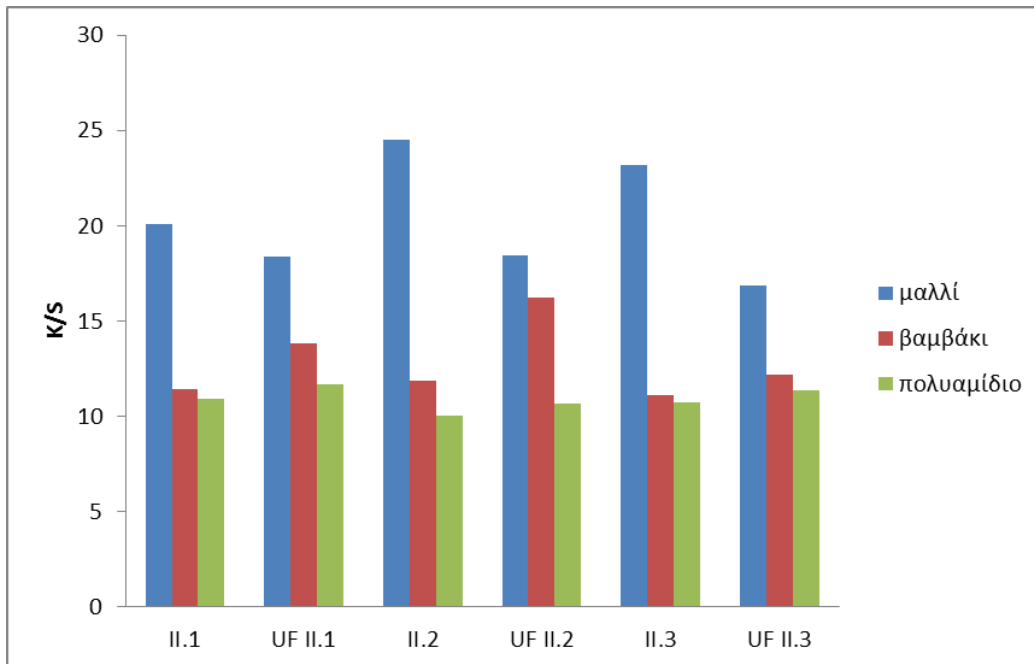
Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
I.1	Βαμβάκι	6.48	550	42.11	18.29	-12.03	21.89	326.67
	Μαλλί	7.96	530	36.08	18.44	-6.60	19.59	340.30
	Πολυαμίδιο	5.82	530	38.06	27.11	-9.66	28.78	340.38
UF I.1	Βαμβάκι	7.52	560	38.11	14.17	-20.32	24.77	304.89
	Μαλλί	11.55	530	32.82	20.78	-6.33	21.72	343.05
	Πολυαμίδιο	6.15	540	35.95	22.84	-14.53	27.07	327.53
I.2	Βαμβάκι	15.82	550	39.96	9.17	-14.29	16.98	302.67
	Μαλλί	26.63	600	17.62	-1.93	-13.74	13.87	262.01
	Πολυαμίδιο	9.82	530	38.06	27.11	-9.66	28.78	340.38
UF I.2	Βαμβάκι	16.30	540	41.64	12.53	-8.79	15.31	324.95
	Μαλλί	28.60	600	19.99	-2.80	-15.07	15.33	259.48
	Πολυαμίδιο	10.15	540	35.95	22.84	-14.53	27.07	327.53
I.3	Βαμβάκι	9.64	540	28.85	11.01	-18.79	21.78	300.36
	Μαλλί	24.52	530	21.55	16.20	-7.95	18.04	333.85
	Πολυαμίδιο	8.28	530	35.56	23.64	-9.45	25.46	338.21
UF I.3	Βαμβάκι	14.91	570	29.31	12.32	-25.13	27.99	296.12
	Μαλλί	25.09	540	23.52	16.29	-11.57	19.98	324.60
	Πολυαμίδιο	12.23	540	34.02	21.71	-15.53	26.69	324.42

Πίνακας 3.3β:Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων ΙΙ(1-3) σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C.

Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L*	a*	b*	C*	h°
II.1	Βαμβάκι	11.45	580	33.55	9.96	-28.18	29.89	289.47
	Μαλλί	20.11	550	21.17	14.24	-14.01	19.98	315.46
	Πολυαμίδιο	10.90	550	33.26	24.72	-20.03	31.82	320.99
UF II.1	Βαμβάκι	13.85	560	29.24	10.54	-26.17	28.21	291.94
	Μαλλί	21.39	550	22.76	15.74	-20.96	26.21	306.91
	Πολυαμίδιο	11.68	550	32.27	24.49	-19.88	31.54	320.93
II.2	Βαμβάκι	11.87	570	26.72	8.34	-23.28	24.73	289.71
	Μαλλί	24.52	550	18.16	9.68	-15.31	18.12	302.31
	Πολυαμίδιο	10.06	560	30.59	14.85	-22.22	26.72	303.75
UF II.2	Βαμβάκι	16.26	570	22.85	8.29	-25.25	26.57	288.17
	Μαλλί	18.47	560	22.13	13.56	-20.56	24.63	303.40
	Πολυαμίδιο	10.68	550	31.09	19.32	-22.88	29.95	310.10
II.3	Βαμβάκι	11.13	580	27.66	8.77	-26.66	28.07	288.22
	Μαλλί	23.16	550	19.57	13.46	-15.69	20.67	310.62
	Πολυαμίδιο	10.76	550	30.91	19.12	-23.24	30.09	309.45
UF II.3	Βαμβάκι	12.21	570	27.73	8.77	-21.59	23.30	292.11
	Μαλλί	16.87	550	23.24	13.78	-21.03	25.15	303.23
	Πολυαμίδιο	11.35	550	29.55	19.79	-22.41	29.89	311.45



Γράφημα 3.2: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης Ι(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF Ι(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C.

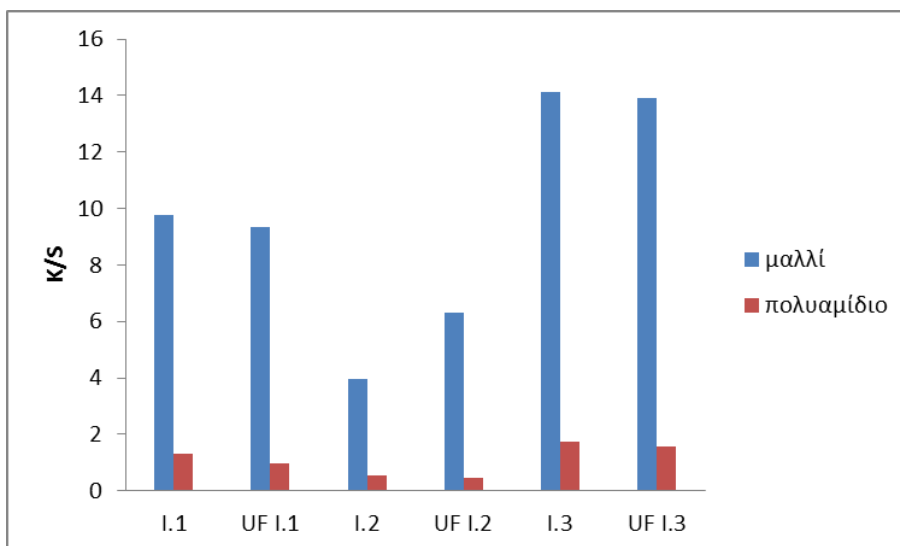


Γράφημα 3.3: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης II(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C.

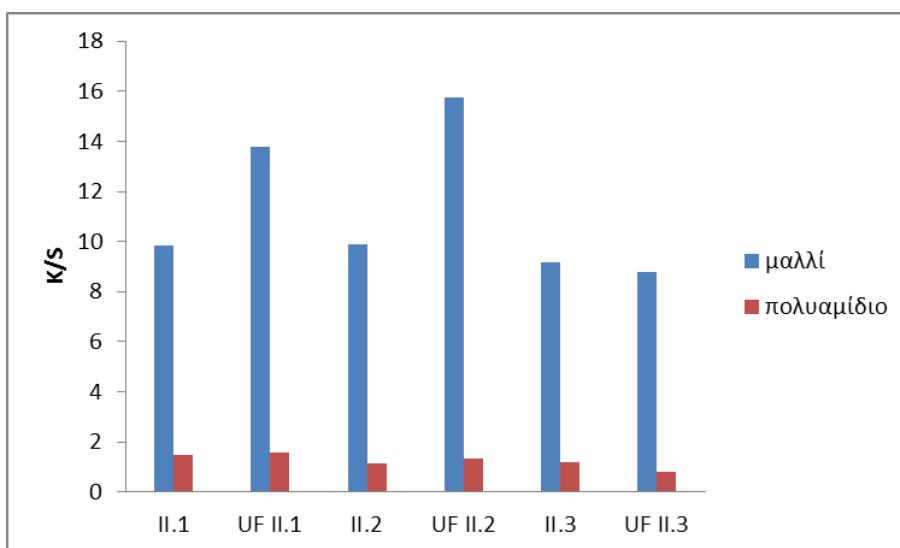
Στον πίνακα 3.4 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 98 °C καθώς και στα γραφήματα 3.4 και 3.5 φαίνονται τα K/S στα βαμμένα υφάσματα με τα χρώματα πριν και μετά την υπερδιήθηση στο μαλλί και στο πολυαμίδιο στην ίδια θερμοκρασία.

Πίνακας 3.4: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων I(1-3),II(1-3) σε πολυαμίδιο και μαλλί σε θερμοκρασία βαφής 98 °C

Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L*	a*	b*	C*	h°
I.1	Πολυαμίδιο	1.31	540	59.55	14.43	-14.64	20.56	314.59
	Μαλλί	9.78	530	34.27	27.46	-2.73	27.60	354.32
UF I.1	Πολυαμίδιο	0.97	540	63.21	11.80	-12.93	17.51	312.37
	Μαλλί	9.35	530	33.83	23.80	-2.42	23.92	354.19
I.2	Πολυαμίδιο	0.53	550	70.05	6.95	-10.76	12.81	302.86
	Μαλλί	3.97	540	42.34	13.73	-6.11	15.03	336.01
UF I.2	Πολυαμίδιο	0.48	540	72.35	9.55	-4.03	10.36	337.10
	Μαλλί	6.3	530	36.63	16.69	-2.87	16.94	350.24
I.3	Πολυαμίδιο	1.74	540	54.63	13.25	-19.05	23.21	304.83
	Μαλλί	14.12	530	27.40	22.04	-9.90	24.16	335.80
UF I.3	Πολυαμίδιο	1.59	540	55.94	12.43	-15.89	20.17	308.02
	Μαλλί	13.9	530	27.71	21.79	-9.25	23.67	337.01
II.1	Πολυαμίδιο	1.46	560	58.49	13.03	-20.84	24.58	302.01
	Μαλλί	9.82	550	32.33	23.80	-16.57	29	325.15
UF II.1	Πολυαμίδιο	1.59	560	56.44	11.73	-17.24	20.86	304.24
	Μαλλί	13.77	550	27.29	20.91	-15.74	26.18	323.03
II.2	Πολυαμίδιο	1.15	560	60.49	7.12	-13.20	15.00	298.33
	Μαλλί	9.87	560	30.34	12.54	-15.73	20.00	308.11
UF II.2	Πολυαμίδιο	1.35	570	59.00	8.19	-19.99	21.60	292.27
	Μαλλί	15.74	550	24.56	16.69	-15.37	22.69	317.37
II.3	Πολυαμίδιο	1.18	560	60.44	10.76	-15.08	18.52	305.52
	Μαλλί	9.17	550	32.22	19.63	-17.27	26.15	318.66
UF II.3	Πολυαμίδιο	0.83	570	64.80	4.34	-12.36	13.10	289.36
	Μαλλί	8.79	560	31.67	11.82	-15.56	19.53	307.22



Γράφημα 3.4: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης I(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C.



Γράφημα 3.5: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης II(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C.

Από τους πίνακες 3.3α,3.3β και 3.4 και τα γραφήματα (3.2,3.3,3.4,3.5) προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S, που είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του χρώματος στο ύφασμα (χρωστική ισχύς), αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S των βαμμένων σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθούν τη σειρά $K/S_{\text{μαλλι}} > K/S_{\text{βαμβάκι}} > K/S_{\text{πολυαμιδιο}}$. Οι μηχανισμοί βαφής των ινών αυτών μπορούν να εξηγήσουν την τάση αυτή. Η μάλλινη ίνα διαθέτει πληθώρα δραστικών ομάδων που μπορούν να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα χρώματα αντίδρασης αλλά και πρωτονιωμένες αμινοομάδες που μπορούν να σχηματίσουν ιονικούς δεσμούς με τις ανιονικές ομάδες του χρώματος. Αντίθετα η πολυαμιδική ίνα διαθέτει πολύ λιγότερες δραστικές ομάδες (ακραίες αμινο- και καρβοξυομάδες). Τέλος στην περίπτωση του βαμβακιού η γραμμική-επίπεδη δομή και όσο το δυνατόν μεγαλύτερο συζυγιακό σύστημα είναι απαραίτητα, για να ευνοείται η προσέγγιση των χρωμάτων με την κυτταρίνη και άρα να αυξηθεί η συνάφεια.
- Οι τιμές K/S των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών δειγμάτων στους 60 °C είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από αυτές των βαμμένων στους 98 °C. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βαφής ενώ αυξάνει την ταχύτητα διάχυσης του χρώματος στην ίνα, συγχρόνως μετατοπίζει την ισορροπία του βαφικού συστήματος σε βάρος της προσρόφησης του χρώματος, έτσι οι τιμές K/S στους 60 °C είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στους 98 °C.

3.1.4.2. Δοκιμασίες Αντοχής

Στους παρακάτω πίνακες 3.5α, 3.5β 3.6 δίνονται τα αποτελέσματα των αξιολογήσεων των δειγμάτων στις δοκιμασίες αντοχής στο πλύσιμο και στο φως, στις οποίες υποβλήθηκαν.

Πίνακας 3.5α: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα μονοαζωχρώματα I(1-3), σε θερμοκρασία βαφής στους 60 °C

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
I.1	Βαμβάκι	4/5	5 σε όλα	3-4
	Μαλλί	4/5	c=4/5	3-4
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
UF I.1	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4	5 σε όλα	3-4
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
I.2	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	3-4
	Μαλλί	4	5 σε όλα	3-4
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF I.2	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4	c=4/5	4
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
I.3	Βαμβάκι	5	pa=4/5	4
	Μαλλί	4	c=4	4
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	4
UF I.3	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	5
	Μαλλί	4	c=4/5	4
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3-4

Πίνακας 3.5β: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα μονοαζωχρώματα II(1-3) σε θερμοκρασία βαφής στους 60 °C

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
II.1	Βαμβάκι	4	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4	c=4/5	4
	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	4
UF II.1	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4	c=4	3-4
	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	3-4
II.2	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4/5	c=4	5
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3-4
UF II.2	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4-5
	Μαλλί	4	c=4/5	3-4
	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	3-4
II.3	Βαμβάκι	4	5 σε όλα	4-5
	Μαλλί	4	c=4/5	5
	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	2-3
UF II.3	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4-5
	Μαλλί	4/5	c=4	4
	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	2-3

Πίνακας 3.6: Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα μονοαζωχρώματα αντίδρασης I(1-3),II(1-3) σε θερμοκρασία βαφής 98 °C .

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
I.1	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
UF I.1	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4	5 σε όλα	4
I.2	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
	Μαλλί	4	5 σε όλα	4
UF I.2	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
I.3	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
UF I.3	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	c=4/5	4
II.1	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	3
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
UF II.1	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	3
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
II.2	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
UF II.2	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	4
II.3	Πολυαμίδιο	4/5	5 σε όλα	3
	Μαλλί	4	5 σε όλα	4
UF II.3	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
	Μαλλί	4/5	c=4/5	4

Από τους πίνακες 3.5α,3.5β και 3.6 συνάγονται τα εξής:

- Τα βαμμένα σε θερμοκρασία 60 °C δείγματα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές αντοχής στο φως, από τα βαμμένα στους 98 °C, όπως αναμενόταν λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης χρώματος (υψηλότερη τιμή K/S) των πρώτων.
- Όλα τα υφάσματα παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή στο πλύσιμο όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) (4/5-5 της κλίμακας 1-5) και πολύ καλή (4/5-5 της κλίμακας 1-5) στο λέκιασμα του λευκού μάρτυρα CS=Color Staining).
- Όσον αφορά το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS) εμφανίζεται άριστο (5) σε όλα τα πολυαμιδικά δείγματα που έχουν βαφεί στους 98 °C και πάλι εξαιτίας της μικρής τιμής K/S συγκέντρωσης προσροφημένου χρώματος.

3.1.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (permeate)

Στο διήθημα που προέκυψε από τη συσκευή υπερδιήθησης (UF) υπολογίσθηκε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ , K^+ , Li^+ . Τα Cl^- υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο του AgNO_3 . Τα θειικά ιόντα SO_4^{2-} ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ , K^+ υπολογίσθηκε επίσης στη τροφοδοσία (feed) της συσκευής. Από τη σχέση [163]:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100$$

όπου c_p = η συγκέντρωση του διηθήματος

c_f = η συγκέντρωση της τροφοδοσίας

υπολογίσθηκε η απόρριψη της μεμβράνης.

Τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες 3.7, 3.8, 3.9 και 3.10

Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση ιόντων των μονοαζωχρωμάτων I(1-3) στο διήθημα (permeate).

	Na^+	K^+	Cl^-	Li^+
I.1	68175mg/Kg dye		71325mg/Kg dye	
I.2	14025mg/Kg dye	50625mg/Kg dye	81000mg/Kg dye	
I.3	24225mg/Kg dye		83250mg/Kg dye	7650mg/Kg dye

Πίνακας 3.8: Συγκέντρωση ιόντων στο διήθημα (permeate) των μονοαζωχρωμάτων II(1-3).

	Na^+	K^+	Cl^-	Li^+
II.1	30225mg/Kg dye		49500mg/Kg dye	
II.2	12975mg/Kg dye	50625mg/Kg dye	80250mg/Kg dye	
II.3	11100mg/Kg dye		39975mg/Kg dye	3720 mg/Kg dye

Πίνακας 3.9: Απόρριψη της μεμβράνης υπερδιήθησης (R%) σε ανόργανα Na⁺, K⁺ των μονοαζωχρωμάτων I(1-3)

	Na ⁺ , c _f τροφοδοσία (feed)	Na ⁺ , c _p διήθημα (permeate)	Απόρριψη Rejection (R%)	K ⁺ c _f τροφοδοσία (feed)	K ⁺ , c _p διήθημα (permeate)
I.1	44400 mg/l	818.1 mg/l	98.2		
I.2			98.0	30600mg/l	607.5 mg/l
I.3	34080 mg/l	290.7 mg/l	99.2		

Πίνακας 3.10: Απόρριψη της μεμβράνης της υπερδιήθησης (R%) υπερδιήθησης σε ανόργανα Na⁺,K⁺ των μονοαζωχρωμάτων II(1-3)

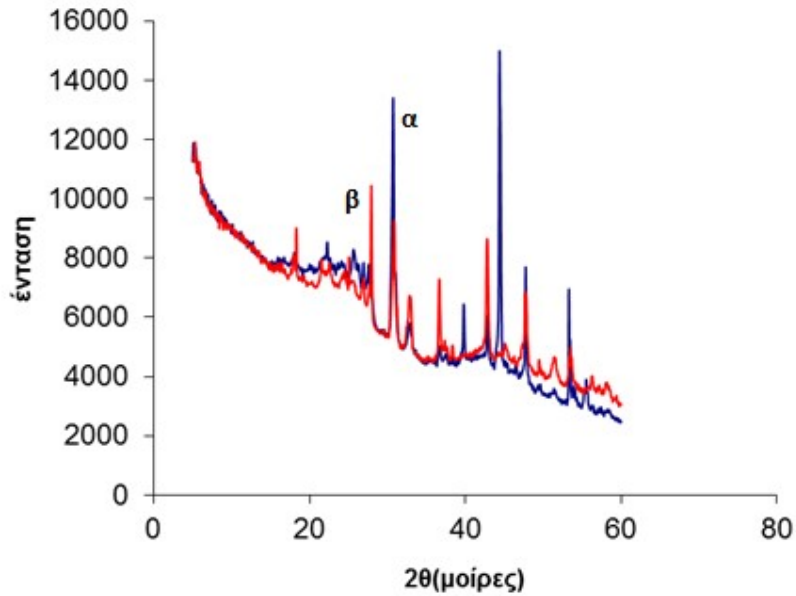
	Na ⁺ , c _f τροφοδοσία feed	Na ⁺ , c _p διήθημα permeate	Απόρριψη rejection (R%)	K ⁺ ,c _f τροφοδοσία feed	K ⁺ , c _p διήθημα permeate
II.1	37080 mg/l	362.7 mg/l	99.0		
II.2			98.1	32400mg/l	607.5mg/l
II.3	33000 mg/l	133.2 mg/l	99.6		

Από τους παραπάνω πίνακες (3.7-3.10) προκύπτουν τα εξής:

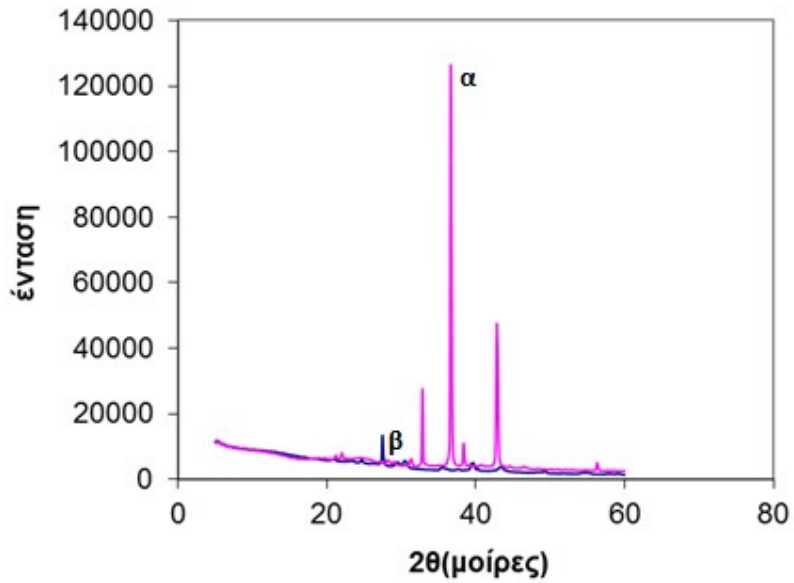
- Πολύ μεγάλη απόρριψη της μεμβράνης σε ανόργανα άλατα κυρίως σε Na⁺ (ποσοστά της τάξης του 98-99%).
- Εξίσου ικανοποιητική είναι και η απόρριψη σε ανόργανα άλατα του K⁺ (ποσοστά της τάξης του 98%). Το γεγονός αυτό συνηγορεί στο ότι η μεμβράνη AFC40, που χρησιμοποιήθηκε μετά από επανειλημμένες δοκιμές, είναι η πλέον κατάλληλη
- Αξίζει να προστεθεί ότι σε όλα τα διηθήματα έχουμε, όπως βρέθηκε από το UV-Vis σχεδόν ποσοτική (99,9%) απομάκρυνση χρώματος (σχεδόν άχρωμο διήθημα).
- Το διήθημα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στη διεργασία παραγωγής είτε ως νερό ψύξης, είτε ως νερό πλύσης ή ακόμη και ως λουτρό βαφής. Ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί ότι στο Εργαστήριο έγινε προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί το διήθημα (απόβλητο) της διεργασίας υπερδιήθησης ως λουτρό βαφής.

3.1.6. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

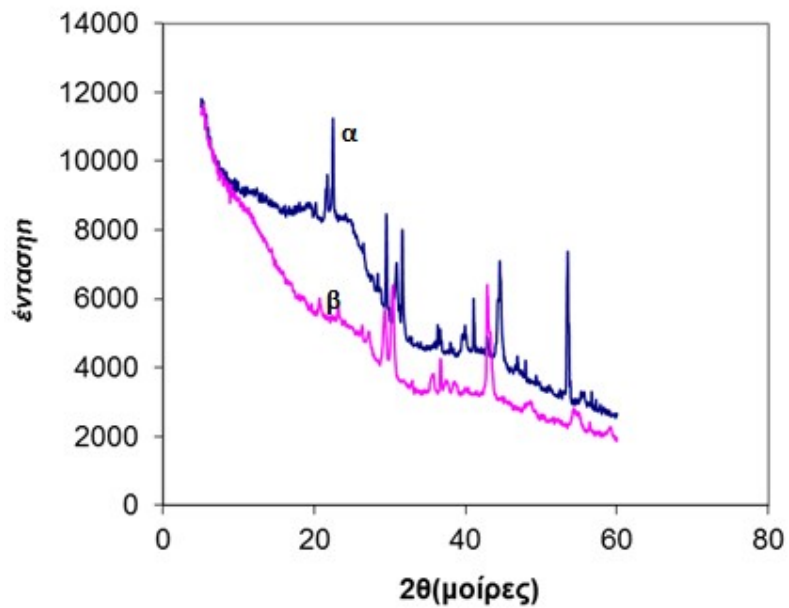
Προκειμένου να εκτιμηθεί η κρυσταλλικότητα των χρωμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των μελανών για ink-jet εκτύπωση ελήφθησαν τα κρυσταλλογραφήματα XRD των χρωμάτων I(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση (γραφήματα 3.6, 3.7, 3.8)



Γράφημα 3.6: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) για το χρώμα I.1(α) πριν και UF I.1(β) μετά την υπερδιήθηση (UF).



Γράφημα 3.7: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το χρώμα I.2(α) πριν και UF I.2(β) μετά την υπερδιήθηση (UF).



Γράφημα 3.8: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το χρώμα I.3(α) πριν και UF I.3(β) μετά την υπερδιήθηση (UF).

Όπως φαίνεται στα γραφήματα (3.6, 3.7, 3.8) η υπερδιήθηση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας των χρωμάτων, η οποία σχετίζεται άμεσα με την διαλυτότητα πριν και μετά την υπερδιήθηση. Στα γραφήματα (3.6,3.8) των I.1, UF I.1 και I.3, UF I.3 οι κορυφές και συνεπώς η κρυσταλλικότητα ελαττώνονται σημαντικά ή εξαφανίζονται μετά την υπερδιήθηση (γράφημα 3.7) (I.2, UF I.2). Ελάττωση της κρυσταλλικότητας σημαίνει αύξηση της διαλυτότητας.

Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που προέκυψαν από τις δοκιμασίες διαλυτότητας που έγιναν για τα χρώματα I(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση (Πίνακας 3.11)

Πίνακας 3.11: Διαλυτότητα των χρωμάτων I(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση

Χρώμα	Διαλυτότητα σε 95/25 °C, g/l
I.1	150
UF I.1	260
I.2	130
UF I.2	250
I.3	180
UF I.3i	320

Τα παραπάνω ευρήματα επιβεβαιώνουν την αυξημένη διαλυτότητα των υπερδιηθημένων χρωμάτων, που οφείλεται στην απομάκρυνση ανόργανων αλάτων και παραπροϊόντων και στη λιγότερο κρυσταλλική δομή των καθαρών χρωμάτων. Η απουσία κορυφών στο UF I.2 (γράφημα 3.7) δείχνει ότι το υπερδιηθημένο χρώμα εμφανίζεται σχεδόν άμορφο

Η αύξηση της χρωστικής ισχύος (Πίνακας 3.2) μετά την υπερδιήθηση σε συνδυασμό με την αύξηση της διαλυτότητας δείχνουν ότι η υπερδιήθηση βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα των χρωμάτων. Έτσι η χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας των μεμβρανών, που αποτελεί μία καινοτόμα εφαρμογή [164,165], ανοίγει νέα πεδία και δυνατότητες χρήσης των υπερδιηθημένων χρωμάτων σε νέες εφαρμογές, όπως ink-jet εκτύπωση, όπου η καθαρότητα του χρώματος και η σταθερότητα του διαλύματος-μελάνης είναι υψίστης σπουδαιότητας.

Για τους παραπάνω λόγους για την παρασκευή των μελανών ink-jet εκτύπωσης χρησιμοποιήθηκαν τα υπερδιηθημένα χρώματα UF I(1-3).

3.1.7 ΕΚΤΥΠΩΣΗ

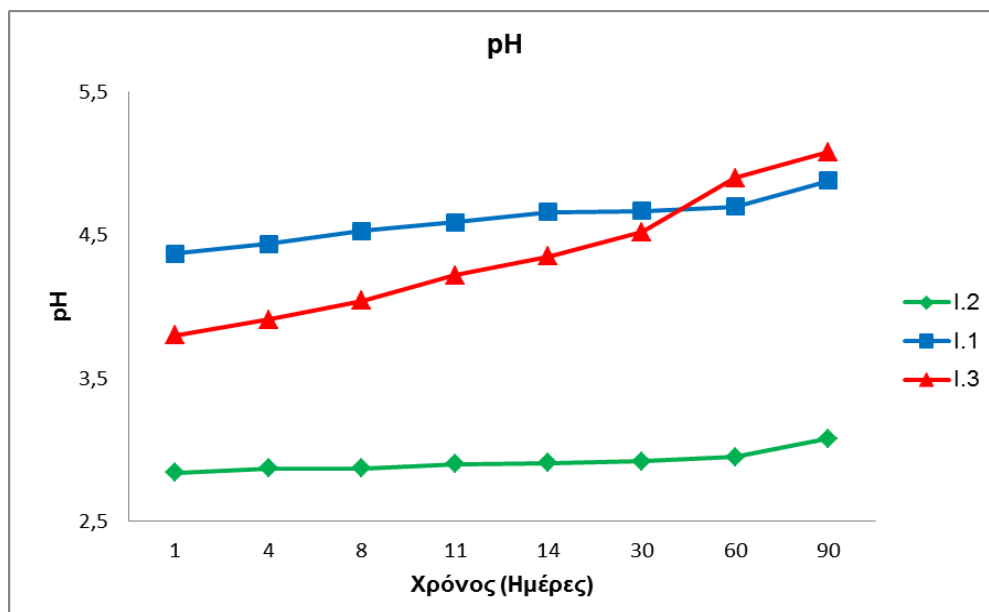
Τα υπερδιηθημένα χρώματα I(1-3) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατογενών μελανών ink-jet εκτύπωσης σε ύφασμα από βαμβάκι, μαλλί και πολυαμίδιο. Η τεχνολογία της ψηφιακής εκτύπωσης εξελίσσεται τα τελευταία χρόνια ταχύτατα στο χώρο της κλωστοϋφαντουργίας, γιατί παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα (περιβαλλοντικά, οικονομικά, δυνατότητες πολλαπλών επιλογών) έναντι του συμβατικού τυπώματος, αλλά και της βαφής με εξάντληση).

Μετρήθηκαν το pH, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η αγωγιμότητα των μελανών συναρτήσει του χρόνου για διάστημα 90 ημερών. Η σταθερότητα των παραμέτρων αυτών συναρτήσει του χρόνου είναι μια ευρέως αποδεκτή μέθοδος εκτίμησης της σταθερότητας και καταλληλότητας των μελανών.

Τέλος έγιναν δοκιμαστικές εκτυπώσεις σε υφάσματα από βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο και υπολογίσθηκαν οι χρωματομετρικές τιμές.

3.1.7.1a Παρασκευή ink-jet μελανών των χρωμάτων UF I(1-3) και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH συναρτήσει του χρόνου δίνονται στον διάγραμμα 3.1.

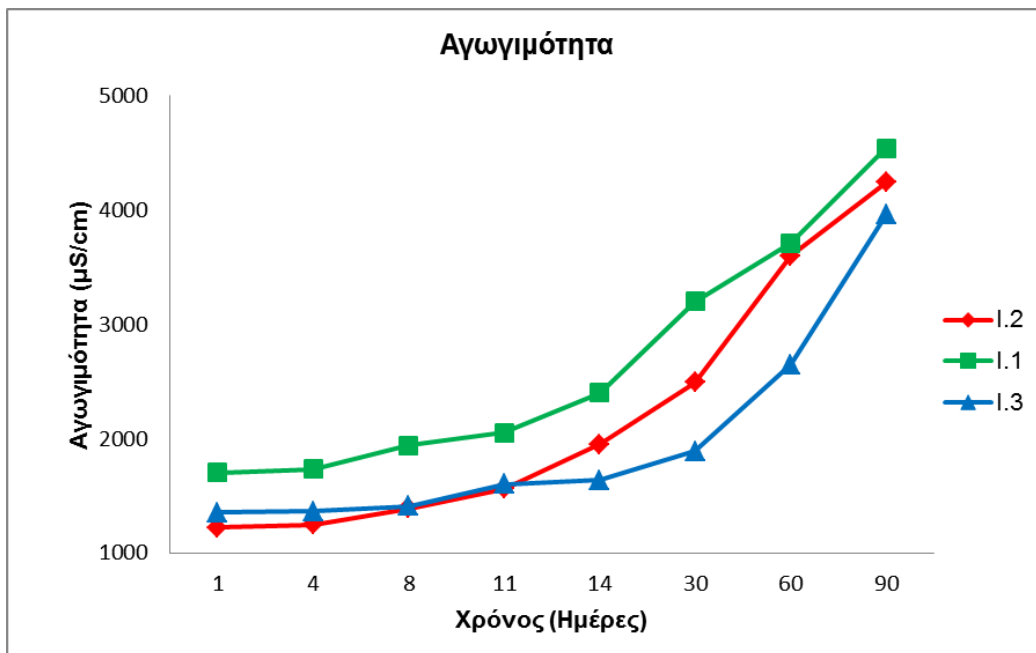


Διάγραμμα 3.1: Μεταβολή του pH των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.1 το pH των μελανών παραμένει σταθερό για 90 ημέρες. Αυτό είναι μια καλή ένδειξη σταθερότητας και καταλληλότητας των μελανών για ψηφιακή εκτύπωση.

Αποδεκτά όρια τιμών pH για τις εμπορικές ink-jet μελάνες είναι 6-8 (ουδέτερη περιοχή) [96,97, 131-137], ώστε να αποφεύγονται οι οξειδωτικές δράσεις μέσα στην εκτυπωτική κεφαλή. Άρα οι παρασκευασθείσες μελάνες έχουν pH εκτός των αποδεκτών ορίων και χρειάζονται διόρθωση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν.

Στο διάγραμμα 3.2 δίνεται η μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 3.2: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου

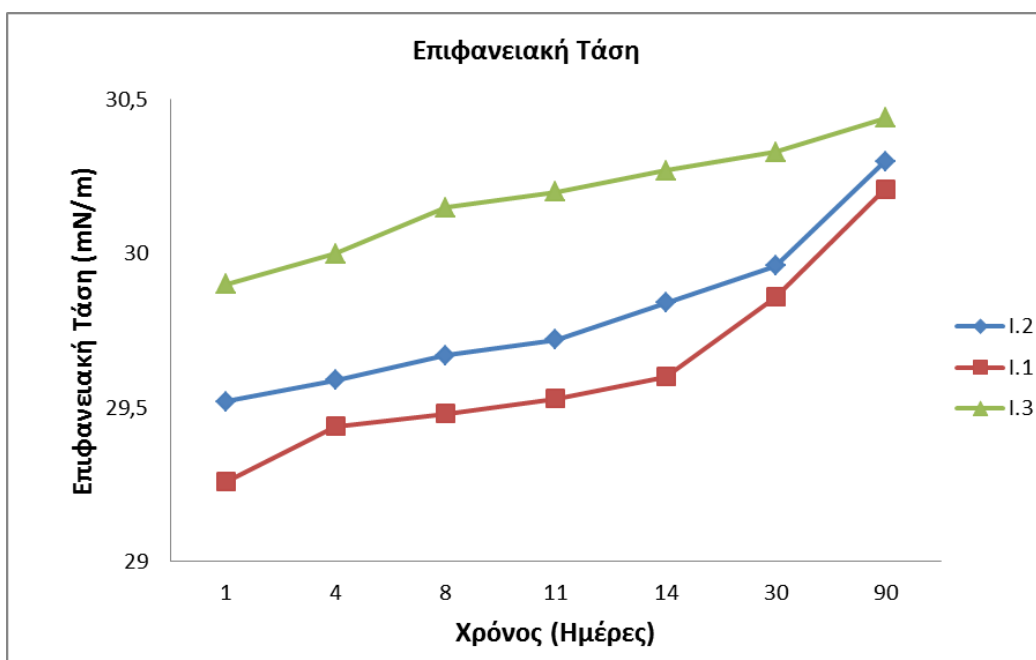
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.2

- Όλες οι μελάνες έχουν τιμές αγωγιμότητας που τις καθιστά κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια αγωγιμότητας <math><6000\mu\text{S}/\text{cm}</math>) [96,97, 131-137].
- Πάντως η αγωγιμότητα καλό είναι να διατηρείται κατά το δυνατόν χαμηλή διότι όσο μικρότερη είναι η τιμή της αγωγιμότητας μια μελάνης, τόσο

λιγότερα ιόντα θα υπάρχουν στο δείγμα και επομένως θα είναι καλύτερο, γιατί θα είναι αρκετά λεπτόρρευστο, έτσι ώστε να μπορεί να περνάει από τα ακροφύσια κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

- Υπάρχει μια ανοδική τάση στην αγωγιμότητα για όλες τις μελάνες μετά τις 11-14 μέχρι τις 90 ημέρες, που μπορεί να αποδοθεί στον σταδιακό ιονισμό της σουλφονικής ομάδας

Στο διάγραμμα 3.3 δίνεται η μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου

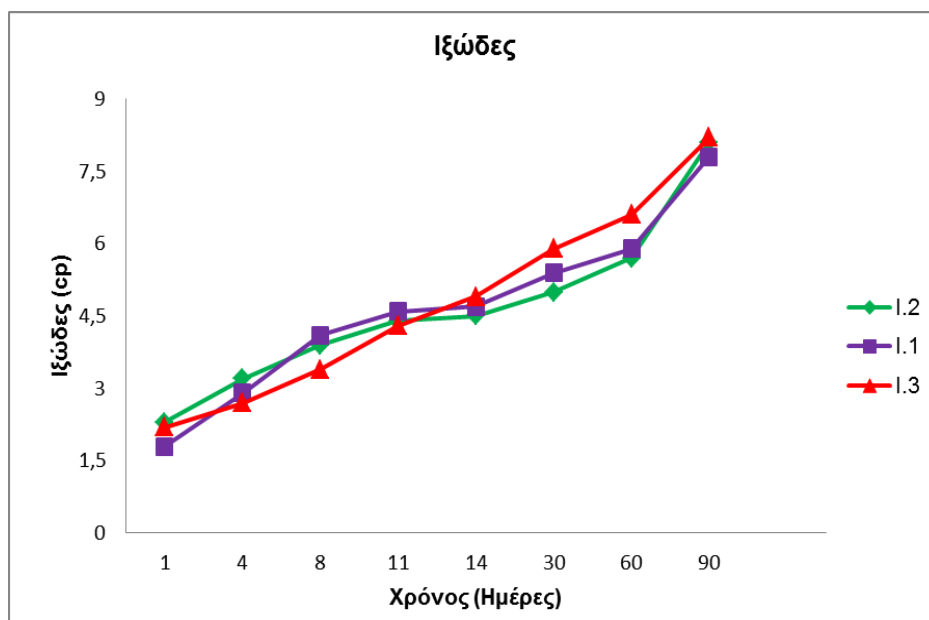


Διάγραμμα 3.3: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου

Από το διάγραμμα 3.3 συμπεραίνεται ότι:

- Η επιφανειακή τάση παραμένει σταθερή στο μελετώμενο διάστημα των 90 ημερών.
- Γενικά όλες οι μελάνες έχουν τιμές επιφανειακής τάσης που τις καθιστούν κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια επιφανειακής τάσης 30-60 mN/m)[96,97, 131-137]

Στο διάγραμμα 3.4 δίνεται η μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) σε συνάρτηση με το χρόνο

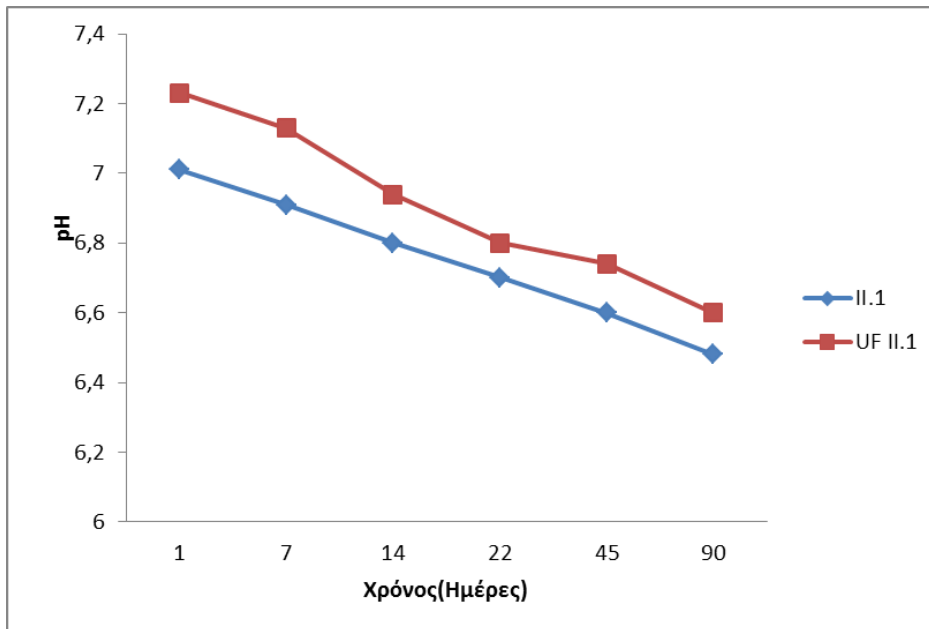


Διάγραμμα 3.4: Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου.

Αποδεκτές τιμές ιξώδους για ink-jet μελάνες βρίσκονται μεταξύ 2.2-3.4 cp [97,135], αν και άλλοι ερευνητές ανεβάζουν τα όρια σε 3-5 cp [137]. Εν προκειμένω το ιξώδες των μελανών I(1-3) βρίσκεται μέσα σε αυτά τα όρια μέχρι τις 20 ημέρες, ενώ στη συνέχεια μέχρι τις 90 ημέρες παρατηρείται βραδεία αύξηση πιθανόν λόγω εξάτμισης του ή πολυμερισμού των διαλυτών.

3.1.7.1β Παρασκευή ink-jet μελανών των χρωμάτων Π.1 και UF Π.1 και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

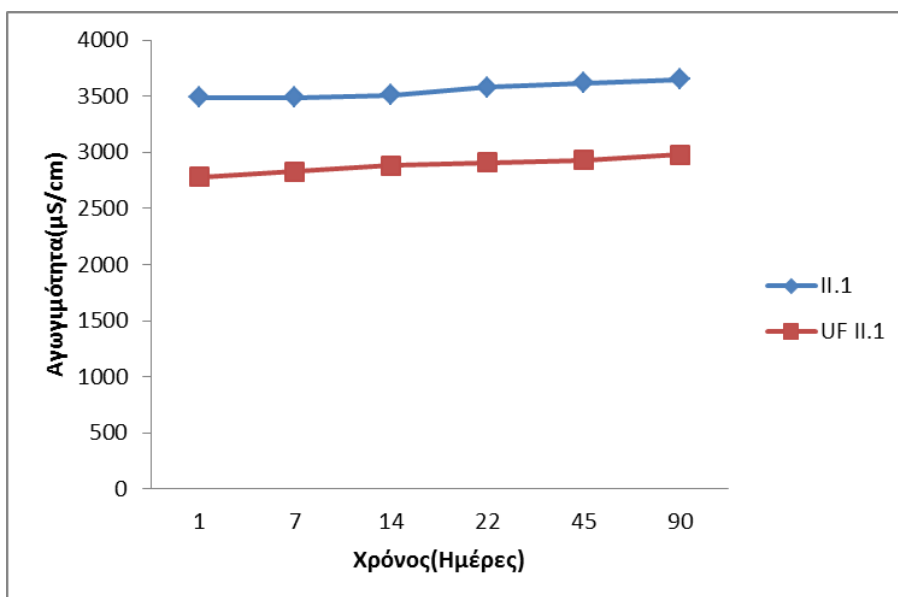
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH συναρτήσει του χρόνου δίνονται στο Διάγραμμα 3.5.



Διάγραμμα 3.5: Μεταβολή του pH των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου.

Από το διάγραμμα 3.5 συμπεραίνεται ότι το pH των μελανών των χρωμάτων βρίσκεται εντός των ορίων 6-8 (ουδέτερη περιοχή)

Στο διάγραμμα 3.6 δίνεται η μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου.

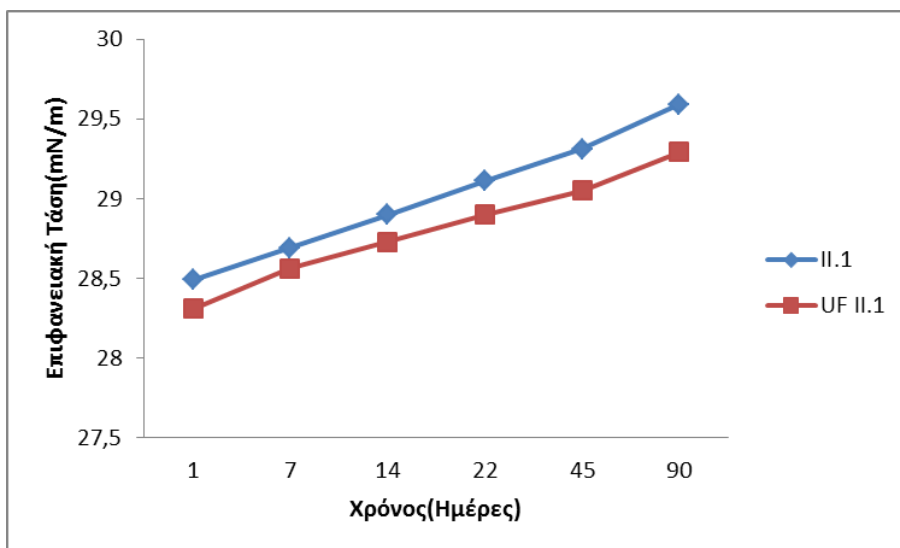


Διάγραμμα 3.6: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.2 και UF II.2 συναρτήσει του χρόνου

Από το διάγραμμα 3.6 συμπεραίνονται τα εξής:

- Η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή στο μελετώμενο διάστημα των 90 ημερών.
- Οι τιμές της αγωγιμότητας βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων (αποδεκτά όρια αγωγιμότητας <math><6000\mu\text{S}/\text{cm}</math>) [96,97, 131-137].

Στο διάγραμμα 3.7 δίνεται η μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου

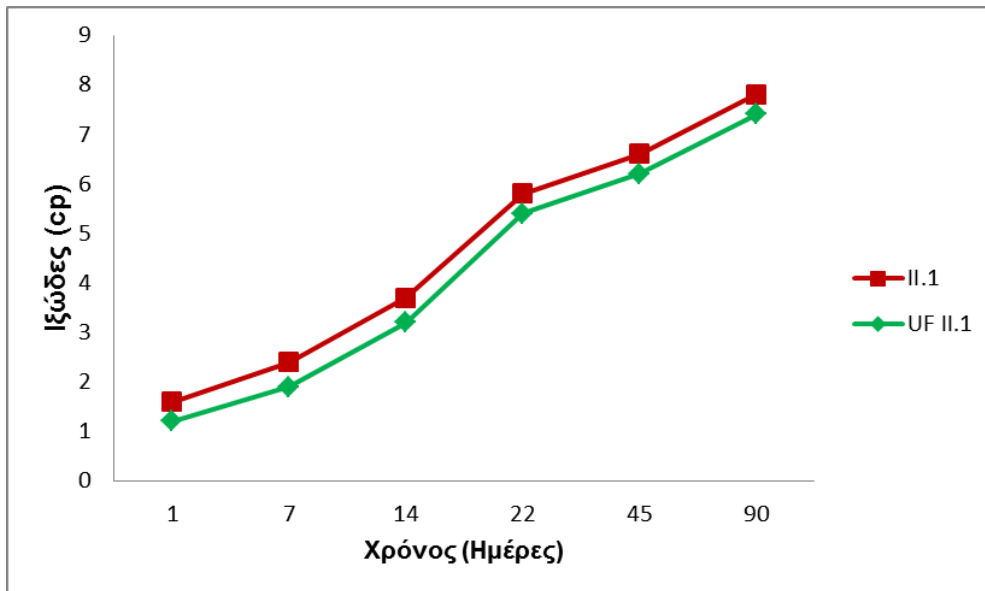


Διάγραμμα 3.7: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου.

Από το διάγραμμα 3.6 συμπεραίνονται τα εξής:

- Η επιφανειακή τάση παραμένει σταθερή στο μελετώμενο διάστημα των 90 ημερών.
- Οι τιμές της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων II.1 και UF II.1 είναι εντός των αποδεκτών ορίων (αποδεκτά όρια επιφανειακής τάσης 30-60 mN/m). Το UF II.1 εμφανίζει λίγο χαμηλότερες τιμές.

Στο διάγραμμα 3.8 δίνεται η μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 3.8: Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου.

Αποδεκτές τιμές ιξώδους για ink-jet μελάνες βρίσκονται μεταξύ 2.2-5 cp [97, 135,137]. Το ιξώδες των μελανών II.1 και UF II.1 βρίσκεται μέσα σε αυτά τα όρια μέχρι τις 20 ημέρες, ενώ στη συνέχεια μέχρι τις 90 ημέρες παρατηρείται βραδεία αύξηση.

3.1.7.2. Μετρήσεις χρώματος των εκτυπωμένων δειγμάτων.

Στον πίνακα 3.12 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) και στον πίνακα 3.13 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF II.1 (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) και II.1.

Πίνακας 3.12:Χρωματικές συντεταγμένες L*, a*, b*, C*, h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)

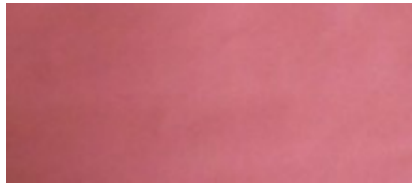
Μελάνη	Ύνα	K/S	λmax	L*	A*	b*	C*	h°
UF I.1	Μαλλί	0.36	520	76,23	8.61	0.90	8.65	5.98
	Βαμβάκι	0.9	520	69.54	20.09	5.47	20.82	15.23
	πολυαμίδιο	0.27	530	77.53	6.23	-1.92	6.52	342.84
UF I.2	Μαλλί	0.51	530	78.31	9.20	1.55	9.33	9.56
	Βαμβάκι	0.12	550	84.24	3.41	-0.30	3.43	355.05
	πολυαμίδιο	0.17	540	80.98	4.71	-0.67	4.76	351.92
UF I.3	Μαλλί	0.33	530	75.92	6.99	0.15	6.99	1.20
	Βαμβάκι	1.17	530	64.51	16.78	-4.29	17.322	345.65
	πολυαμίδιο	0.20	520	80.19	4.77	-1.81	5.10	339.23

Πίνακας 3.13: Χρωματικές συντεταγμένες L*, a*, b*, C*, h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες II.1 και UF II.1 (βαμβάκι, πολυαμίδιο).

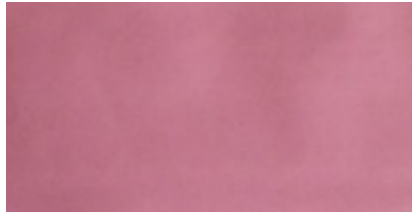
Χρώμα	Ύνα	K/S	λmax	L*	A*	b*	C*	h°
II.1	Βαμβάκι	0.0846	400	64.81	6.06	-2.27	6.48	339.45
II.1(UF)	Βαμβάκι	0.6471	400	73.86	4.71	6.47	8.00	53.96
II.1	πολυαμίδιο	0.0631	400	91.11	1.05	1.81	2.09	59.87
II.1 (UF)	πολυαμίδιο	0.067	400	88.54	3.10	-0.22	3.11	355.93

Οι τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων είναι σε όλες τις περιπτώσεις χαμηλές και σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των βαμμένων δειγμάτων. Αυτό αποδίδεται στην χαμηλή ποσότητα μελάνης που φτάνει στην επιφάνεια του υφάσματος διαμέσου των λεπτών ακίδων του υπολογιστή.

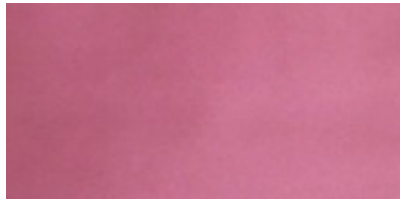
Στη συνέχεια έγινε εκτύπωση σε χαρτί. Στην εικόνα 3.1 φαίνεται η εκτύπωση σε χαρτί με τις μελάνες UF I.1, UF I.2, UF I.3.



α)



β)



γ)

Εικόνα 3.1: Εκτύπωση σε χαρτί με τη μελάνη α) UF I.1 β) UF I.2 γ) UF I.3

3.1.7.3 Αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων

Στον πίνακα 3.14 δίνονται οι αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)

Πίνακας 3.14: Αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
UF I.1	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	3
	Μαλλί	2	2 σε όλα	3
	Πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	>5
UF I.2	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	3
	Μαλλί	2	2 σε όλα	4
	Πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	>5
UF I.3	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	3
	Μαλλί	2	2 σε όλα	3
	Πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	>5

Οι αντοχές στο πλύσιμο των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων UF (1-3) δεν παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα το περισσότερο χρώμα απορροφήθηκε από το λευκό μάρτυρα. Για το λόγο αυτό στα εκτυπωμένα δείγματα με τις μελάνες των χρωμάτων Π.1 και UF Π.1 έγινε προκατεργασία του υποστρώματος πριν την εκτύπωση με κατεργασία με διάλυμα σταθεροποιητικού μέσου μετανάστευσης (antimigrating agent)(Πίνακας 3.15).

Πίνακας 3.15: Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων Π.1 και UF Π.1

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
Π.1	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	2-3
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
UF Π.1	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	3
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3

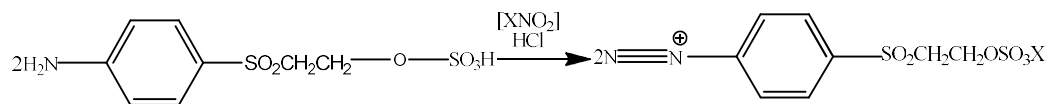
Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.15 η αντοχή στο πλύσιμο των εκτυπωμένων Π.1 και UF Π.1 είναι άριστη. Οι τιμές της αντοχής στο φως δεν διαφοροποιούνται αισθητά.

3.2 ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

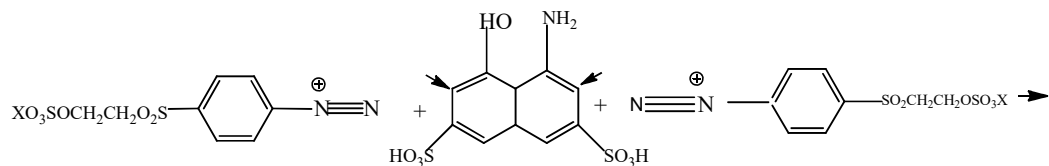
3.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ Ι(4-6), ΙΙ(4-6)

3.2.1.1 Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων Ι(4-6)

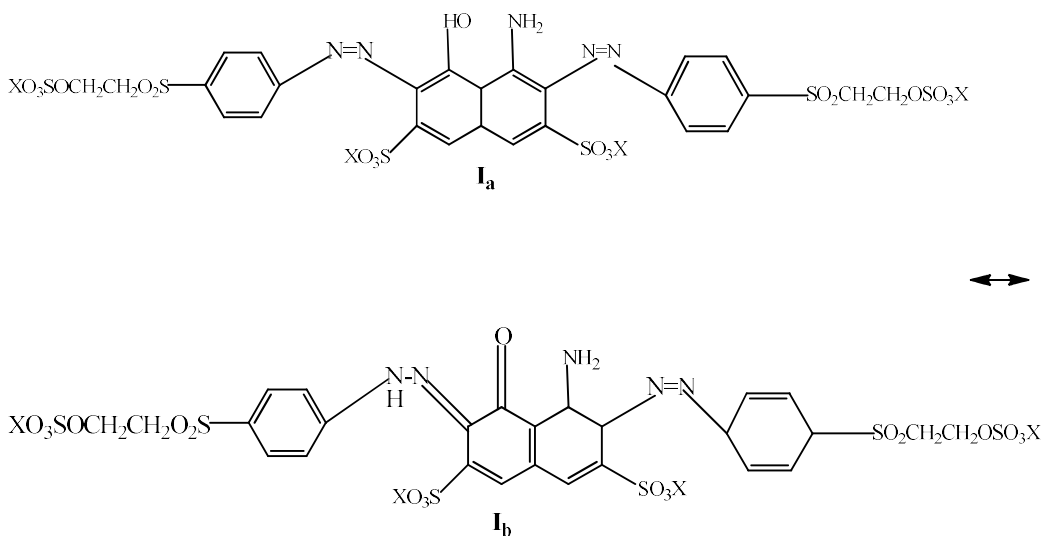
Στην ομάδα αυτή ανήκει το εμπορικό χρώμα Reactive Black 5. Η σύνθεσή του γίνεται με τη διαζώτωση της αμίνης (θειικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης) και σύζευξη με H-acid (3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης). Οι αντιδράσεις σύνθεσης δίνονται στα σχήματα 3.14, 3.15. Στο τελικό προϊόν η αζω-υδραζωμορφή Ι_b υπερτερεί της δισαζωμορφής Ι_a[160], όπως φαίνεται στο σχήμα 3.15 καθώς και η αζω-υδραζωμορφή Ι_b υπερτερεί της δισαζωμορφής Ι_a (σχήμα 3.14). Στο ίδιο σχήμα δίνεται και η δομή του εμπορικού χρώματος Reactive Black 5. Το Reactive Black 5 είναι ένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά χρώματα της κατηγορίας των χρωμάτων αντίδρασης, με εξαιρετικές ιδιότητες αντοχής, γι' αυτό χρησιμοποιείται ως μάρτυρας και τα αποτελέσματά του δίνονται προς σύγκριση.



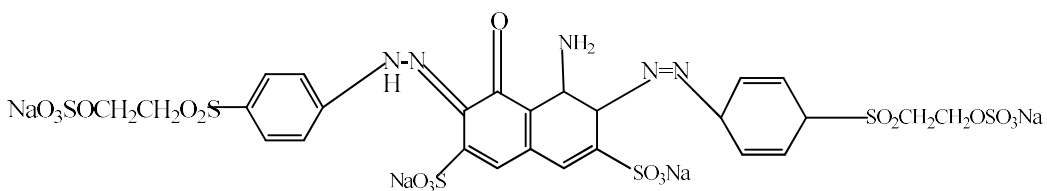
Θειικός εστέρας της 1-αμινο-φαινυλο-4β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης



3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης



X=Na(1), K(2), Li(3)

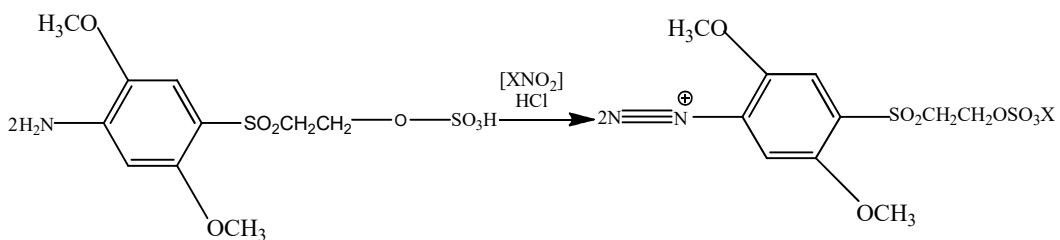


Reactive Black 5

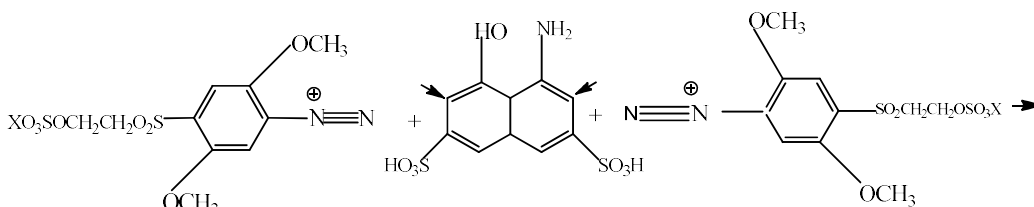
Σχήμα 3.14: Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6).

3.2.1.2. Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων II(4-6)

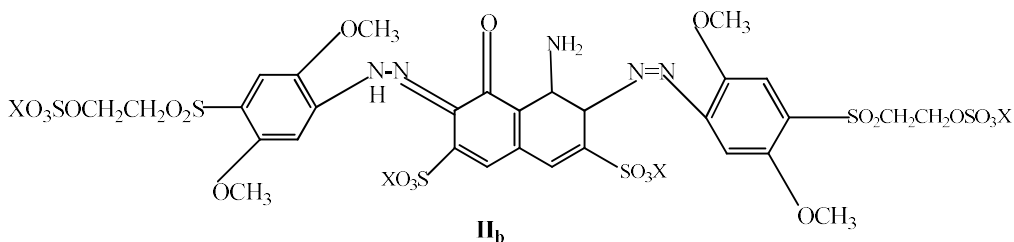
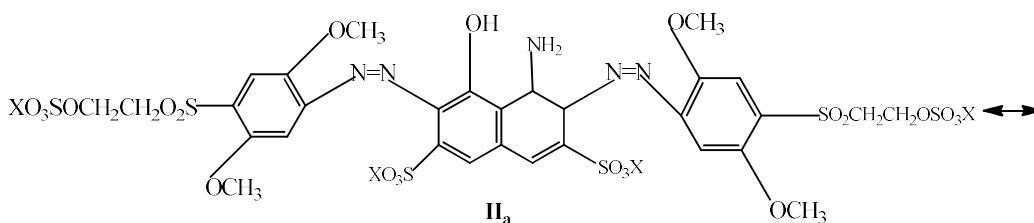
Η σύνθεση γίνεται με διαζώτωση της αμίνης (θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης και η σύζευξη γίνεται με το 3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης (H-acid). Οι αντιδράσεις σύνθεσης δίνονται στο σχήμα 3.15.



Θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφονικής



3,6-δισουλφονικό οξύ της 1-αμινο-8-ναφθόλης



Σχήμα 3.15: Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης II(4-6).

3.2.2 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ I(4-6), II(4-6)

Στα δισαζωχρώματα αντίδρασης καθώς και στο εμπορικό χρώμα Reactive Black γίνεται **υπερδιήθηση**, προκειμένου να αυξηθεί η καθαρότητα και η χρωστική ισχύς τους. Στον πίνακα 3.16 δίνεται η τελική ποσότητα σε g που προέκυψε μετά το τέλος

της υπερδιήθησης και μετά την ξήρανση του συμπυκνώματος καθώς και η απόδοση της διαδικασίας της υπερδιήθησης

Πίνακας 3.16: Ποσότητα συμπυκνώματος (g) και απόδοση (%) της υπερδιήθησης των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6), II(4-6)

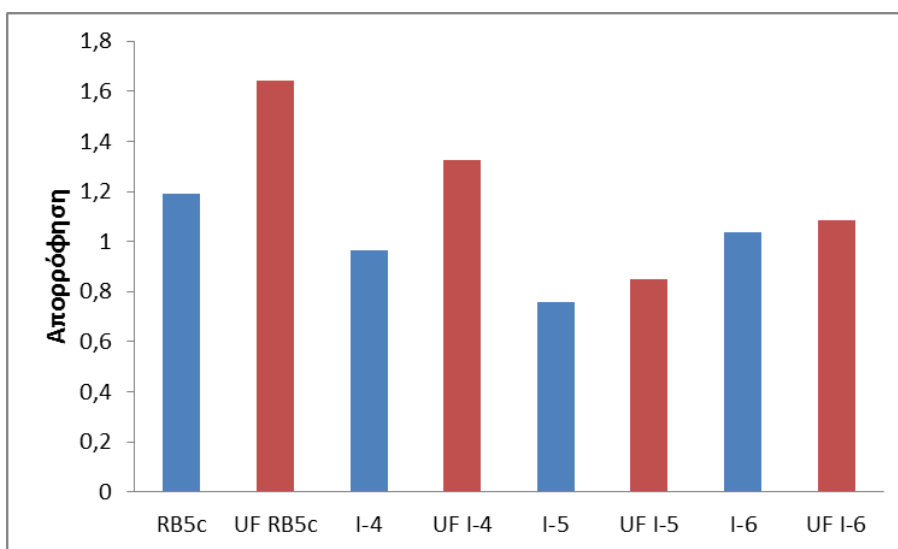
Χρώμα	Τελικό συμπύκνωμα (g)	Απόδοση(%)
RB5c	6.7	55.6
I.4	8.0	66.5
I.5	7.9	65.8
I.6	7.6	63.0
II.4	9.1	75.7
II.5	6.4	53.7
II.6	4.9	41.0

3.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΣΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ I(4-6), II(4-6).

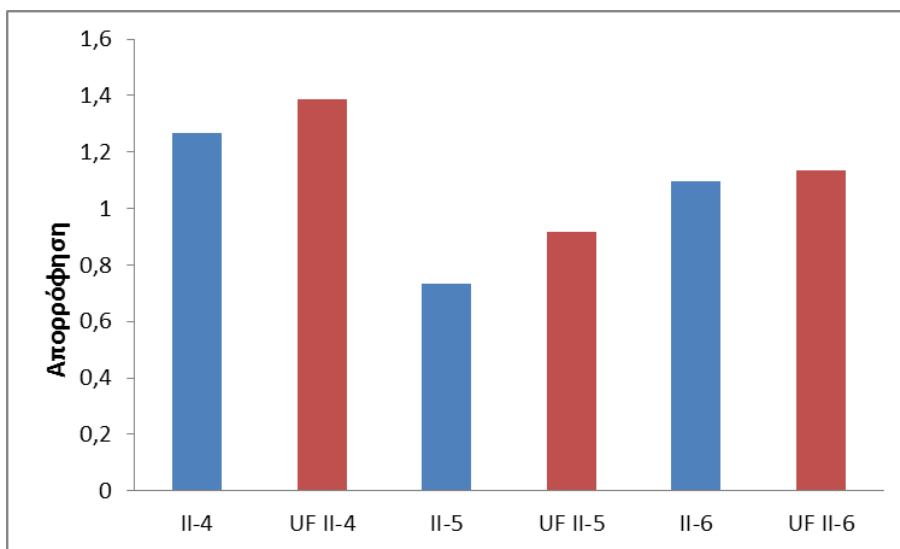
Στον πίνακα 3.17 και στα γραφήματα 3.9, 3.10 δίνονται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}) και οι απορροφήσεις στο ορατό φάσμα των δισαζωχρωμάτων I(4-6),II(4-6) πριν και μετά την υπερδιήθηση, που ακολούθησε για τον καθαρισμό τους. Δίνεται επίσης και η % αύξηση της χρωστικής ισχύος του υπερδιηθημένου χρώματος (UF) σε σχέση με το αρχικό δείγμα, που παραλήφθηκε αμέσως μετά τη σύνθεση. Όλα τα χρώματα έχουν λ_{max} στην περιοχή 590-626 nm με εξαίρεση τα άλατα του K (544-557 nm)(I.5, II.5).

Πίνακας 3.17: Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6) μετά την υπερδιήθηση

Χρώμα	λ_{max} (nm)	Απορρόφηση	Αύξηση χρωστικής ισχύος (%)
RB5c	597.0	1.192	37.9
UF RB5c	596.5	1.644	
I-4	599.0	0.967	37.1
UF I-4	598.0	1.326	
I-5	545.0	0.759	12.1
UF I-5	544.0	0.851	
I-6	594.5	1.038	4.4
UF I-6	591.5	1.084	
II-4	625.0	1.268	9.5
UF II-4	625.5	1.388	
II-5	557.0	0.733	25.1
UF II-5	556.0	0.917	
II-6	619.0	1.096	3.5
UF II-6	619.5	1.134	

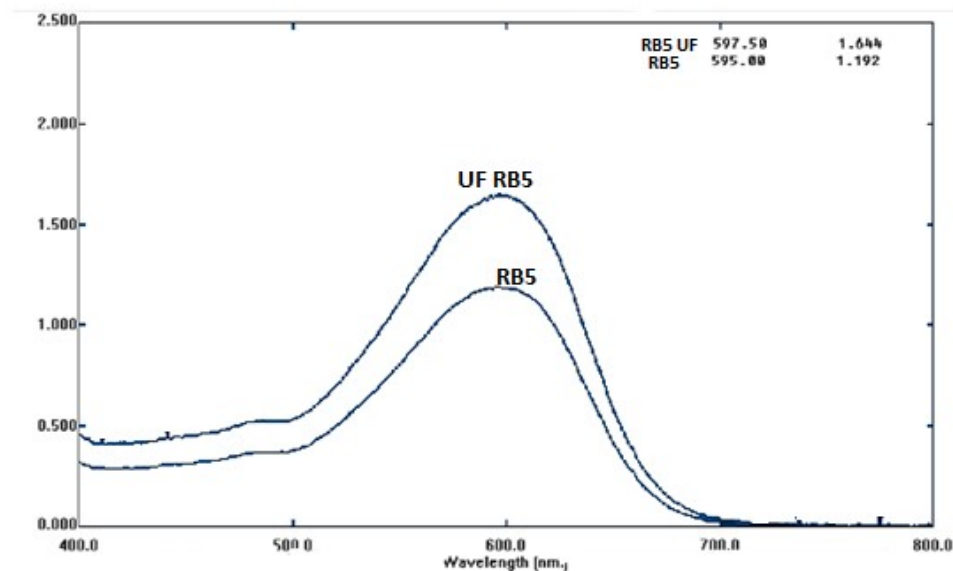


Γράφημα 3.9: Απορροφήσεις στα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).

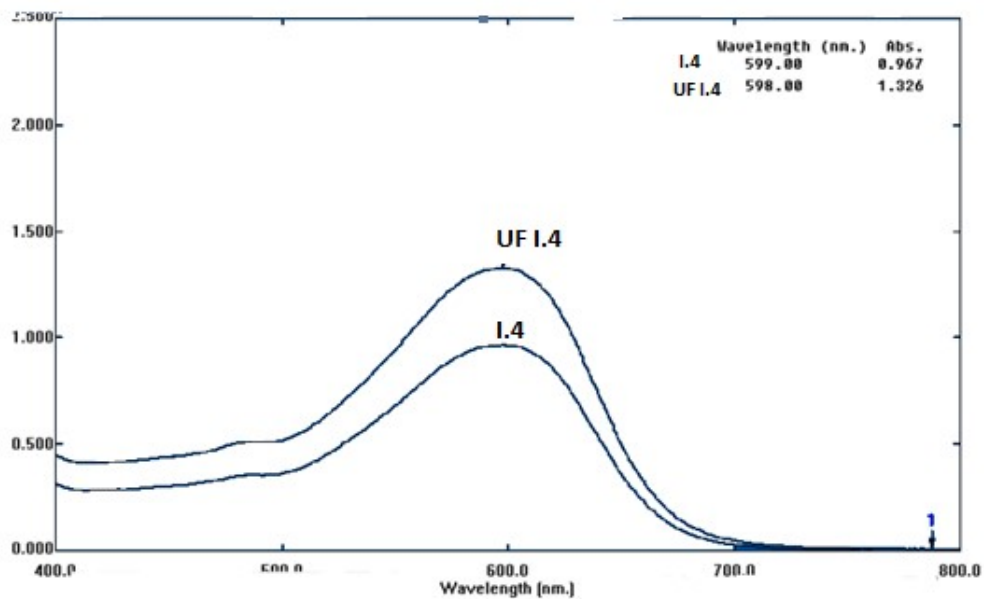


Γράφημα 3.10: Απορροφήσεις στα δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF).

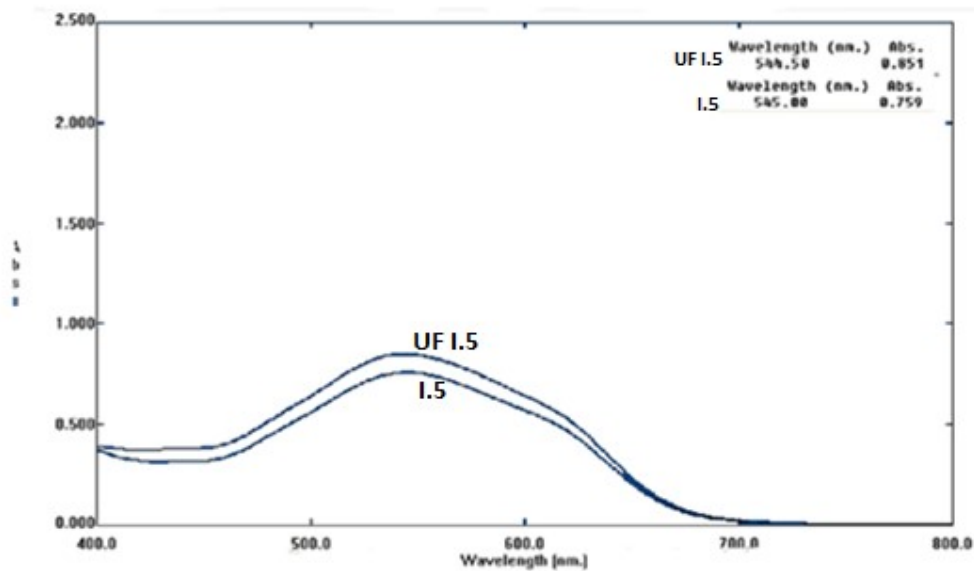
Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6) και του εμπορικού RB5c (σχ.3.16 έως σχ. 3.22).



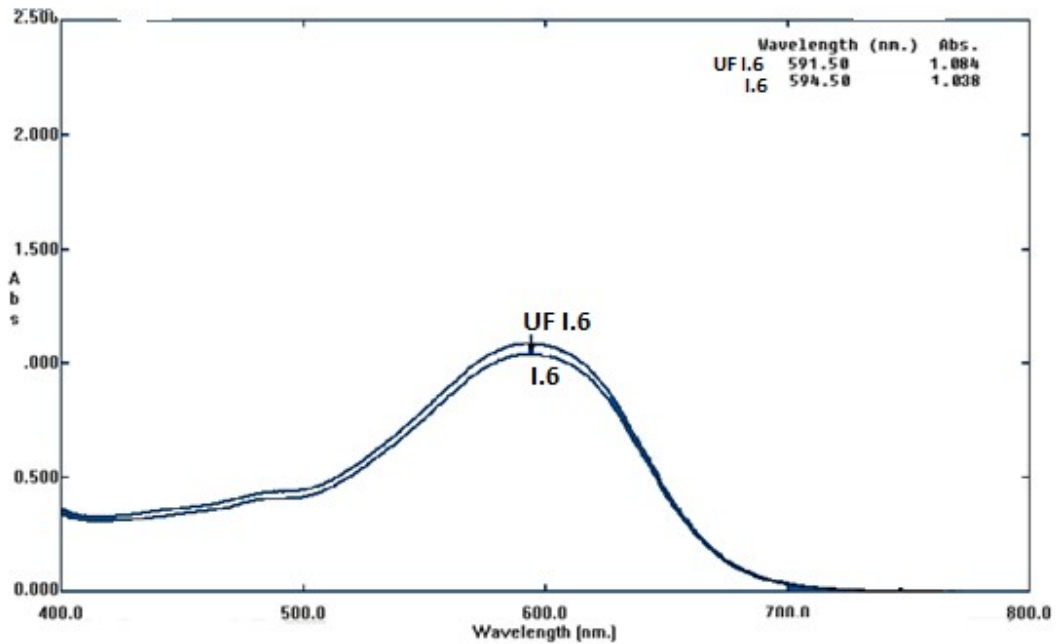
Σχήμα 3.16: Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Reactive Black 5 (RB5) πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF)



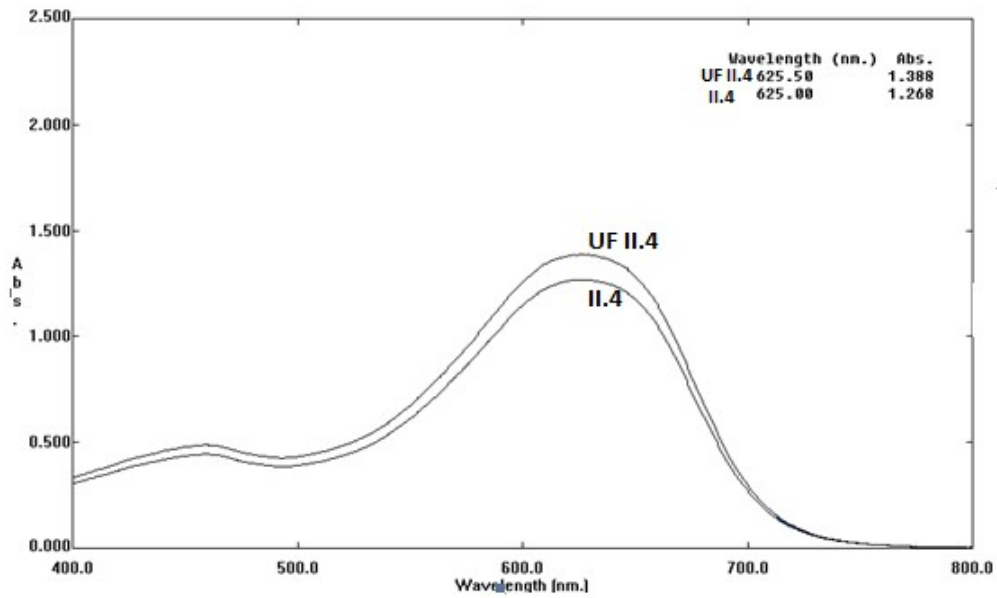
Σχήμα 3.17:Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) I.4 πριν και β) UF I.4 μετά την υπερδιήθηση (UF).



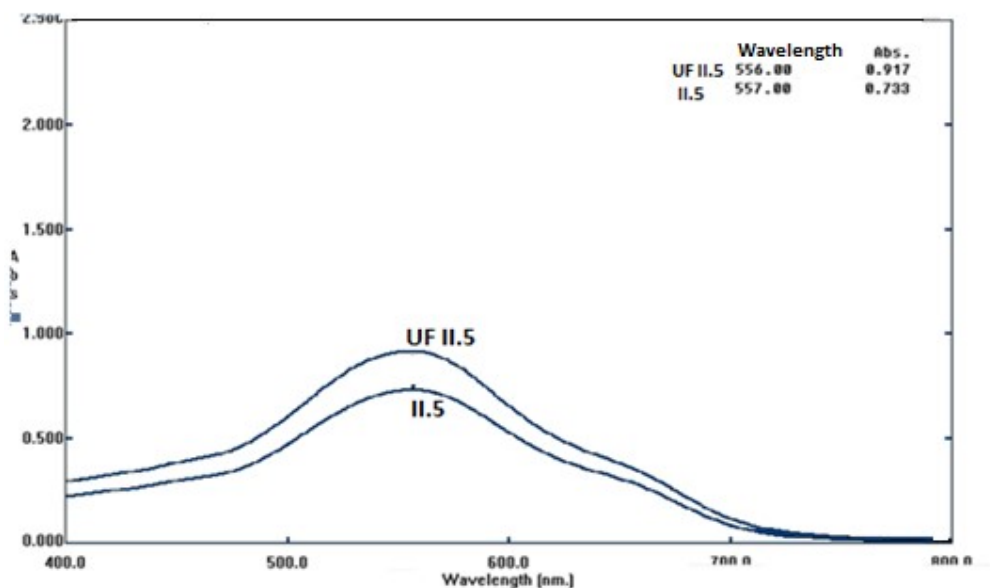
Σχήμα 3.18:Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) I.5 πριν και β) UF I.5 μετά την υπερδιήθηση (UF).



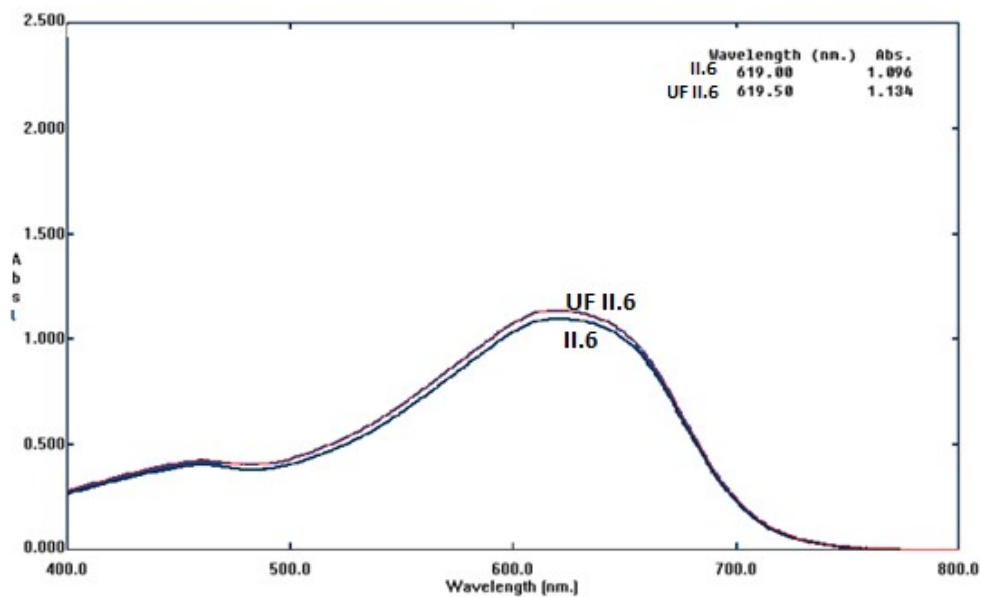
Σχήμα 3.19: Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) I.6 πριν και β) UF I.6 μετά την υπερδιήθηση (UF).



Σχήμα 3.20: Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) II.4 πριν και β) UF II.4 μετά την υπερδιήθηση (UF).



Σχήμα 3.21: Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) II.5 πριν και β) UF II.5 μετά την υπερδιήθηση (UF).



Σχήμα 3.22: Φάσμα UV-Vis διασζωχρώματος α) II.6 πριν και β) UF II.6 μετά την υπερδιήθηση (UF).

Στα φάσματα απορρόφησης φαίνεται η διαφορά στην ένταση της απορρόφησης μεταξύ υπερδιηθημένου και μη χρώματος, άρα η αύξηση της χρωστικής ισχύος. Η

αύξηση αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη στο εμπορικό χρώμα RB5c λόγω της ύπαρξης σε αυτό και άρα της απομάκρυνσης με την υπερδιήθηση σημαντικού αριθμού προσθέτων που υπάρχουν στα χρώματα για εμπορική χρήση.

Τα φάσματα υπερόθρου FT-IR απεικονίζονται στα σχήματα (3.23-3.29). Όπως φαίνεται σε όλα τα φάσματα υπάρχουν έντονες οξείες κορυφές ($1500-1400\text{ cm}^{-1}$) που οφείλονται στη δόνηση τάσης των αζωομάδων $-N=N-$ που αποτελούν τη χρωμοφόρα ομάδα στα δισαζωχρώματα αντίδρασης.

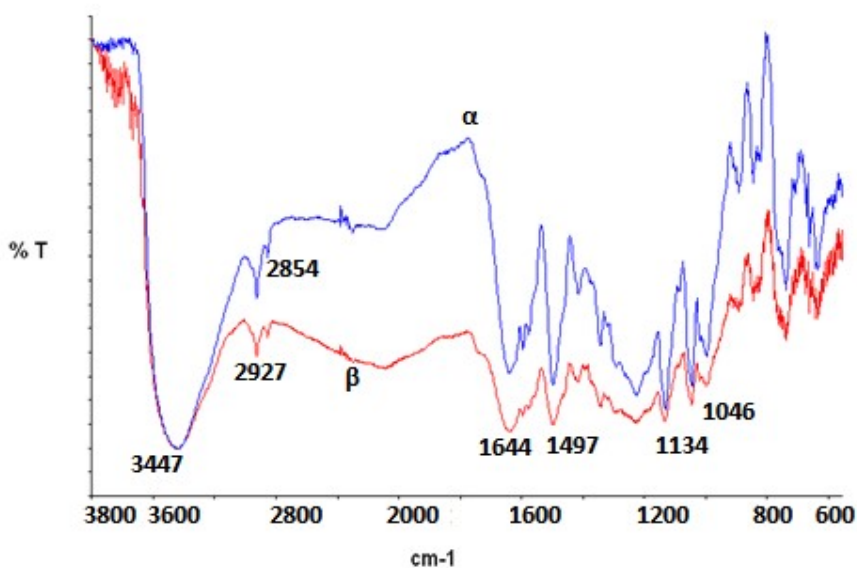
Οι ευρείες κορυφές στη περιοχή ($3500-3300\text{ cm}^{-1}$) μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του φαινολικού υδροξυλίου O-H.

Οι κορυφές στη περιοχή ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) οφείλονται στις αλειφατικές ομάδες ($-CH$, $-CH_2-$, $-CH_3$).

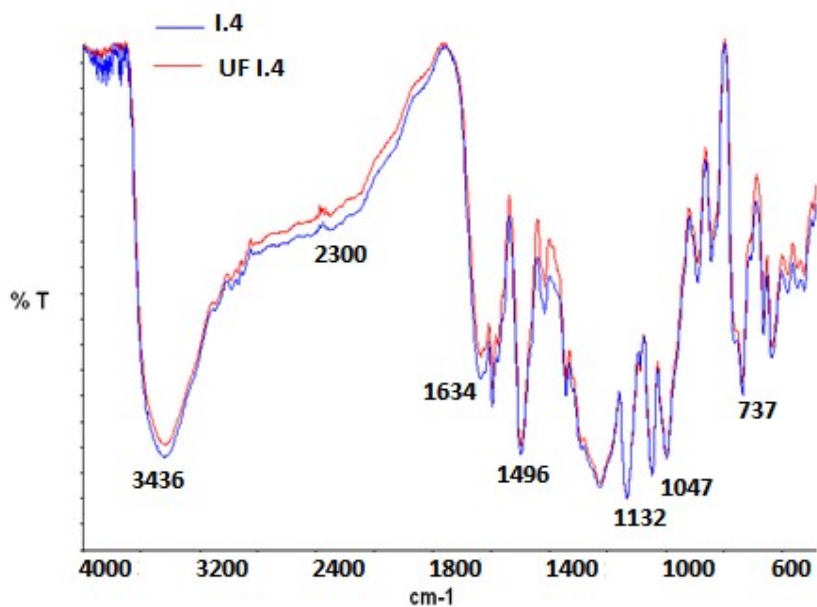
Οι κορυφές στη περιοχή ($1650-1550\text{ cm}^{-1}$) οφείλονται στο διπλό δεσμό $-C=C-$ συνδεδεμένο με τον αρωματικό δακτύλιο. Στη περιοχή αυτή μπορεί να απορροφά ο δεσμός $C=O$ και ο δεσμός $N-H$ και να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη [162].

Οι ομάδες $R-SO_3^-$ απορροφούν στη περιοχή ($1140-1050\text{ cm}^{-1}$) και οι ομάδες $R-SO_2-R$ στη περιοχή ($1170-1110\text{ cm}^{-1}$). Η δόνηση τάσης του δεσμού $C-S$ εμφανίζεται στα $720-600\text{ cm}^{-1}$.

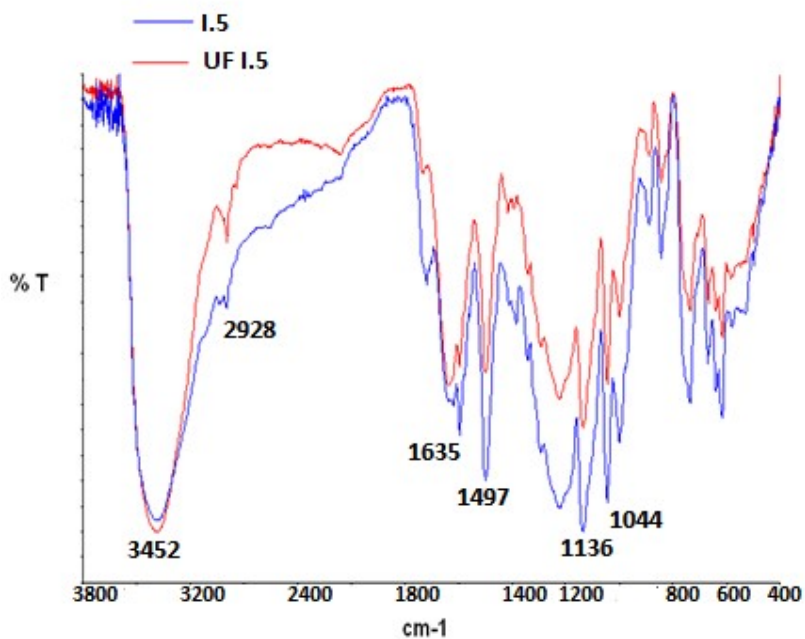
Η $-OCH_3$ των δισαζωχρωμάτων (II.4-II.6) απορροφά στα $2850-2810\text{ cm}^{-1}$ και διακρίνεται με ευκρίνεια μόνο στο φάσμα του δισαζωχρώματος II.6



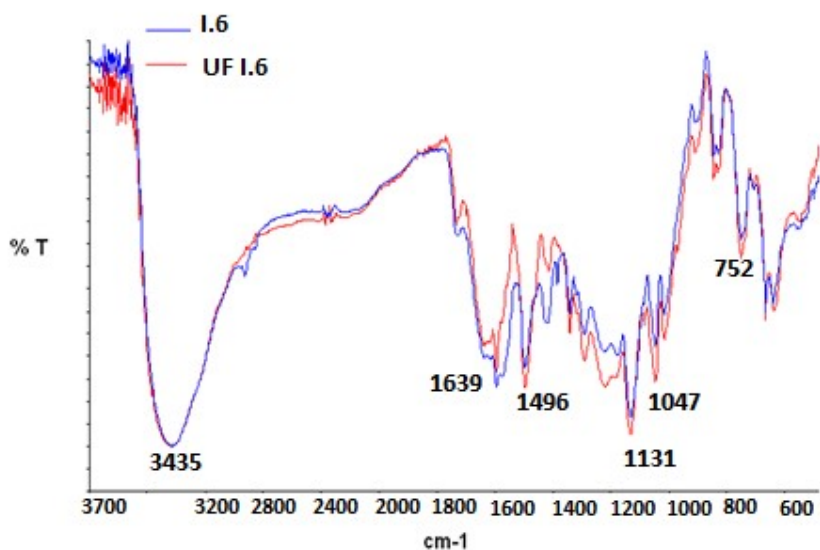
Σχήμα 3.23: Φάσμα FT-IR του εμπορικού χρώματος αντίδρασης α) RB5c πριν την υπερδιήθηση και β) UF RB5c μετά την υπερδιήθηση.



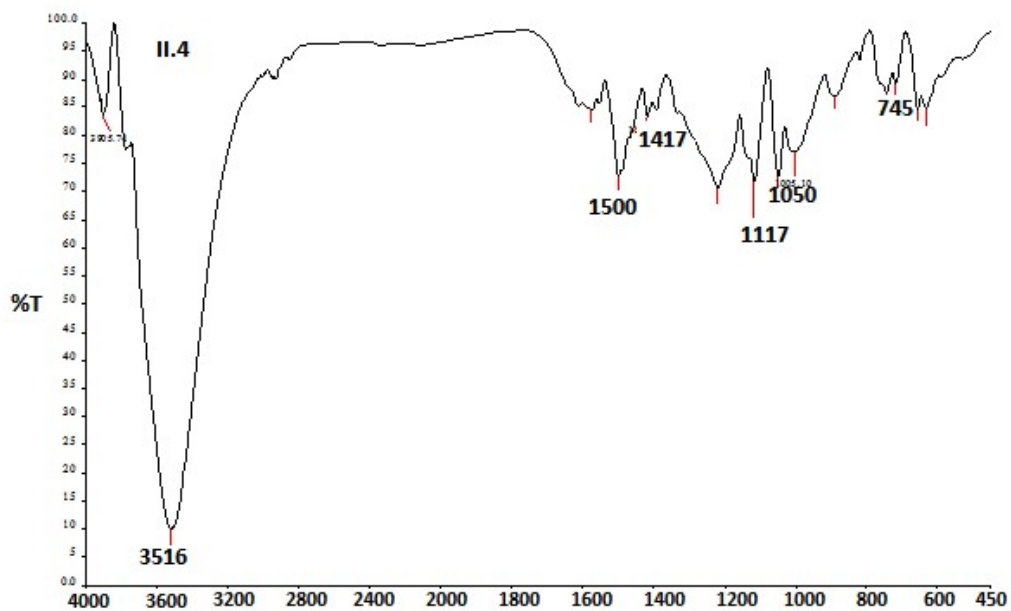
Σχήμα 3.24: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) I.4 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.4 μετά την υπερδιήθηση.



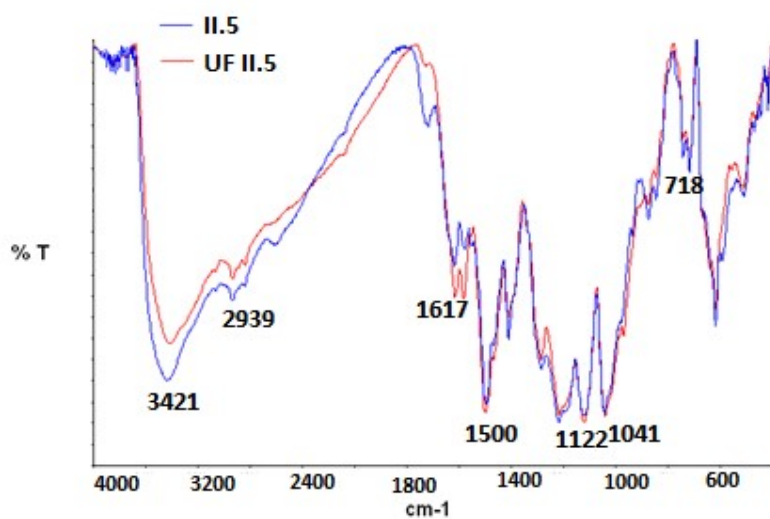
Σχήμα 3.25: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) I.5 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.5 μετά την υπερδιήθηση.



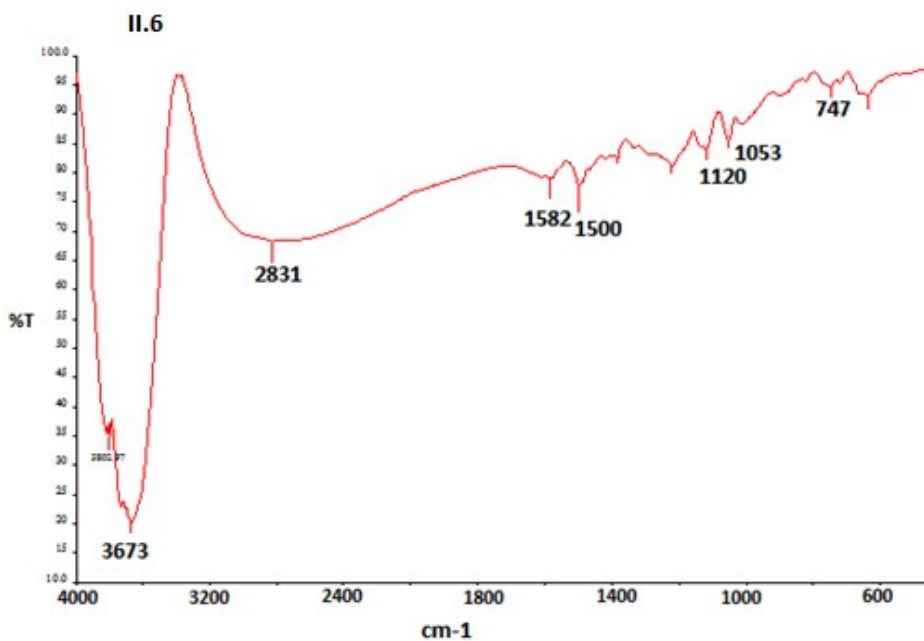
Σχήμα 3.26: Φάσμα FT-IR του διασχωρμάτος αντίδρασης α) I.6 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.6 μετά την υπερδιήθηση.



Σχήμα 3.27: Φάσμα FT-IR του διασχωρμάτος αντίδρασης α) II.4 πριν την υπερδιήθηση



Σχήμα 3.28: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) II.5 πριν την υπερδιήθηση και β) UF II.5 μετά την υπερδιήθηση.



Σχήμα 3.29: Φάσματα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) II.6 πριν την υπερδιήθηση.

3.2.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (permeate)

Στο διήθημα που προέκυψε από τη συσκευή υπερδιήθησης (UF) υπολογίσθηκαν με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) τα ιόντα Na^+ , K^+ , Li^+ . Τα Cl^- υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο του AgNO_3 . Τα θειικά ιόντα SO_4^{2-} ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης του ICP. Η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ , K^+ υπολογίσθηκαν επίσης στο προϊόν τροφοδοσίας της συσκευής. Από τη σχέση[163]:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100$$

όπου c_p = η συγκέντρωση του διηθήματος

c_f = η συγκέντρωση της τροφοδοσίας

υπολογίσθηκε η απόρριψη της μεμβράνης:

Στους πίνακες (3.18, 3.19) δίνονται οι συγκεντώσεις ιόντων στα δισαζωχρώματα I(4-6) και II(4-6) αντίστοιχα στο διήθημα (permeate) της συσκευής υπερδιήθησης ενώ στους πίνακες (3.20,3.21) δίνεται η απόρριψη της μεμβράνης για τα δισαζωχρώματα I(4-6) και II(4-6) αντίστοιχα.

Πίνακας 3.18: Συγκέντωση ιόντων στα δισαζωχρώματα I(4-6) στο διήθημα (permeate) της συσκευής υπερδιήθησης

	Na^+	K^+	Cl^-	Li^+
I.4	73200mg/Kg χρώμ.		130500mg/Kg χρ.	
I.5		109500mg/Kg χρ.	108750mg/Kg χρ.	
I.6	29925mg/Kg χρώμ.		75750mg/Kg χρ.	18075mg/Kg χρ.

Πίνακας 3.19: Συγκέντρωση ιόντων στα δισαζωχρώματα Π(4-6) στο διήθημα (permeate) της συσκευής υπερδιήθησης

	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Li ⁺
Π.4	20550mg/Kg χρ.		35400mg/Kg χρ.	
Π.5	10425mg/Kg χρ.	73125mg/Kg χρ.	101250mg/Kg χρ.	
Π.6	33000mg/Kg χρ.		111000mg/Kg χρ.	14250mg/Kg χρ.

Πίνακας 3.20: Απόρριψη της μεμβράνης (R%) υπερδιήθησης των δισαζωχρωμάτων Ι(4-6) σε ανόργανα Na⁺, K⁺.

	Na ⁺ , c _f τροφοδοσία feed	Na ⁺ , c _p διήθημα permeate	Απόρριψη Rejection (R%)	K ⁺ , c _f τροφοδοσία feed	K ⁺ , c _p διήθημα (permeate)
I.4	36480 mg/l	877.5 mg/l	97.6		
I.5			95.7	30600 mg/l	1314 mg/l
I.6	42960 mg/l	359 mg/l	99.2		

Πίνακας 3.21: Απόρριψη της μεμβράνης (R%) υπερδιήθησης των δισαζωχρωμάτων Π(4-6) σε ανόργανα Na⁺, K⁺.

	Na ⁺ , c _f τροφοδοσία feed	Na ⁺ , c _p διήθημα permeate	Απόρριψη Rejection (R%)	K ⁺ , c _f τροφοδοσία feed	K ⁺ , c _p διήθημα permeate
Π.4	39960mg/l	246.6 mg/l	99.38		
Π.5			97.3	32400 mg/l	877.5 mg/l
Π.6	59160 mg/l	396mg/l	99.33		

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτουν τα εξής:

- Πολύ μεγάλη απόρριψη της μεμβράνης σε ανόργανα άλατα κυρίως σε Na⁺ (ποσοστά της τάξης του 99%).
- Εξίσου ικανοποιητική είναι και η απόρριψη σε ανόργανα άλατα του K⁺ (ποσοστά της τάξης του 95-97%)

- Το γεγονός αυτό συνηγορεί στο ότι η μεμβράνη AFC40 που χρησιμοποιήθηκε μετά από επανειλημμένες δοκιμές είναι η πλέον κατάλληλη
- Μεγαλύτερη απόρριψη εμφανίζουν τα χρώματα που παρασκευάστηκαν με την αμίνη II (θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλο-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης II(4-6) γεγονός που ίσως μπορεί να εξηγηθεί από τη δομή του χρώματος.
- Αξίζει να προστεθεί ότι σε όλα τα διήθηματα (permeate) της διεργασίας υπερδιήθησης έχουμε όπως βρέθηκε από το UV-Vis 99.9% απομάκρυνση χρώματος (σχεδόν άχρωμο διήθημα).
- Τα απόβλητα της διαδικασίας υπερδιήθησης είναι εντός των προδιαγραφών ποιότητας για την απόρριψή τους στους αποδέκτες.
- Το διήθημα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στη διεργασία παραγωγής είτε σα νερό ψύξης, είτε σα νερό πλύσης ή ακόμη και σαν λουτρό βαφής. Το διήθημα χρησιμοποιήθηκε σαν λουτρό βαφής στο Εργαστήριο και πραγματοποιήθηκαν ικανοποιητικές βαφές με λιγότερες ποσότητες αλάτων. Έτσι αποφεύγεται η χρήση μεγάλων ποσοτήτων αλάτων κατά τη βαφή, γιατί το αλάτι (κυρίως το χλωριούχο νάτριο) επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον επειδή είναι διαβρωτικό.

3.2.5 ΒΑΦΗ

3.2.5.1 Μετρήσεις χρώματος

Τα δισαζωχρώματα I(4-6) και II(4-6) και το RB5c χρησιμοποιήθηκαν στη βαφή βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών δειγμάτων. Στα βαμμένα δείγματα έγιναν μετρήσεις χρώματος και δοκιμασίες αντοχής στο πλύσιμο και στο φως

Στους πίνακες 3.23α.,3.23β δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° των βαμμένων βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 60 °C των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6), II(4-6) και οι τιμές K/S στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης λ_{max} . Οι ίδιες τιμές δίνονται και για το εμπορικό χρώμα αντίδρασης RB5c. Στα γραφήματα 3.11, 3.12 φαίνονται οι διαφορές στα K/S στα βαμμένα υφάσματα με τα χρώματα πριν και μετά την υπερδιήθηση στο βαμβάκι, στο

μαλλί και στο πολυαμίδιο αντίστοιχα. Από τους πίνακες 3.22α,3.22β (γραφήματα 3.11,3.12) συμπεραίνονται τα εξής:

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S που είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του χρώματος στο ύφασμα (χρωστική ισχύς) αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S των βαμμένων δειγμάτων με τα χρώματα I(4-6) ακολουθούν τη σειρά:

$$K/S_{\text{βαμβάκι}} > K/S_{\text{μαλλί}} > K/S_{\text{πολυαμίδιο}}$$

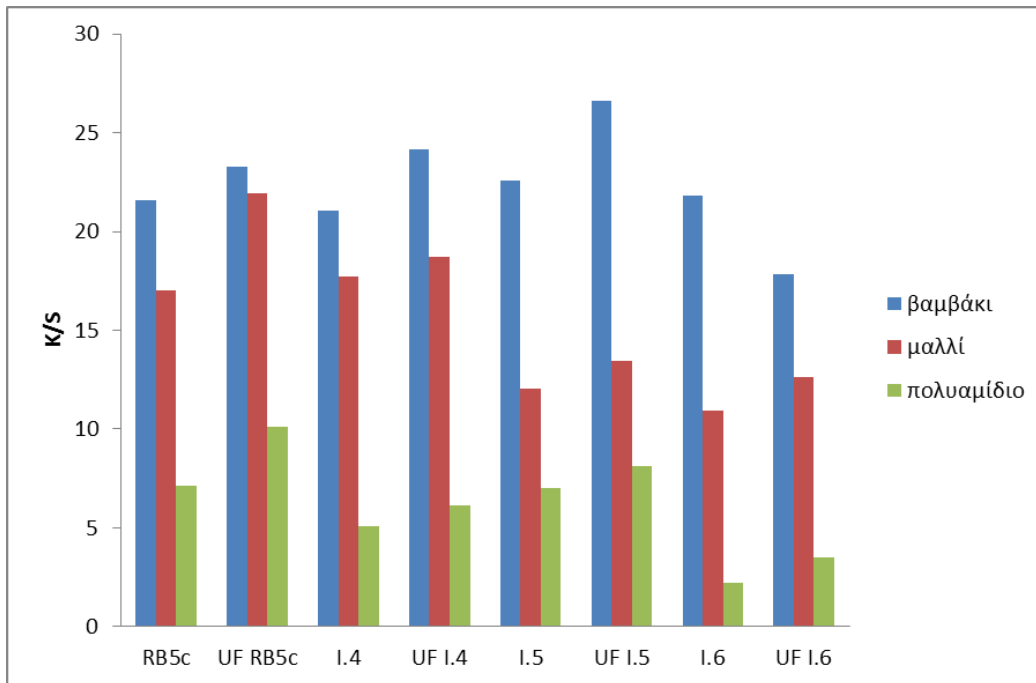
Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην γραμμική-επίπεδη δομή των δισαζωχρωμάτων I(4-6) που αυξάνει τη συνάφειά τους με την κυτταρίνη. Δεν παρατηρείται η ίδια ενιαία συμπεριφορά για τα χρώματα II(4-6), διότι λόγω της αυξημένης υποκατάστασης της διαζωτομένης αμίνης II πιθανόν διαταράσσεται η επιπεδότητα του μορίου. Οι σημαντικά υψηλότερες τιμές K/S των μάλλινων δειγμάτων από εκείνες των πολυαμιδικών αποδίδονται στο γεγονός ότι η πρωτεϊνική μάλλινη ίνα περιέχει πολλές κατιονικές (πρωτονιομένες) αμινοομάδες σε σχέση με την πολυαμιδική οι οποίες δεσμεύουν με μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων (ετεροπολικές έλξεις) τις τέσσερις ή δύο σουλφοομάδες (εξαρτάται από το χρώμα) του χρώματος.

Πίνακας 3.22α: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων I(4-6) καθώς και του εμπορικού δισαζωχρώματος RB5c σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60°C.

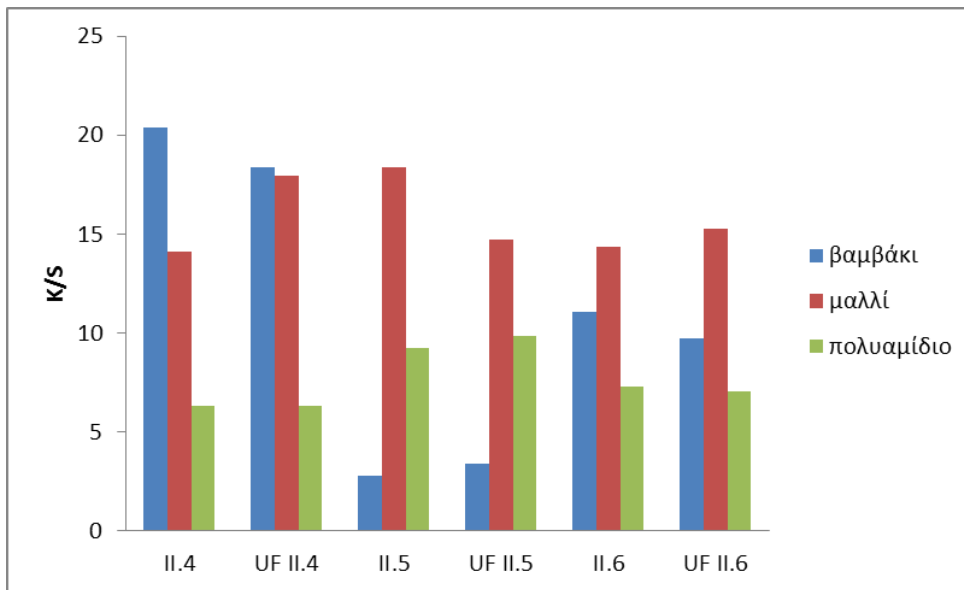
Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L*	a*	b*	C*	h°
RB5c	Βαμβάκι	21.64	600	24.69	-3.50	-21.89	22.17	260.91
	Μαλλί	17	600	20.18	-2.51	-14.92	15.13	260.46
	Πολυαμίδιο	7,13	600	35.45	-3.86	-20.58	20.94	259.37
RB5c UF	Βαμβάκι	23.28	600	21.91	-3.48	-19.57	19.88	259.91
	Μαλλί	21.94	610	19.22	-2.29	-14.47	14.65	261.01
	Πολυαμίδιο	10.11	600	31.33	-4.50	-21.24	21.72	258.03
I.4	Βαμβάκι	21.04	600	21.06	-2.72	-17.12	17.34	260.99
	Μαλλί	17.74	600	22.35	-2.86	-13.96	14.25	258.42
	Πολυαμίδιο	5.08	600	40.26	-5.43	-18.26	19.05	253.45
UF I.4	Βαμβάκι	24.14	600	19.62	-2.90	-16.44	16.70	259.99
	Μαλλί	18.70	600	21.88	-2.88	-14.38	14.66	258.66
	Πολυαμίδιο	6.11	600	37.90	-5.45	-19.13	19.89	254.09
I.5	Βαμβάκι	22.6	570	23.97	2.97	-15.92	16.19	280.55
	Μαλλί	12.07	600	17.62	-1.93	-13.74	13.87	262.01
	Πολυαμίδιο	7.02	600	30.74	5.69	-21.60	22.33	284.75
UF I.5	Βαμβάκι	26.63	580	25.38	1.92	-15.83	15.95	276.91
	Μαλλί	13.43	600	19.99	-2.80	-15.07	15.33	259.48
	Πολυαμίδιο	8.13	570	31.24	5.99	-22.05	22.85	285.20
I.6	Βαμβάκι	21.84	600	20.70	-3.18	-16.18	16.49	258.87
	Μαλλί	10.95	590	24.65	7.05	-15.47	17	294.50
	Πολυαμίδιο	2.20	610	52.41	-5.73	-16.57	17.54	250.93
UF I.6	Βαμβάκι	17.81	600	23.39	-3.08	-18.66	18.91	260.63
	Μαλλί	12.64	560	25.03	6.95	-15.30	16.80	294.43
	Πολυαμίδιο	3.52	600	46.01	-6.04	-19.05	19.98	252.42

Πίνακας 3.22β:Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων Π(4-6) και σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60°C.

Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L*	A*	b*	C*	H
Π.4	Βαμβάκι	20,38	630	24.78	-8.51	-10.52	13.53	231.03
	Μαλλί	14.08	620	27.41	-6.97	-9.27	11.60	233.08
	Πολυαμίδιο	6.34	630	40.32	-9.96	-12.31	15.84	231.04
UF Π.4	Βαμβάκι	18,39	630	28.09	-11.29	-8.22	13.97	216.06
	Μαλλί	17.95	620	24.23	-6.46	-9.14	11.19	234.77
	Πολυαμίδιο	6.31	630	40.56	-10.11	-12.47	16.05	230.97
Π.5	Βαμβάκι	2,77	570	45.78	3.23	-15.30	15.64	281.92
	Μαλλί	18,39	560	20.73	6.40	-14.93	16.25	293.20
	Πολυαμίδιο	9.21	570	29.86	5.25	-20.78	21.43	284.17
UF Π.5	Βαμβάκι	3,41	570	42.64	3.73	-14.71	15.18	284.24
	Μαλλί	14.69	560	23.51	7.00	-16.04	17.50	293.60
	Πολυαμίδιο	9.82	570	29.26	6.63	-21.60	22.59	287.06
Π.6	Βαμβάκι	11.07	620	30.90	-6.56	-14.53	15.94	245.70
	Μαλλί	14.36	610	24.61	-3.28	-11.70	12.15	254.32
	Πολυαμίδιο	7.32	620	35.42	-6.20	-15.14	16.36	247.72
UF Π.6	Βαμβάκι	9.71	620	32.58	-6.48	-14.18	15.59	245.42
	Μαλλί	15.25	610	23.43	-2.63	-11.24	11.54	256.83
	Πολυαμίδιο	7.07	620	35.89	-6.07	-15.57	16.71	248.71



Γράφημα 3.11: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης I(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60°C.

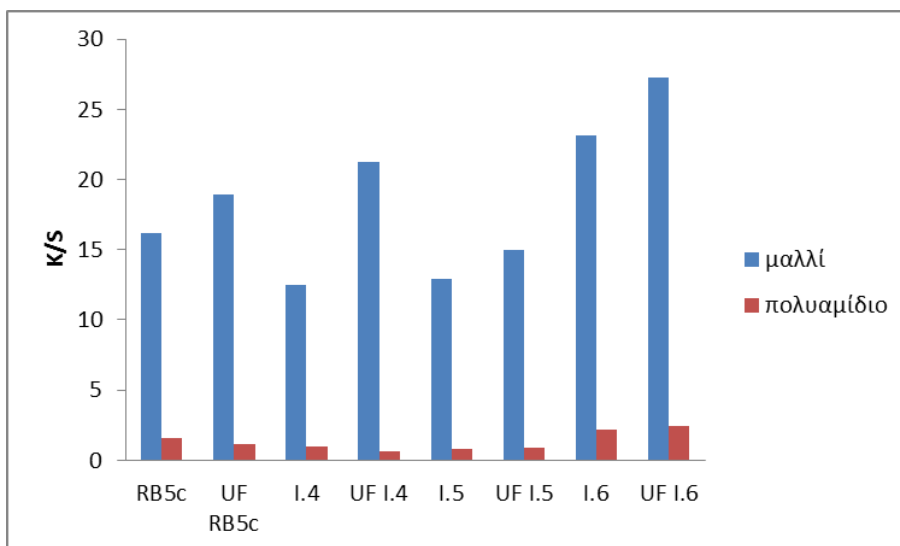


Γράφημα 3.12: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C.

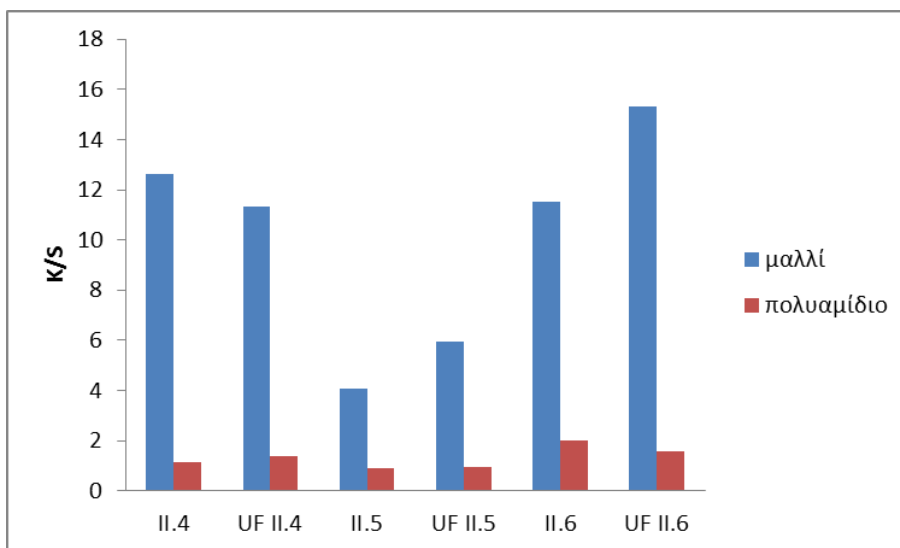
Στον πίνακα 3.23 δίνονται οι χρωματικές συντεταγμένες των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 98 °C καθώς και στα γραφήματα 3.13 και 3.14 φαίνονται στα K/S στα βαμμένα υφάσματα με τα χρώματα πριν και μετά την υπερδίηθηση στο μαλλί και στο πολυαμίδιο αντίστοιχα.

Πίνακας 3.23: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6) καθώς και του εμπορικού δισαζωχρώματος RB5c σε μαλλί και πολυαμίδιο στους 98 °C

Χρώμα	Υφασμα	K/S	λ_{max} (nm)	L*	a*	b*	C*	h°
RB5c	Πολυαμίδιο	1.54	610	59.34	-6.23	-12.56	14.04	243.61
	Μαλλί	16.14	600	27.13	-5.51	-13.98	15.03	248.49
RB5c UF	Πολυαμίδιο	1.18	610	64.24	-7.18	-14.09	15.82	243.00
	Μαλλί	18.93	610	25.13	-5.35	-13.63	14.64	248.55
I-4	Πολυαμίδιο	1	610	63.17	-5.31	-11.52	12.69	245.24
	Μαλλί	12.53	610	30	-6.13	12.62	14.03	244.08
I-4 UF	Πολυαμίδιο	0.62	610	69.07	-4.74	-9.54	10.65	243.55
	Μαλλί	21.23	610	22.55	-4.21	-11.28	12.04	249.52
I-5	Πολυαμίδιο	0.81	580	63.81	0.03	-10.10	10.10	270.18
	Μαλλί	12.91	580	25.79	4.00	-13.05	13.65	287.06
I-5 UF	Πολυαμίδιο	0.87	580	62.75	0.12	-10.22	10.22	270.66
	Μαλλί	14.94	580	23.75	3.60	-11.55	12.10	287.29
I-6	Πολυαμίδιο	2.15	600	52.75	-6.00	-15.58	16.70	248.92
	Μαλλί	23.16	610	20.03	-2.30	-10.04	10.30	257.3
I-6 UF	Πολυαμίδιο	2.43	610	50.77	-6.40	-13.49	14.93	244.63
	Μαλλί	27.26	610	17.86	-1.86	-9.11	9.29	258.48
II-4	Πολυαμίδιο	1.16	640	67	-13.49	-7.94	15.66	210.47
	Μαλλί	12.61	630	32	-11.68	-7.82	14.06	213.80
II-4 UF	Πολυαμίδιο	1.37	650	63.88	12.02	-7.05	13.94	210.40
	Μαλλί	11.34	630	33.53	-11.98	-8.04	14.43	213.88
II-5	Πολυαμίδιο	0.89	590	63.29	-1.78	-8.05	8.25	257.52
	Μαλλί	4.09	570	41.21	3.93	-12.34	12.96	287.68
II-5 UF	Πολυαμίδιο	0.94	580	62.36	-0.18	-8.74	8.74	268.85
	Μαλλί	5.93	570	35.99	5.05	12.61	13.58	291.84
II-6	Πολυαμίδιο	2.01	650	59.13	-12.12	-8.87	15.05	216.21
	Μαλλί	11.52	620	31.86	-9.38	-9.54	13.37	225.48
II-6 UF	Πολυαμίδιο	1.58	650	61.90	-11.25	-8.65	14.19	217.53
	Μαλλί	15.32	620	28.05	-8.41	-9.10	12.39	227.27



Γράφημα 3.13: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C.



Γράφημα 3.14: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C.

Από τους πίνακες 3.23α, 3.23β, 3.24 και τα γραφήματα (3.13-3.14) προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Η υψηλή θερμοκρασία ενώ αυξάνει την ταχύτητα διάχυσης του χρώματος στην ίνα, συγχρόνως μετατοπίζει την ισορροπία του βαφικού συστήματος σε βάρος της προσρόφησης του χρώματος. Έτσι μπορούν να εξηγηθούν οι σημαντικά υψηλότερες τιμές K/S των υφασμάτων των βαμμένων στους 60 °C σε σχέση με τους 98 °C.
- Σε όλες οι περιπτώσεις η τιμή L ελαττώνεται μετά την υπερδιήθηση όπως αναμενόταν, αφού αυξάνεται η συγκέντρωση του χρώματος.
- Για το ίδιο λόγο οι τιμές L είναι μεγαλύτερες στα βαμμένα πολυαμιδικά υφάσματα συγκρινόμενες με τα μάλλινα.
- Οι τιμές του a και του b είναι όλες αρνητικές εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων γεγονός που δηλώνει ότι οι αποχρώσεις των χρωμάτων βρίσκονται στις περιοχές του μπλε και του πράσινου.
- Με βάση τις τιμές h° το δισαζώχρωμα I.4 (RB5Na) (άλας με νάτριο) βρίσκεται στη περιοχή του πράσινο-μπλε. Το I.5(RB5K) (άλας με κάλιο) στη περιοχή του μπλε-κόκκινο ενώ το I.6 (RB5Li) (άλας με Li) στη περιοχή του πράσινο-μπλε. Από τα δισαζώχρωμα II(4-6) το II.4 (RB5Na) (άλας με νάτριο) βρίσκεται κοντά στη περιοχή του πράσινου, το II.5(άλας με κάλιο) στη περιοχή του μπλε-κόκκινο, ενώ το II.6(άλας με Li) στη περιοχή του πράσινου-μπλε.

3.2.5.2 Δοκιμασίες Αντοχής

Στον πίνακα 3.24 δίνονται οι τιμές αντοχών των βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζώχρωμα αντίδρασης I(4-6), II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 60 °C .

Πίνακας 3.24: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6), II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 60 °C .

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
RB5c	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	5	c=4/5	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF RB5c	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4/5	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
I-4	Βαμβάκι	5	pa=4/5, 5 σε όλα	4
	Μαλλί	5	c=4	3
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF I-4	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4/5	c=4/5	3
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
I-5	Βαμβάκι	5	pa=4/5, pacr=4/5	3-4
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	3
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
UF I-5	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	4/5	c=4/5	3
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
I-6	Βαμβάκι	5	pa=4/5, pacr=4/5	3
	Μαλλί	5	c=4/5	4
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF I-6	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	4
	Μαλλί	5	c=4	4
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
II-4	Βαμβάκι	5	pa=4/5	4
	Μαλλί	5	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF II-4	Βαμβάκι	5	c=4/5	3-4
	Μαλλί	4/5	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
II-5	Βαμβάκι	5	c=4/5	3-4
	Μαλλί	4	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3
UF II-5	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	3-4
	Μαλλί	4	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3-4
II-6	Βαμβάκι	5	c=4/5	4
	Μαλλί	4/5	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
UF II-6	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	3-4
	Μαλλί	4	c=4	4-5
	πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2

Στον πίνακα 3.25 δίνονται οι τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6), II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 98 °C .

Πίνακας 3.25: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6), II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 98 °C.

Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
RB5c	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	5	c=4/5	4
UF RB5c	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	c=4	4
I.4	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	5	c=4	3-4
UF I.4	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	c=4/5	4
I.5	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	5 σε όλα	3-4
UF I.5	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	4/5	c=4/5	3-4
I.6	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	5	c=4/5	5
UF I.6	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2
	Μαλλί	5	c=4	5
II.4	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2-3
	Μαλλί	5	c=4	4
UF II.4	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2-3
	Μαλλί	4/5	c=4	4
II.5	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2
	Μαλλί	4	c=4	4
UF II.5	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2
	Μαλλί	4	c=4	4
II.6	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2-3
	Μαλλί	4/5	c=4	4
UF II.6	Πολυαμίδιο	5	5 όλα	2-3
	Μαλλί	4	c=4	4-5

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους παραπάνω πίνακες είναι:

- Τα βαμβακερά και μάλλινα δείγματα που έχουν βαφεί στους 60 °C εμφανίζουν πολύ καλή έως άριστη αντοχή στο φως 4, 4-5, 5 που βελτιώνεται με την υπερδιήθηση, ενώ τα πολυαμιδικά δείγματα εμφανίζουν μικρή αντοχή στο φως 2, 2-3.

Συγκριτικά με τα άλλα χρώματα τα άλατα του Li εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερες αντοχές στο φως.

- Η αντοχή στο πλύσιμο εμφανίζεται πολύ καλή (4-5) έως άριστη (5) όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) και το λέκιασμα του λευκού πολύνιου μάρτυρα (CS=Color Staining) στο βαμβάκι, στο μαλλί και ιδιαίτερα το πολυαμίδιο.
- Τα πολυαμιδικά δείγματα τα βαμμένα στους 98 °C εμφανίζουν χαμηλές τιμές αντοχής στο φως (2, 2/3), όπως αναμενόταν λόγω της σημαντικά χαμηλότερης χρωστικής ισχύος τους (K/S)
- Για τον ίδιο λόγο (χαμηλό K/S) το πολυαμίδιο εμφανίζει άριστες αντοχές (5) όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC) και το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS) και πολύ καλές (4, 4-5) το μαλλί.

Όπως προαναφέρθηκε έγιναν πειράματα με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας να επαναχρησιμοποιηθεί το σχεδόν άχρωμο διήθημα της διεργασίας υπερδιήθησης είτε ως νερό ψύξης ή πλύσης ή κυρίως ως λουτρό βαφής στα πρότυπα της επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για οικιακή, βιομηχανική και κυρίως αγροτική χρήση [166,167].

Έτσι γίνεται εξοικονόμηση υδατικών πόρων και βοηθητικών, κυρίως θειικού νατρίου και χλωριούχου νατρίου, αλλά και προστατεύεται η ποιότητα του νερού των υγρών αποδεκτών, στους οποίους θα κατέληγαν τα απόβλητα των βιομηχανιών.

Δεδομένου ότι στο άλας νατρίου του δισαζωχρώματος I.4 (Reactive Black 5) προσδιορίστηκε στο διήθημα της διεργασίας υπερδιήθησης μεγάλη ποσότητα ιόντων Cl^- και Na^+ (Πίνακας 3.11), χρησιμοποιήθηκε αυτό ως λουτρό βαφής βαμβακερών δειγμάτων είτε ως είχε, είτε με προσθήκη χρώματος και μειωμένης ποσότητας χλωριούχου νατρίου. Οι τιμές K/S των δειγμάτων δίνονται παρακάτω(πίνακας 3.26):

1. K/S_{60°C} δείγματος βαμμένου με χρήση του διηθήματος ως λουτρού βαφής χωρίς προσθήκη χρώματος και βοηθητικών: **0.2469**
2. K/S_{60°C} δείγματος βαμμένου με την συμβατική μέθοδο βαφής στους 60°C (ποσότητα χρώματος 3% ε.β.υ., 2g/l NaOH(4ml 2%w/v), 5g/l Na₂CO₃ (4ml 5% w/v), 80g/l NaCl (3.2g NaCl), πίνακας 3.11, I.4): **15.1967**

3. K/S_{60 °C} δείγματος βαμμένου με χρήση του διηθήματος ως λουτρού βαφής και προσθήκη ποσότητας χρώματος 3% ε.β.υ, 2.4 ml NaOH (2% w/v), 2,4 ml Na₂CO₃(5% w/v) και 1,92 g NaCl (60% του 2): **15.5714**
4. K/S_{60 °C} δείγματος βαμμένου με χρήση του διηθήματος ως λουτρού βαφής και προσθήκη ποσότητας χρώματος, 3% ε.β.υ, 2.8 ml NaOH(2%w/v), 2,8 ml Na₂CO₃ (5% w/v) όπως το 2 και 2,24 g NaCl (70% του 2): **17.8109**
5. K/S_{60 °C} δείγματος βαμμένου με χρήση του διηθήματος ως λουτρού βαφής και προσθήκη ποσότητας χρώματος, 3% ε.β.υ 3.2 ml NaOH(2%w/v), 3.2 ml Na₂CO₃ (5% w/v) όπως το 2 και 2.56 g NaCl (80% του 2): **15.7374**

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω προκαταρκτικά πειράματα, μπορεί να γίνει σημαντική ελάττωση της ποσότητας του προστιθέμενου NaCl, αν το διήθημα της διεργασίας υπερδιήθησης χρησιμοποιηθεί ως λουτρό σε άλλη βαφή με το ίδιο χρώμα με εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα, όσον αφορά την χρωστική ισχύ K/S (K/S δείγματος-μάρτυρα 2=15.1967 K/S πειραματικού δείγματος με μείωση των βοηθητικών κατά 30% 4=17.8109) λόγω της απόρριψης-παρουσίας στο διήθημα ιόντων Cl⁻, Na⁺. Η υψηλότερη τιμή K/S του δείγματος 4 μπορεί να αποδοθεί στην ελάχιστη παρουσία χρώματος στο μη-πλήρως αποχρωματισμένο διήθημα.

Το θέμα αποτελεί αντικείμενο μελλοντικής έρευνας.

Πίνακας 3.26:Χρωματομετρικές συντεταγμένες βαμμένων βαμβακερών με βαφές που πραγματοποιήθηκαν με το διήθημα ως λουτρό βαφής (θερμοκρασία βαφής 60 °C)

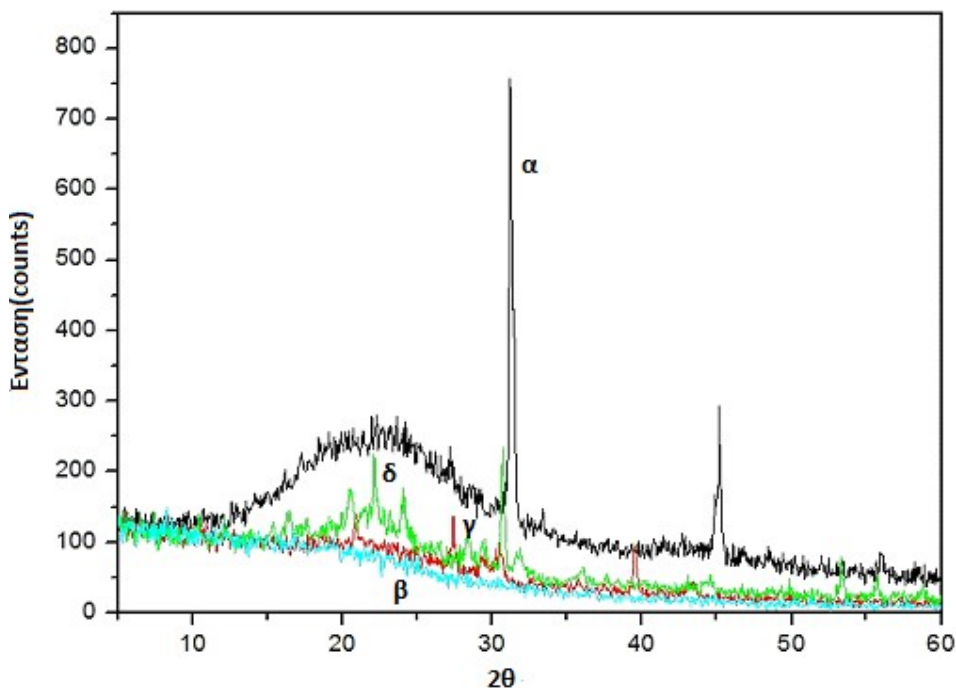
Χρώμα	K/S	λ _{max}	L*	a*	b*	C*	h*
I.4(διήθημα)	0.2469	600	78.92	-4.09	-1.53	4.37	250.53
I.4	15.1967	600	28.47	-5.57	-15.07	16.07	249.73
I.4(60%)	15.5714	600	27.89	-5.69	-14.25	15.34	248.22
I.4(70%)	17.8109	600	26.21	-5.36	-14.16	15.14	249.27
I.4(80%)	15.7374	600	27.83	-5.60	-14.57	15.61	248.97

3.2.6 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ(XRD)

Προκειμένου να διαπιστωθεί η καταλληλότητα των δισαζωχρωμάτων I(4-6) για χρήση σε μελάνες ψηφιακής εκτύπωσης μελετήθηκε η κρυσταλλικότητα αυτών με λήψη κρυσταλλογραφημάτων (γραφήματα 3.16, 3.17, 3.18) πριν και μετά την

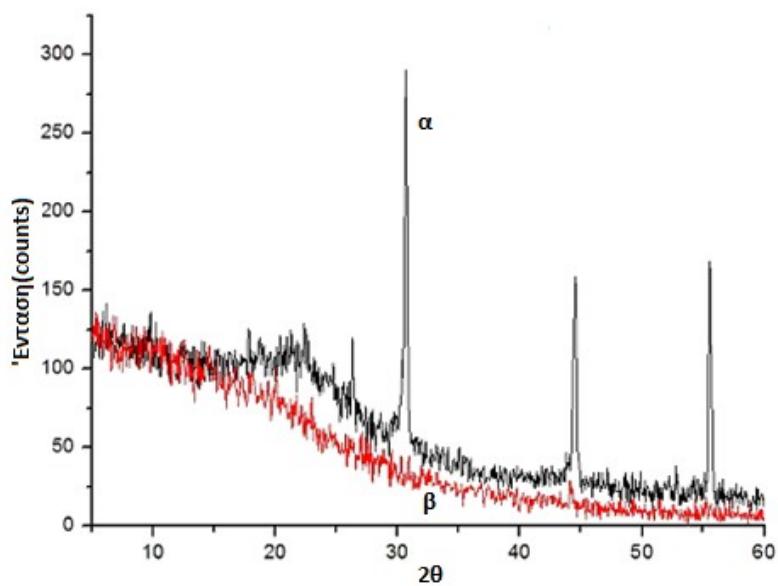
υπερδιήθηση. Ελάττωση της κρυσταλλικότητας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας, της σημαντικότερης παραμέτρου για την καταλληλότητα ή μη των χρωμάτων για ink-jet μελάνες.

Η περίθλαση ακτίνων X (WAXD-Wide angle X-ray Diffraction) έδειξε (γράφημα 3.15) ότι τα χρώματα I(4-6) έχουν χαμηλή κρυσταλλικότητα με το I-4 (RB5, Reactive Black 5, άλας Na) να παρουσιάζει την υψηλότερη με δύο οξείες κορυφές και το I.5(RB5K άλας καλίου) την χαμηλότερη η οποία μειώνεται αισθητά μετά την υπερδιήθηση(3.16). Το I.6 (RB5Li) (διπλό άλας Li-Na από τη σύνθεσή του) διαθέτει μια ενδιάμεση κρυσταλλικότητα. Όπως φαίνεται από το γράφημα (3.17) το υπερδιηθημένο RB5Na είναι τελείως άμορφο εφόσον οι δύο κορυφές του αρχικού χρώματος δεν εμφανίζονται.

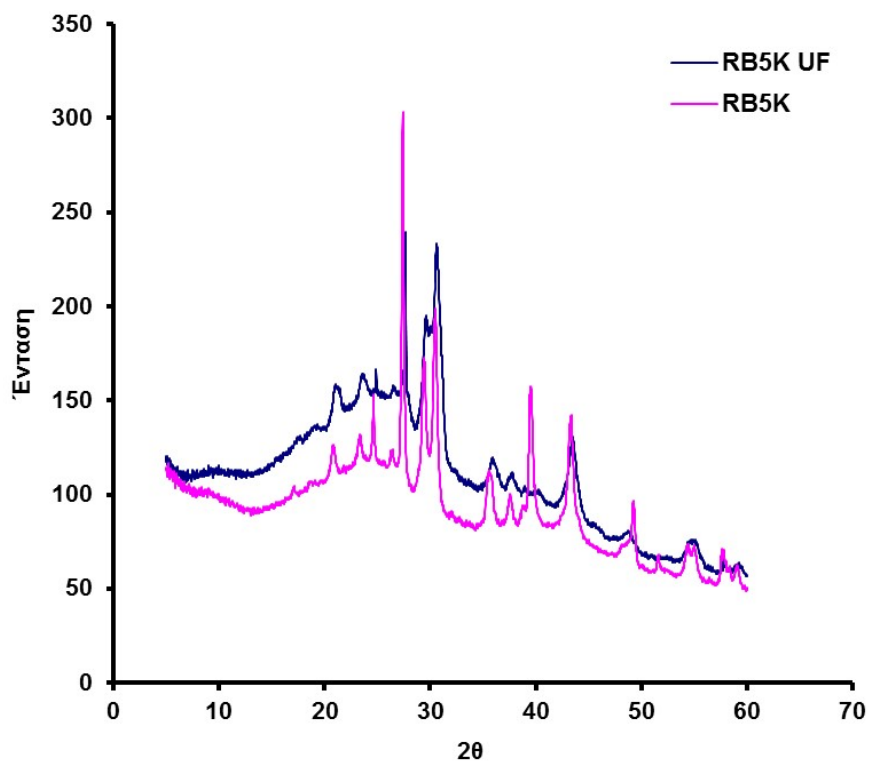


Γράφημα 3.15: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζώχρωμα α)I.4(RB5Na), β) UF I.4 γ) I.5(RB5K) δ) I.6(RB5Li)

Το εμπορικό χρώμα (RB5c) όπως φαίνεται από το διάγραμμα (3.16) εμφανίζει υψηλή κρυσταλλικότητα με τρεις οξείες κορυφές ενώ το υπερδιηθημένο χρώμα (UF RB5c) εμφανίζεται σχεδόν άμορφο.



Γράφημα 3.16: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζώχρωμα α) RB5c (εμπορικό) πριν και β) UF(RB5c) μετά την υπερδιήθηση



Γράφημα 3.17: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζώχρωμα α) I.5(RB5K) πριν β) UF I.5(RB5K) μετά την υπερδιήθηση.

Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η υπερδιήθηση έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της διαλυτότητας που οφείλεται στην απομάκρυνση περισσότερο κρυσταλλικών ανόργανων αλάτων και παραπροϊόντων της σύνθεσης.

Η αύξηση της διαλυτότητας σε συνδυασμό με την αύξηση της χρωστικής ισχύος με την υπερδιήθηση (Πίνακας 3.17) δείχνει ότι η τεχνολογία αυτή ανοίγει νέους ορίζοντες στην χρήση των χρωμάτων στην ψηφιακή εκτύπωση, όπου η καθαρότητα και η σταθερότητα της μελάνης είναι κρίσιμης σημασίας.

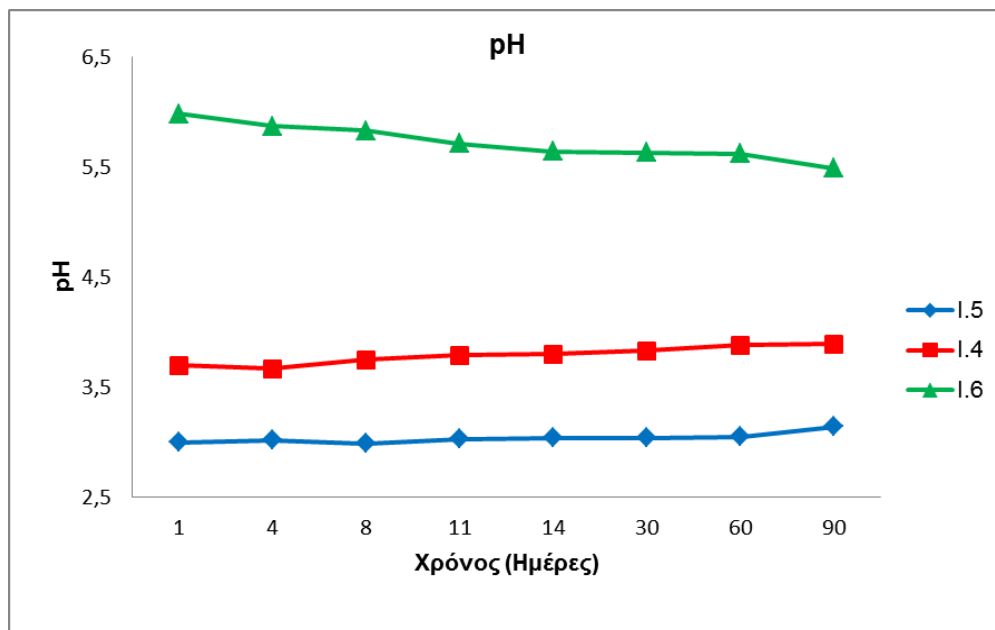
Έτσι για την παρασκευή μελανών χρησιμοποιήθηκαν τα υπερδιηθημένα χρώματα I.4,I.5, I.6(RB5Na, RB5K, RB5Li) καθώς και τα II.1, UF II.1, II.4 και UF II.4

3.2.7 ΕΚΤΥΠΩΣΗ

3.2.7.1a Παρασκευή μελανών ink-jet με τα χρώματα I(4-6) και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Οι μελάνες παρασκευάστηκαν όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος.

Στις παρασκευασθείσες μελάνες μετρήθηκαν το pH, η αγωγιμότητα, η επιφανειακή

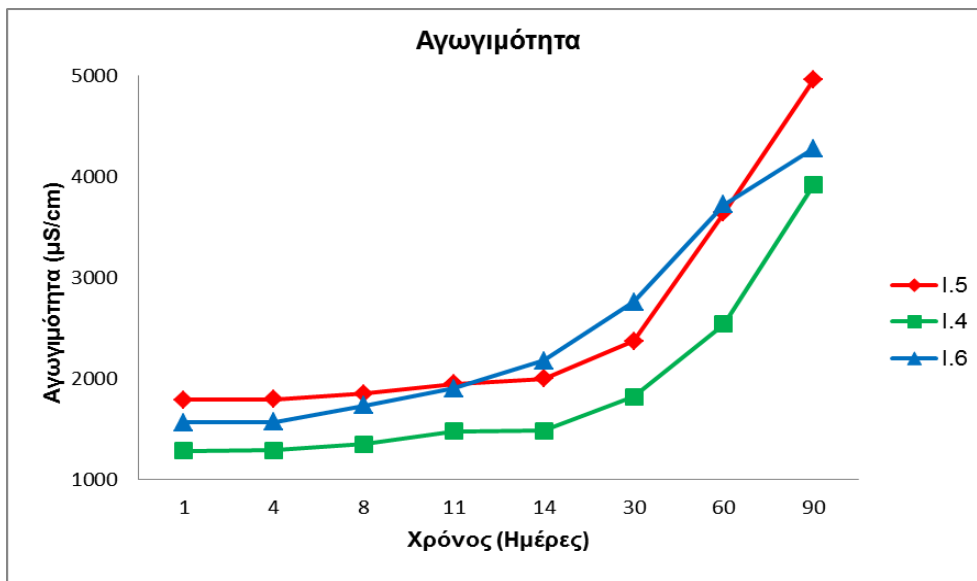


Διάγραμμα 3.9: Μεταβολή του pH των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου.

Στο διάγραμμα 3.9 δίνεται η μεταβολή του pH των μελανών I(4-6) συναρτήσει του χρόνου. Το pH παραμένει σταθερό για μια περίοδο 90 ημερών, πράγμα που αποτελεί ασφαλή ένδειξη για την καταλληλότητα της μεμβράνης.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [96,97,134] ότι το pH των μελανών ink-jet εκτύπωσης πρέπει να κυμαίνεται στην ουδέτερη περιοχή μεταξύ 6-8. Συνεπώς οι τιμές pH των παρασκευασθεισών μελανών είναι μη αποδεκτές και χρειάζονται διόρθωση.

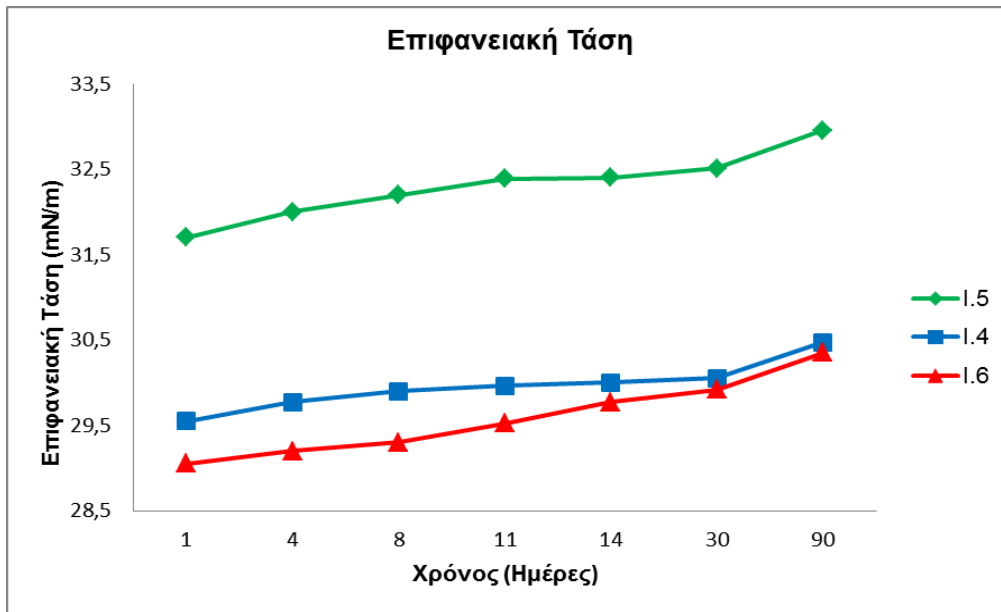
Στο διάγραμμα 3.10 δίνεται η μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου για περίοδο 90 ημερών. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα οι μελάνες έχουν υψηλές τιμές αγωγιμότητας, που μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία 4 ιονιζόμενων σουλφονικών ομάδων στα μόρια των χρωμάτων. Πάντως η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή για διάστημα 14 ημερών και στην συνέχεια παρουσιάζει απότομη αύξηση μέχρι τις 90 ημέρες, γεγονός που αποδίδεται στον πλήρη ιονισμό των σουλφονικών ομάδων.



Διάγραμμα 3.10: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου

Στο διάγραμμα 3.11 φαίνεται η μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου

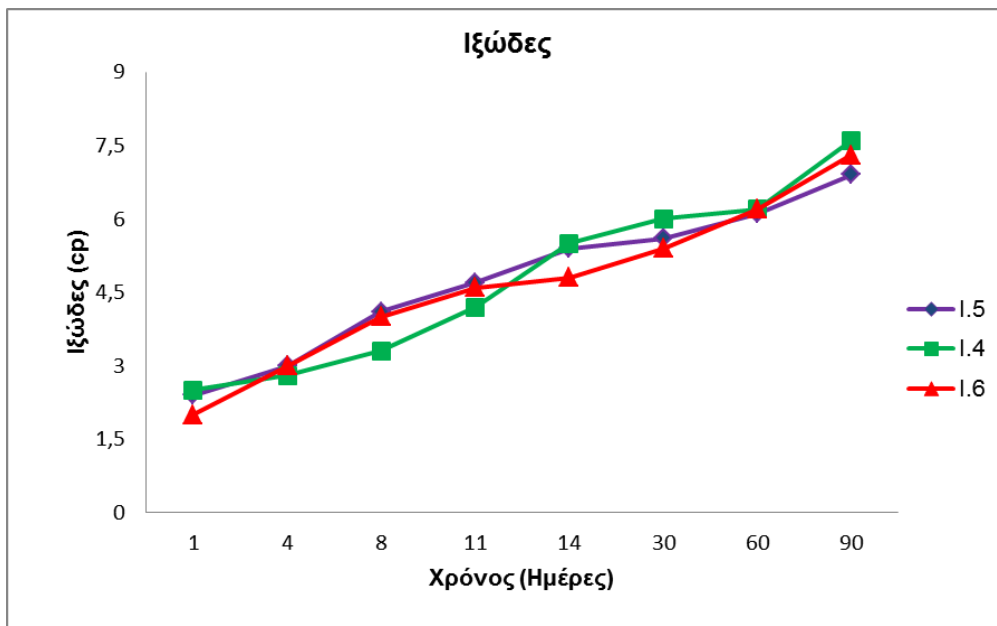
Οι τιμές της επιφανειακής τάσης των μελανών I(4-6) βρίσκονται μέσα στα αποδεκτά όρια των 29-33 mN/m [96,97,134,135] για μελάνες ψηφιακής εκτύπωσης.



Διάγραμμα 3.11: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των διασαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου

Στο διάγραμμα 3.12 δίνεται η μεταβολή του ιξώδους των μελανών των διασαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου

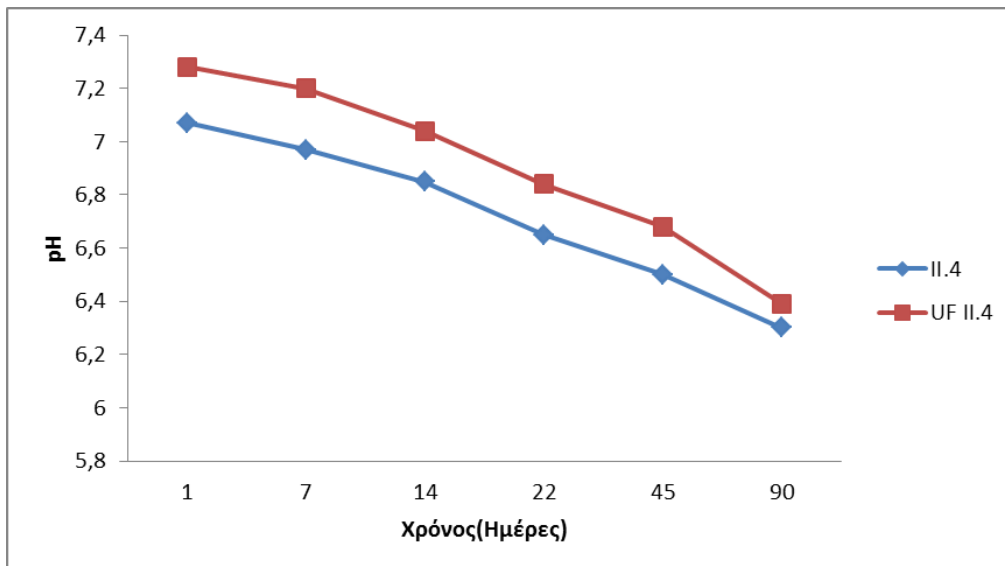
Αποδεκτές τιμές ιξώδους για ink-jet μελάνες είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία [96,97,134,135] είναι 2.2-5 cp. Εν προκειμένω το ιξώδες των μελανών είναι σχετικά χαμηλό αυξανόμενο βαθμιαία μέχρι τις 90 ημέρες.



Διάγραμμα 3.12:Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου.

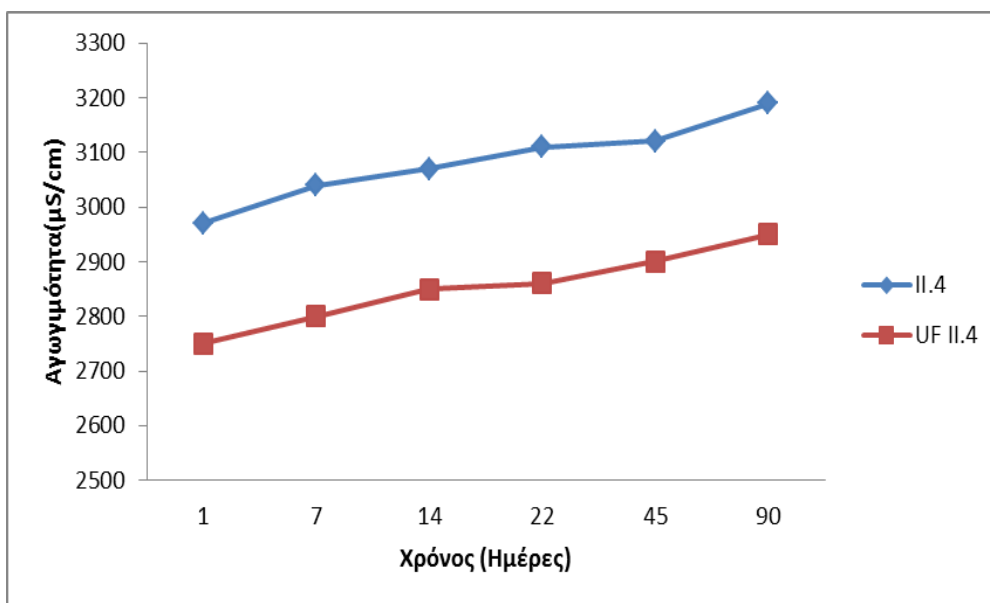
3.2.7.1β Παρασκευή μελανών ink-jet με τα χρώματα II.4 και UF II.4 και μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Στο διάγραμμα 3.13 δίνεται η μεταβολή του pH των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.13 το pH παρουσιάζει πτωτική τάση και κινείται εντός των αποδεκτών ορίων (6-8) για εκτύπωση



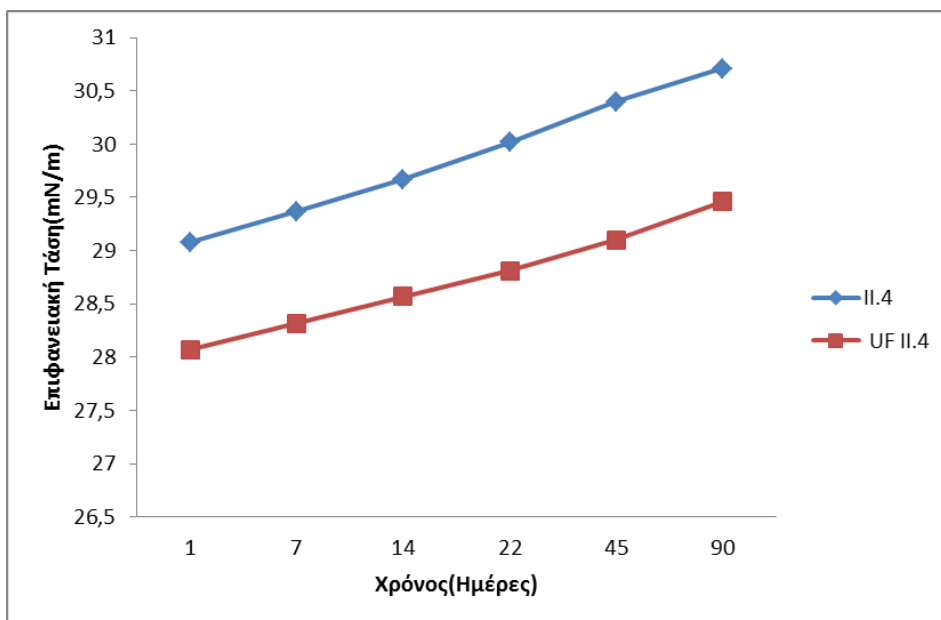
Διάγραμμα 3.13:Μεταβολή του pH των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου.

Στο διάγραμμα 3.14 φαίνεται η μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η αγωγιμότητα βρίσκεται εντός των αποδεκτών ορίων (<6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) για ψηφιακή εκτύπωση. Παρατηρείται αυξητική τάση μέχρι τις 20 μέρες. Μετά τις 20 ημέρες παρατηρείται μείωση της αυξητικής τάσης. Το UF II.4 εμφανίζει μικρότερες τιμές αγωγιμότητας .



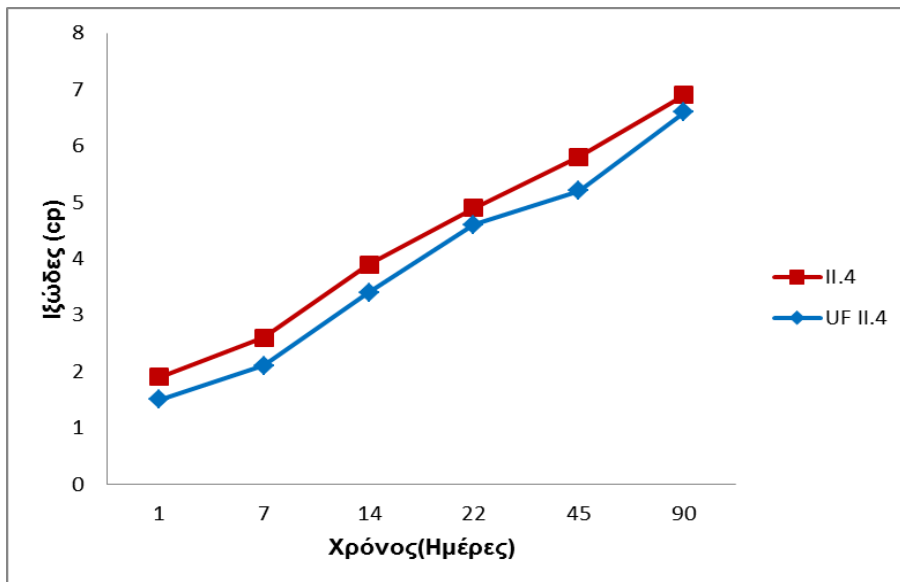
Διάγραμμα 3.14: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου.

Στο διάγραμμα 3.15 φαίνεται η μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα οι τιμές της επιφανειακής τάσης βρίσκονται μέσα στα αποδεκτά όρια των 28-31 mN/m [96] για ψηφιακή εκτύπωση.



Διάγραμμα 3.15: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου.

Στο διάγραμμα 3.16 φαίνεται η μεταβολή του ιξώδους των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται το ιξώδες των μελανών δισαζωχρωμάτων II.4 και UF II.4 βρίσκεται μέσα στα όρια (2.2-5 cp) μέχρι τις 22 ημέρες, ενώ στη συνέχεια μέχρι τις 90 ημέρες παρατηρείται βραδεία αύξηση.



Διάγραμμα 3.16: Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου.

3.2.7.2 Μέτρηση χρώματος των εκτυπωμένων δειγμάτων

Στον πίνακα 3.27 δίνονται οι χρωματομετρικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και οι τιμές K/S των εκτυπωμένων βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων με τις μελάνες I(4-6) (RB5Na, RB5K, RB5Li) και στον πίνακα 3.28 οι χρωματομετρικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και οι τιμές K/S των εκτυπωμένων βαμβακερών και πολυαμιδικών υφασμάτων των μελανών των δισαζωχρωμάτων II.4 και UF II.4.

Όπως φαίνεται από τους πίνακες (3.27, 3.28) οι τιμές K/S είναι σε όλες τις περιπτώσεις σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες των βαμμένων δειγμάτων και

αυτό αποδίδεται στην χαμηλή ποσότητα χρωστικής, που φτάνει στην επιφάνεια του υφάσματος μέσω των λεπτών ακίδων του εκτυπωτή.

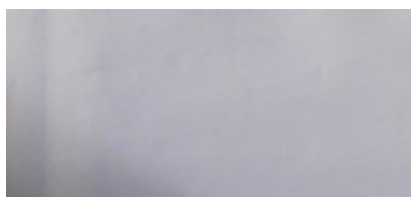
Πίνακας 3.27:Χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων με τις μελάνες I(4-6).

Χρώμα	Υνα	K/S	λ_{max}	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
I.4	μαλλί	0.12	540	82.94	0.89	1.38	1.64	56.98
	βαμβάκι	0.19	580	80.50	-0.74	-3.60	3.67	258.44
	πολυαμίδιο	0.07	590	87.17	-0.83	-1.78	1.96	245.07
I.5	μαλλί	0.14	530	82.31	2.05	0.38	2.09	10.38
	βαμβάκι	0.76	530	70.30	18.61	2.98	18.84	9.09
	πολυαμίδιο	0.08	570	86.68	1.15	-1.08	1.58	316.89
I.6	μαλλί	0.12	570	83.49	1.74	1.44	2.25	39.64
	βαμβάκι	0.20	590	79.98	-1.32	-4.74	4.92	254.40
	πολυαμίδιο	0.10	590	85.18	-1.48	-3.54	3.83	247.34

Πίνακας 3.28:Χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων υφασμάτων των μελανών των χρωμάτων II.4 και UF II.4 σε βαμβάκι και πολυαμίδιο πριν και μετά την υπερδιήθηση.

Χρώμα	Υνα	K/S	λ_{max}	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
II.4	βαμβάκι	0.0129	620	79.41	0.71	12.45	12.47	86.71
II.4 (UF)	βαμβάκι	0.0202	620	77.03	-0.95	10.40	10.44	95.22
II.4	πολυαμίδιο	0.0252	620	92.39	-2.35	2.63	3.53	131.71
II.4(UF)	πολυαμίδιο	0.0844	620	87.29	-3.80	-0.91	3.91	193.45

Στη συνέχεια έγινε εκτύπωση σε χαρτί. Στην εικόνα 3.2 φαίνεται η εκτύπωση σε χαρτί με τις μελάνες των δισαζωχρωμάτων UF I.4, UF I.5, UF I.6



α)



β)



γ)

Εικόνα 3.2.: Εκτύπωση σε χαρτί με τη μελάνη α)UF I.4 β)UF I.5 γ) UF I.6

3.2.7.3 Αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων

Οι αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.29)

Πίνακας 3.29: Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(4-6) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)

Χρώμα	Ύφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
I.4 UF	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	2-3
	Μαλλί	2	2 σε όλα	3
	πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	>5
I.5 UF	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	3-4
	Μαλλί	2	2 σε όλα	3
	πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	>5
I.6 UF	Βαμβάκι	2	2 σε όλα	2-3
	Μαλλί	2	2 σε όλα	2-3
	πολυαμίδιο	2	2 σε όλα	4

3.2.7.4 Αντοχές στο πλύσιμο των εκτυπωμένων δειγμάτων

Οι αντοχές στο πλύσιμο των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων UF I(4-6) δεν παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα το περισσότερο χρώμα απορροφήθηκε από το λευκό μάρτυρα. Για το λόγο αυτό στα εκτυπωμένα δείγματα με τις μελάνες των χρωμάτων Π.4 και UF Π.4 έγινε βελτίωση του υποστρώματος με διάλυμα σταθεροποιητικού μέσου μετανάστευσης (antimigrating agent)(Infapret 7010).(Πίνακας 3.30)

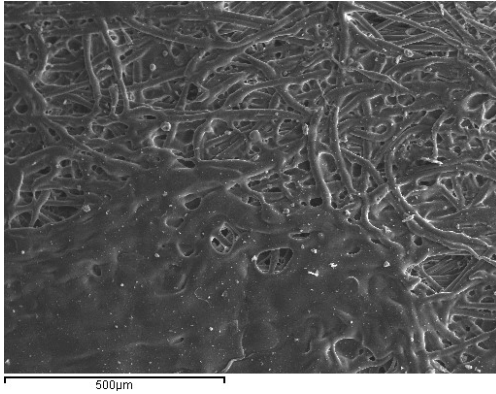
Οι τιμές των αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων μετά τη κατεργασία του υποστρώματος (πίνακας 3.30) εμφανίζουν άριστα αποτελέσματα στην αντοχή στο πλύσιμο. ενώ η αντοχή στο φως δεν εμφάνισε αισθητή βελτίωση.

Πίνακας 3.30:Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων Π.4 και UF.Π.4

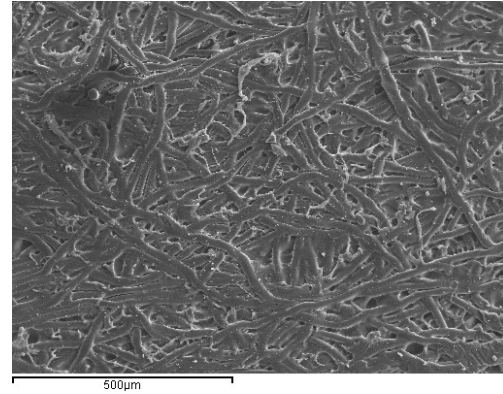
Χρώμα	Υφασμα	Αντοχή στο πλύσιμο		Αντοχή στο φως
		*CC	*CS	
Π.4	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	2-3
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	2-3
UF Π.4	Βαμβάκι	5	5 σε όλα	3
	Πολυαμίδιο	5	5 σε όλα	3

3.8 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η πολυαμιδική μεμβράνη AFC40 μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) πριν τη χρήση της, καθώς και μετά το πέρας των πειραμάτων στη συσκευή υπερδιήθησης. Οι φωτογραφίες που πάρθηκαν φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (3.3, 3.4, 3.5)

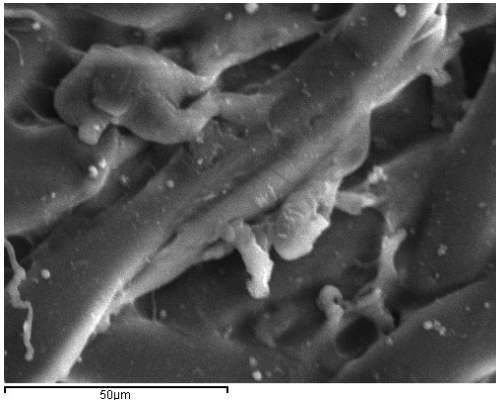


α) εξωτερική πλευρά πριν UF

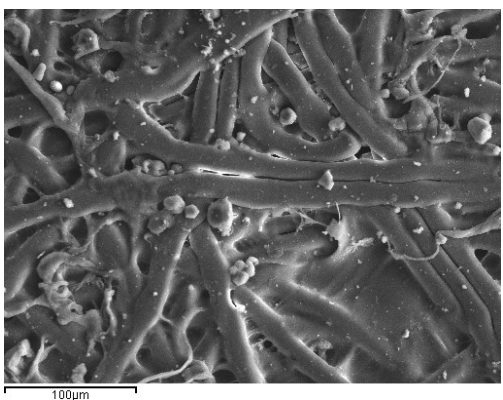


β) εξωτερική πλευρά μετά UF

Εικόνα 3.3:Μελέτη της μορφολογίας της μελάνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εξωτερική πλευρά (α) πριν και (β) μετά τη χρήση της μεμβράνης.

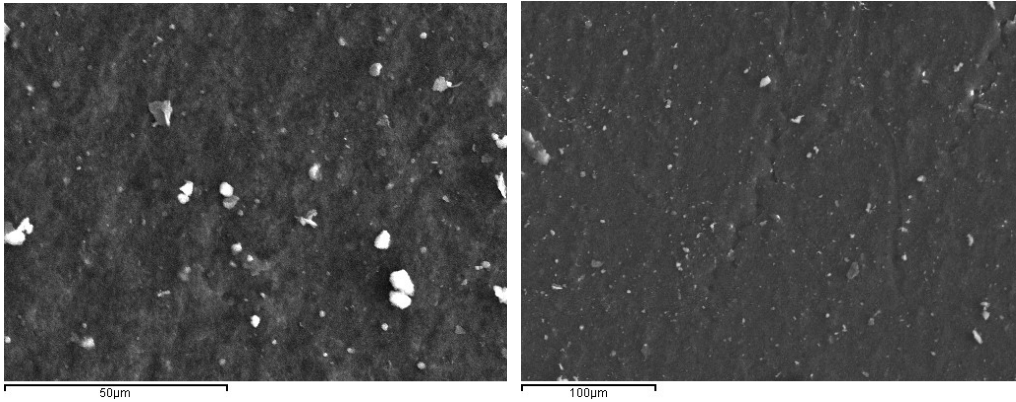


**α) μεμβράνη πριν UF
(εσωτερική πλευρά)**



**β) μεμβράνη πριν UF
(εσωτερική πλευρά)**

Εικόνα 3.4:Μελέτη της μορφολογίας της μελάνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εσωτερική πλευρά στα 50μm (α) και 100 μm (β)πριν τη χρήση της



α) μεμβράνη μετά από την UF

β) μεμβράνη μετά από την UF

Εικόνα 3.5: Μελέτη της μορφολογίας της μελάνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εσωτερική πλευρά στα 50µm (α) και 100 µm (β) μετά τη χρήση της

Στην εικόνα 3.3 (α), (εξωτερική πλευρά της μη χρησιμοποιημένης μεμβράνης) φαίνεται μια ανομοιόμορφη πορώδη δομή με δύο δομές, ένα λεπτό πυκνό στρώμα (ενεργός στιβάδα) (active layer) και μια πορώδη στιβάδα στήριξης (support layer) γεγονός που χαρακτηρίζει τη μεμβράνη ως ασύμμετρη [80]. Οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται ως ανισότροπες. Το γεγονός ότι η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι ανισότροπη, επιβεβαιώνεται και από τον κατασκευαστή.

Στις ασύμμετρες μεμβράνες η πλευρά με τη μικρότερη διάμετρο πόρων είναι αυτή που καθορίζει τη μεταφορά μάζας (παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά), αυτή επομένως η επιφάνεια της μεμβράνης που συχνά αναγνωρίζεται από τη στυλπνότητά της, θα πρέπει και να τοποθετείται στη μεριά του προς διαχωρισμό μείγματος. Η ενεργός στιβάδα είναι τόσο λεπτή, που δεν έχει καθόλου μηχανική αντοχή. Έτσι, η υπόλοιπη μεμβράνη αποτελείται από μια εξαιρετικά πορώδη στιβάδα που παρέχει μηχανική υποστήριξη και δημιουργεί ελάχιστη υδραυλική αντίσταση. Το πάχος της στιβάδας υποστήριξης σχεδόν αντιστοιχεί στο συνολικό πάχος της μεμβράνης.

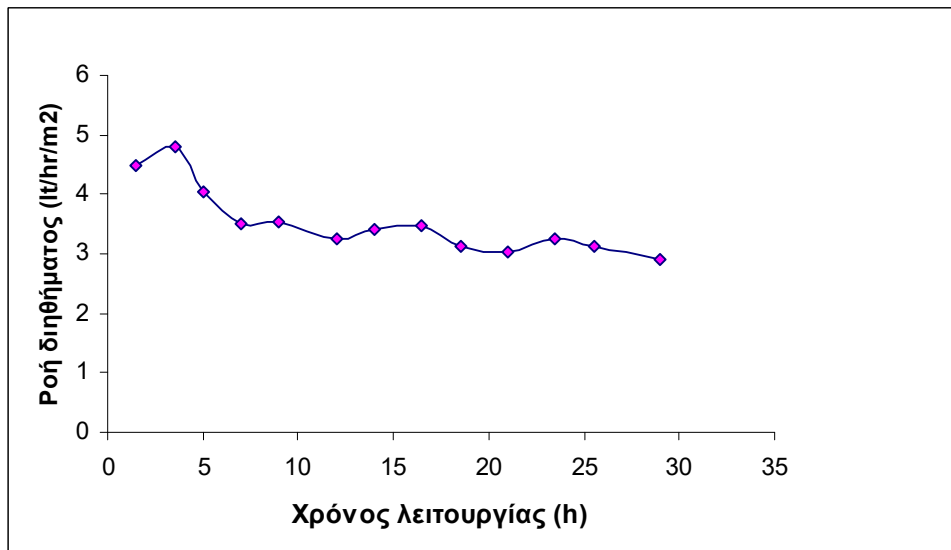
Στην εικόνα 3.3 (β) φαίνεται η μεμβράνη από την ίδια πλευρά, αλλά μετά από τη χρήση της. Φαίνεται η ινοειδής μικροδομή (διασταυρωμένο αρωματικό

πολυαμίδιο, cross linked aromatic polyamide) της μεμβράνης, η εμφάνιση του πορώδους από κάτω καθώς και οι επικαθήσεις.

Στην εικόνα 3.4 (α,β) φαίνεται η δομή της μη χρησιμοποιημένης μεμβράνης από την εσωτερική πλευρά. Διακρίνονται καθαρά οι ασύμμετροι πόροι της μεμβράνης και η ινοειδής δομή.

Στην εικόνα 3.5 (α,β) φαίνεται η δομή της χρησιμοποιημένης μεμβράνης. Διακρίνονται καθαρά οι επικαθήσεις, οι οποίες βρίσκονται με τη μορφή σφαιριδίων και όχι στρωμάτων επικαθήσεων, γεγονός που φανερώνει ότι η μεμβράνη μετά το πέρας των διαδικασιών της UF δεν υπέστη πόλωση συγκέντρωσης, γεγονός που πιστοποιήθηκε και από τη ροή του διηθήματος. Σε όλα τα πειράματα η ροή βρισκόταν μέσα στα συγκεκριμένα όρια που δίνει ο κατασκευαστής ανάλογα με τη πίεση και τη θερμοκρασία της διαδικασίας.

Στο διάγραμμα 3.17 φαίνεται η μεταβολή της μέσης ογκομετρικής παροχής διηθήματος σε σχέση με το χρόνο λειτουργίας της συσκευής. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεμβράνη καθόλη τη διάρκεια λειτουργίας της συσκευής[168]



Διάγραμμα 3.17: Μεταβολή της ροής διηθήματος σε σχέση με το χρόνο σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της συσκευής υπερδιήθησης

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο ομάδων αζωχρωμάτων με δύο μεθόδους μονοαζωχρώματα I(1-3),II(1-3) με δύο διαφορετικές αμίνες και τον ίδιο συζεύκτη και δισαζωχρώματα I(4-6),II(4-6) με τις ίδιες αμίνες και τον ίδιο συζεύκτη.

Τα χρώματα συμπυκνώθηκαν με τη διεργασία της υπερδιήθησης με την πολυαμιδική μεμβράνη AFC40(PCI,UK).

Τα χρώματα που συντέθηκαν καθώς και αυτά που υπέστησαν τη διεργασία της υπερδιήθησης χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους. (UV-Vis, FTIR, XRD, ICP-OES)

Η δομή της μεμβράνης εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τόσο πριν όσο και μετά την υπερδιήθηση.

Με τα χρώματα που συντέθηκαν καθώς και με τα υπερδιηθημένα πραγματοποιήθηκαν βαφές βαμβακερού, μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος στους 60 °C, καθώς και μάλλινου και πολυαμιδικού υφάσματος στους 98 °C.

Στις βαφές που πραγματοποιήθηκαν εκτιμήθηκαν οι χρωματομετρικές συντεταγμένες των βαμμένων υφασμάτων, αλλά και οι ιδιότητες αντοχής (φως, πλύσιμο) αυτών.

Τα υπερδιηθημένα UF I(1-3) χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή υδατογενών μελανών ink-jet εκτύπωσης. Πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις σε χαρτί, βαμβάκι, μαλλί και πολυαμίδιο. Εκτιμήθηκαν οι χρωματικές συντεταγμένες. Το ίδιο ακολούθησε και με τα υπερδιηθημένα δισαζωχρώματα UF I(4-6). Μελάνες παρασκευάστηκαν και με τα μονοαζωχρώματα II.1, UF II.1 καθώς και με τα δισαζωχρώματα II.4 και UF II.4 και πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις σε βαμβάκι και πολυαμίδιο. Εκτιμήθηκαν οι χρωματικές συντεταγμένες και οι αντοχές στο φως και στο πλύσιμο.

Το διήθημα που εξήχθη από τη συσκευή υπερδιήθησης αξιολογήθηκε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων Na^+ , K^+ , Li^+ , καθώς επίσης με τη μέθοδο της αργυρομετρίας (AgNO_3) μετρήθηκαν τα Cl^- . Τα SO_4^{2-} ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Υπολογίσθηκε η απόρριψη της μεμβράνης ως προς τα ανόργανα άλατα.

- Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω εκτιμήσεις και μετρήσεις παρατίθενται παρακάτω:
 - Όλα τα χρώματα παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξεως >300 °C, γεγονός που συμφωνεί με το εμπορικό χρώμα Reactive Black 5 από τη βιβλιογραφία
 - Όλα τα άζωχρώματα αντίδρασης έχουν μεγαλύτερη απορρόφηση λ_{\max} μετά την υπερδιήθηση, όπως αναμενόταν, αφού το υπερδιηθημένο χρώμα είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις.
 - Δεν παρατηρείται μετατόπιση του λ_{\max} των χρωμάτων μετά την υπερδιήθηση, εκτός από την περίπτωση του μονοαζωχρώματος Π.1.
 - Οι δονήσεις τάσεις στα φάσματα FT-IR όλων των χρωμάτων επιβεβαιώνουν την αποδοθείσα δομή

➤ **Συμπεράσματα για την ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ**

- Σημαντικά ποσοστά ελάττωσης στα ανόργανα άλατα Na^+ , K^+ , Li^+ , καθώς και των Cl^- , ενώ τα SO_4^{2-} ήταν κάτω των ορίων μέτρησης της μεθόδου. Η απόρριψη της μεμβράνης R(%) κυμαίνεται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μεταξύ 97-99%. Το διήθημα είναι σχεδόν άχρωμο. Όλα αυτά συνηγορούν στην καταλληλότητα της συγκεκριμένης πολυαμιδικής μεμβράνης AFC40 για τη συγκεκριμένη διεργασία υπερδιήθησης.
- Το διήθημα ως απόβλητο λόγω των προδιαγραφών του δεν δημιουργεί ρύπανση στους αποδέκτες. Επίσης από την άλλη πλευρά μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί είτε ως νερό πλύσης, είτε ως νερό ψύξης και το κυριότερο στο λουτρό βαφής το οποίο εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο όπως αναφέρθηκε μειώνοντας (έως 30%) τις ποσότητες των βοηθητικών αλάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αλάτι (κυρίως το χλωριούχο νάτριο) ως διαβρωτικό επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον. Συγχρόνως οι ποσότητες αλατιού που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι τεράστιες και αυτό εκτός από την επιβάρυνση στο περιβάλλον επιβαρύνει σημαντικά και το κόστος της διεργασίας.

➤ **Συμπεράσματα από τη ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ για τα μονοαζωχρώματα I(1-3), II(1-3):**

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S που είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του χρώματος στο ύφασμα (χρωστική ισχύς), αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.
- Οι τιμές K/S σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθεί τη σειρά $K/S_{\text{μαλλι}} > K/S_{\text{βαμβάκι}} > K/S_{\text{πολυαμίδιο}}$. Οι μηχανισμοί βαφής των ινών αυτών μπορούν να εξηγήσουν την τάση αυτή. Η μάλλινη ίνα διαθέτει πληθώρα δραστικών ομάδων που μπορούν να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα χρώματα αντίδρασης αλλά και πρωτονιωμένες αμινοομάδες που μπορούν να σχηματίσουν ιονικούς δεσμούς με τις ανιονικές ομάδες του χρώματος. Αντίθετα η πολυαμιδική ίνα διαθέτει πολύ λιγότερες δραστικές ομάδες (ακραίες αμινο- και καρβοξυομάδες). Τέλος στην περίπτωση του βαμβακιού ευνοείται η προσέγγιση των χρωμάτων με την ίνα κυτταρίνη γιατί πληρούνται οι προϋποθέσεις της συνάφειας με την ίνα (γραμμική-επίπεδη δομή και όσο το δυνατόν μεγαλύτερο συζυγιακό σύστημα)
- Οι τιμές K/S των βαμμένων μάλλινων και πολυαμιδικών δειγμάτων στους 60 °C είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από αυτές των βαμμένων στους 98 °C. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βαφής, ενώ αυξάνει την ταχύτητα διάχυσης του χρώματος στην ίνα, συγχρόνως μετατοπίζει την ισορροπία του βαφικού συστήματος σε βάρος της προσρόφησης του χρώματος, έτσι οι τιμές K/S στους 60 °C είναι μεγαλύτερες.
- Οι χρωματογραφικές συντεταγμένες L^*, a^*, b^*, h^0 και C^* συμφωνούν με τις τιμές K/S, αλλά και με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων.

➤ **Συμπεράσματα από τη ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ για τα δισαζωχρώματα I(4-6), II(4-6):**

- Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή K/S, που είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του χρώματος στο ύφασμα (χρωστική ισχύς), αυξάνεται μετά την υπερδιήθηση. Αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση με την υπερδιήθηση των ανόργανων προσμίξεων, που υπάρχουν στα χρώματα από τη σύνθεσή τους.

- Οι τιμές K/S των βαμμένων δειγμάτων με τα χρώματα I(4-6) ακολουθούν τη σειρά: $K/S_{\text{βαμβάκι}} > K/S_{\text{μαλλι}} > K/S_{\text{πολυαμίδιο}}$.

Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην γραμμική-επίπεδη δομή των δισαζωχρωμάτων I(4-6), που αυξάνει τη συνάφειά τους με την κυτταρίνη. Δεν παρατηρείται η ίδια ενιαία συμπεριφορά για τα χρώματα II(4-6), διότι λόγω της αυξημένης υποκατάστασης της διαζωτωμένης αμίνης II πιθανόν διαταράσσεται η επιπεδότητα του μορίου. Οι σημαντικά υψηλότερες τιμές K/S των μάλλινων δειγμάτων από εκείνες των πολυαμιδικών αποδίδονται στο γεγονός ότι η πρωτεϊνική μάλλινη ίνα περιέχει πολλές κατιονικές (πρωτονιωμένες) αμινοομάδες σε σχέση με την πολυαμιδική, οι οποίες δεσμεύουν με μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων (ετεροπολικές έλξεις) τις τέσσερις ή δύο σουλφοομάδες (εξαρτάται από το χρώμα) του χρώματος.

- Η υψηλή θερμοκρασία ενώ αυξάνει την ταχύτητα διάχυσης του χρώματος στην ίνα, συγχρόνως μετατοπίζει την ισορροπία του βαφικού συστήματος σε βάρος της προσρόφησης του χρώματος. Έτσι μπορούν να εξηγηθούν σε σημαντικά υψηλότερες τιμές K/S των υφασμάτων των βαμμένων στους 60 °C σε σχέση με τους 98 °C.
- Οι χρωματογραφικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* και C^* συμφωνούν με τις τιμές K/S, αλλά και με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων.

➤ **Συμπεράσματα από τις δοκιμές ANTOXHΣ των μονοαζωχρωμάτων I(1-3), II(1-3) καθώς και των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6).**

- Τα βαμβακερά και μάλλινα δείγματα που έχουν βαφεί στους 60 °C εμφανίζουν πολύ καλή έως άριστη αντοχή στο φως 4, 4-5, 5 και βελτιώνεται με την υπερδιήθηση ενώ τα πολυαμιδικά δείγματα εμφανίζουν μικρή αντοχή στο φως 2, 2-3. Συγκριτικά με τα άλλα χρώματα τα άλατα του Li εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερες αντοχές στο φως.
- Η αντοχή στο πλύσιμο εμφανίζεται πολύ καλή (4-5) έως άριστη (5) όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC=Color Change) και το λέκιασμα του λευκού πολύνιου μάρτυρα (CS=Color Staining) στο βαμβάκι, στο μαλλί και ιδιαίτερα το πολυαμίδιο.

- Τα πολυαμιδικά δείγματα τα βαμμένα στους 98 °C εμφανίζουν χαμηλές τιμές αντοχής στο φως (2, 2/3), όπως αναμενόταν λόγω της σημαντικά χαμηλότερης χρωστικής ισχύος τους (K/S)
 - Για τον ίδιο λόγο (χαμηλό K/S) το πολυαμίδιο εμφανίζει άριστες αντοχές (5) όσον αφορά την αλλαγή χρωματισμού (CC) και το λέκιασμα του λευκού μάρτυρα (CS) και πολύ καλές (4, 4-5) το μαλλί.
- **Συμπεράσματα για την ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ των μελανών και την ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ για τα μονοαζωχρώματα UF I(1-3), δισαζωχρώματα UF I(4-6) καθώς και τα II.4, UF II.4. II.1 και UF II.1**
- Οι παρασκευασθείσες μελάνες έχουν pH εκτός των αποδεκτών ορίων και χρειάζονται διόρθωση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποδεκτά όρια τιμών του pH για όλες τις μελάνες εκτύπωσης είναι 6-8 (ουδέτερη περιοχή). Έντός των ορίων των τιμών του pH βρίσκονται οι μελάνες που παρασκευάστηκαν με τα μονοαζωχρώματα II.1, UF II.1 καθώς και με τα δισαζωχρώματα II.4 και UF II.4
 - Όλες οι μελάνες έχουν τιμές αγωγιμότητας, που τις καθιστά κατάλληλες για εκτύπωση (αποδεκτά όρια αγωγιμότητας < 6000 μS/cm) [120-128]. Υπάρχει μια ανοδική τάση στην αγωγιμότητα για όλες τις μελάνες μετά τις 11-14 μέχρι τις 90 ημέρες, που μπορεί να αποδοθεί στον σταδιακό ιονισμό της σουλφονικής ομάδας.
 - Οι τιμές της επιφανειακής τάσης των μελανών UF I(1-3), UF I(4-6) βρίσκονται μέσα στα αποδεκτά όρια των 29-33 mN/m.
 - Το ιξώδες των μελανών I(1-3) βρίσκεται μέσα στα αποδεκτά όρια μέχρι τις 20 ημέρες, ενώ στη συνέχεια μέχρι τις 90 ημέρες παρατηρείται βραδεία αύξηση. Αποδεκτές τιμές ιξώδους για ink-jet μελάνες βρίσκονται μεταξύ 2.2-3.4 cp [97,135], αν και άλλοι ερευνητές ανεβάζουν τα όρια σε 3-5 cp [137].
 - Με τις μελάνες που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις σε βαμβάκι, μαλλί και πολυαμίδιο. Οι τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων είναι σε όλες τις περιπτώσεις χαμηλές και σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των βαμμένων δειγμάτων. Αυτό αποδίδεται στην χαμηλή ποσότητα μελάνης που φτάνει στην επιφάνεια του υφάσματος διαμέσου των λεπτών ακίδων του εκτυπωτή.

- Μελετήθηκαν οι αντοχές στο φως και στο πλύσιμο των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3), UF I(4-6). Οι αντοχές στο φως ήταν καλές (3-5), ενώ οι αντοχές στο πλύσιμο δεν ήταν ικανοποιητικές. Για το λόγο αυτό στις μελάνες που παρασκευάστηκαν με τα χρώματα II.4 και UF II.4 και II.1 και UF II.1 έγινε προκατεργασία του υποστρώματος. Οι αντοχές στο πλύσιμο έδωσαν άριστα αποτελέσματα ενώ οι αντοχές στο φως δεν επηρεάστηκαν.

➤ **Συμπεράσματα από XRD**

- Από τα κρυσταλλογραφήματα προέκυψε σαν συμπέρασμα ότι η υπερδιήθηση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας των χρωμάτων, η οποία σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της διαλυτότητας μετά την υπερδιήθηση. Η αύξηση της διαλυτότητας στα υπερδιηθημένα δείγματα πιστοποιείται και από τη δοκιμασία της διαλυτότητας που πραγματοποιήθηκε στα χρώματα τόσο στα πριν όσο και στα μετά την υπερδιήθηση (Πίνακα 3.11). Συνεπώς τα υπερδιηθημένα χρώματα είναι τα πλέον κατάλληλα για τη παρασκευή μελανών.

➤ **Συμπεράσματα από SEM**

- Η μεμβράνη εξετάστηκε πριν από τη χρήση της στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και επιβεβαιώθηκε η δομή της (είναι μια ανισότροπη μεμβράνη). Στις φωτογραφίες που πάρθηκαν από τη χρησιμοποιημένη μεμβράνη, διακρίνονται καθαρά οι επικαθήσεις, οι οποίες βρίσκονται με τη μορφή σφαιριδίων και όχι στρωμάτων επικαθήσεων, γεγονός που φανερώνει ότι η μεμβράνη μετά το πέρας των διαδικασιών της υπερδιήθησης (UF) δεν υπέστη πόλωση συγκέντρωσης. Αυτό πιστοποιείται και από τη ροή του διηθήματος (διάγραμμα 3.17). Σε όλα τα πειράματα η ροή βρισκόταν στα συγκεκριμένα όρια που δίνει ο κατασκευαστής ανάλογα με τη πίεση και τη θερμοκρασία της διαδικασίας.

4.1 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑ

Τα χρώματα που συντέθησαν μπορούν να υποστούν υπερδιήθηση με χρήση και άλλων μεμβρανών π.χ. με τη μεμβράνη PCI ES404 που είναι διαθέσιμη στο Εργαστήριο.

- Να μελετηθεί η χρωστική ισχύς των νέων χρωμάτων καθώς και η απόρριψη της μεμβράνης PCI ES404 ως προς τα ανόργανα.
- Το διήθημα της διεργασίας (permeate) το οποίο είναι σχεδόν άχρωμο να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία βαφής ως λουτρό βαφής μειώνοντας τη χρήση αλατιού σε βοηθητικού βαφής, εξοικονομώντας έτσι ποσότητες προσθέτων (μείωση του κόστους) και νερό. Εκτός αυτού το σημαντικότερο όλων είναι η μείωση των υγρών αποβλήτων που φθάνει στους υγρούς αποδέκτες δεδομένου ότι το χλωριούχο νάτριο είναι διαβρωτικό. Μια πρώτη προσπάθεια έχει γίνει ήδη και τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά. Με μείωση της ποσότητας κατά 30% του αλατιού (NaCl) επιτεύχθηκαν ικανοποιητικές βαφές.
- Να παρασκευασθούν μελάνες και με τα υπόλοιπα χρώματα που παρασκευάστησαν με την δεύτερη αμίνη (θειικός εστέρας της 4-αμινο-2,5-διμεθοξυ-φαινυλ-β-υδροξυ-αιθυλοσουλφόνης) μονοαζωχρώματα Π(1-3), δισαζωχρώματα Π(4-6).
- Προτείνεται να γίνει προκατεργασία του υποστρώματος στις μελάνες που θα παρασκευασθούν από τα υπόλοιπα χρώματα για την επίτευξη καλύτερων αντοχών στο πλύσιμο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γεώργιος Π. Καραγιαννίδης-Ειρήνη Δ. Σιδερίδου , Δημήτρης Σ. Αχιλιάς-Δημήτριος Ν. Μπικιάρης «Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 219, 220
- [2] Ε. Τσατσαρώνη, Ι. Ελευθεριάδης, «Χημεία και Τεχνολογία του χρώματος» Σύνθεση, ιδιότητες, εφαρμογή, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 2009 σελ. 207-109.
- [3] I. Holme, Rev. Prog. Coloration, 7 (1976) 1-22
- [4] Blackwell J., Kurz, D., Su, Mao-Yao, Lee, D.m (1987) “X-ray Studies of the Structure of Cellulose Complexes”, In. Atalla, Rajai H. (ed.), The Structure of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 199-213
- [5] Guerra R., Vives, J., Monmany J., Carrido J.(1998), «The Effect of Aqueous Solution of Alkocypolyethyleneglycols (ALKPG0 on the Mechanical Properties of Paper», Restaurator 19,4,187-211.
- [6] Klemm, D., Philip, B., Heinze, T., Heinze U., Wagenknecht, W. (1998), Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods ed, Wiley-VCH
- [7] Σιμιτζής Ι.(2002) «Πολυμερή Υλικά» στο: Σημειώσεις για το μάθημα Υλικά 7^ο Εξαμήνου Χ-Μ ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- [8] Emsley A.M Stevens G.C (1994) «Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose”, Cellulose 1. 25-56
- [9] Daniels, V.D (1986b), «Monitoring the Autoxidation of Paper Using Photographic Materials” In: Needles, H.L., Zeronian, S.H (eds), Historic Textile and Paper Materials-Conservation and Characterization, Advances In Chemistry Series, 212, Washington DC, American Chemical Society, 317-327.
- [10] Whitmore, P.M., Bogaard J. (1994) «Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper», Restaurator 15, 1, 26-45.
- [11] Παραπομπή [2] σελ. 212

- [12] «Handbook of Fiber Science and Technology», ed. Menachen Lewin, Stephen B. Sello, Marcel Dekker, INC, N.Y., 1984
- [13] Kirk-Othmer “Encyclopedia of Chemical Technology-Dyes-Application and Evaluation”, vol.7, p.508
- [14] C. L. Bird and W.S. Boston, “The theory of Coloration of Textiles”, Dyers” Company Publication Trust, Bradford, 1975, p.83
- [15] E. I. Valko, *encycl. Polym. Sc. Technol.*, 5, 345 (1996)
- [16] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών» Εργαστηριακός Οδηγός, Εκδόσεις Ζήτη, Ιαν.1999, Θεσσαλονίκη, σελ. 174
- [17] Παραπομπή [2] σελ. 217
- [18] Γ. Καραγιαννίδη, Ε. Σιδερίδου «Χημεία Πολυμερών», Θεσσαλονίκη 2006, σελ. 214
- [19] Νικολάου Μ. Γρυπάρη, «Στοιχεία Βαφικής», Φεβρουάριος 1997, σελ. 23-25, 73
- [20] Παραπομπή [2] σελ. 221
- [21] Παραπομπή [2] σε. 11-16
- [22] Αλεξάνδρου, Ν.Ε., Βάρβογλη, Α.Γ. (1981) Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη 1981, σελ.157-161
- [23] J. A. Taylor, K. Pasha, D.A.S. Phillips, “The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl group and a and a chloroacetyl amino reactive group”, *Dyes & Pigments* 51 (2001) 145-152.
- [24] Zollinger H, editor *Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2nd VCH Verleagsgesellschaft, Weinheim, New York, Federal Republic of Germany, 1987, p. 1-7
- [25] Παραπομπή [19] σελ.33
- [26] G. Booth, H. Zollinger, K. McLaren, W.G.Sharples, A.Westwell, «Ullmann’s encyclopedia of Industrial Chemistry», Ed. L. Kaudy, J.F. Rounsaville, G. Schulz, Vol. A9, 1987, p. 73-74, 108
- [27] *Colour Index*, 3rd Edition, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colorists, Bradford, 1975 (6 τόμοι), 3rd Edition, 4th Revision, 1997 (CD-ROM)
- [28] Παραπομπή [24] σελ.85-100

- [29] Αριστείδη Χ. Κεχαγιόγλου «Βιομηχανική Οργανική Χημεία» Ι. Αρωματικές Ενώσεις, Θεσσαλονίκη 1984, σελ.274-276.
- [30] Β. Παπαγεωργίου «Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία» Κυκλικές Ενώσεις, Θεσσαλονίκη 1986, σελ.117
- [31] K. Hunger, P. Mische, W. Rieper and R. Raue, “Ulmann’s encyclopedia of Industrial Chemistry”, Ed. F. Thomas Campell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville, Vol. A3, 1985, p.247-250
- [32] Παραπομπή [29] σελ. 287-289, 292-293
- [33] Παραπομπή [31] σελ. 250-254
- [34] J.M.Tedder, “The Chemistry of Synthetic Dyes”, Vol. III, Ed. K. Venkataraman, New York and London, 1970, p. 245
- [35] K.Venkataraman, “The Chemistry of Synthetic Dyes”, Vol. I, Academic Press, Inc., Publ., New York, 1952, p..411-414, 416,421
- [36] Παραπομπή [30] σελ. 287-289, 292-293
- [37] Παραπομπή [2] σελ. 52
- [38] Pavia D.L., Lampman & Kriz G.S. «Introduction to Organic Chemistry Laboratory: a contemporary approach» 1976 Jr. WS Saunders Company
- [39] Giles’s Laboratory course in dyeing Fourth edition by David G. Duff and Roy S. Sinclair, Society of Dyers and Colourists p. 24
- [40] Zotou A., Eleftheriadis I., Heli M., Pegiadou S., «Ion-pair high performance liquid chromatographic study of the hydrolysis behaviour of reactive fluorotriazinic dyes», *Dyes and Pigments* 53(2002) 267-275.
- [41] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. «Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* 2004, 30, 953-71
- [42] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 180 (2006) 196
- [43] Z. L.Liu, Z.L.Cui, Z.K.Zhang, *Mater. Character.*, 54(2005) 123
- [44] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 62(2006) 329
- [45] Z. L.Liu, Z.L.Cui, Z.K.Zhang, *Mater. Character.*, 54(2005) 123
- [46] Slokar Y.M. and Le Marechal M., 1998 «Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes, Pigm.*, 37, 335-356

- [47] Pearce Col. Lloyd. J.R. and Guthrie J.T., 2003, «The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A. Review, *Dyes Pigm.*, 58(3), 179-196
- [48] Allen S.J., and Koumanova B., 2005 «Decolorization of water/wastewater using adsorption, *J. Univ. Chem. Technol. Metal.*, 40, 175-192
- [49] Ganesh R, Boardman G, Micheslen D. Fate of azo dyes in sludges. *Water Res* 1994;28:1367-76
- [50] Philippe C, Roberto B, Willy V. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem Technol Biotechnol* 1998, 72, 289-302
- [51] Seshardi S, Bishop PL, Agha AM. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in waste water. *Waste Manage* 1994, 15, 127-37
- [52] Isaac RA. Disinfection chemistry. *Water Environ Technol* 1996, 8, 47-51
- [53] Hitchcock DR, Law SE, Wu J, Williams PL Determining toxicity trends in the ozonation of synthetic dye wastewaters using the nematode *Caenorhabditis elegans*, *Arch Environ Contam Toxicol* 1998, 34, 259-64
- [54] Ciardelli G, Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Res* 2001, 35, 567-72
- [55] Konsowa AH. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation and electroflocculation. *Water Res* 2001, 35, 567-72
- [56] Sarasa J, Roche MP, Ormad MP, Gimeno E, Puig A, Ovelleiro JL. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Res* 1998, 32, 2721-7
- [57] Papić S, Koprivanac N, Lončarić Božić A, Metes A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments* 2004, 62, 291-8
- [58] Malik PK. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard Mater* 2004, 113, 81-8
- [59] Morais LC, Freitas OM, Gonçalves EP, Vasconcelos LT, Gonzalez Baca CG. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark, variable that define the process, *Water Res* 1999, 33, 979-88

- [60] Al-Ghouti MA, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN. The removal of dyes from textile wastewater, a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ Manage* 2003, 69, 229-38
- [61] Garg VK, Amita M, Kumar R, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust, a timber industry waste. *Dyes Pigments* 2004, 63, 243-50
- [62] Marcucci M, Ciardelli G, Matteucci A, Ranieri L. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane process. *Desalination* 2002, 149, 137-43
- [63] Yen H-Y, Kang S-F, Yang M-H. Separation of textile effluent by polyamide membrane for reuse. *Polym Test* 2002, 21, 539-43
- [64] Kang S-K, Choo K-H. Use of MF and UF membrane for reclamation of glass industry wastewater containing colloidal clay and glass particles. *J Membr Sci* 2003, 223, 89-103
- [65] Konovalova VV, Bryk MT, Nigmatullin RR, Gvozdyak PI, Udilova OF. Biocatalytic membranes for ultrafiltration of wastewaters containing dyes. *Bioprocess Eng* 2000, 23, 651-6
- [66] Tang C, Chen V. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination* 2002, 143, 11-20
- [67] Kim T-K, Park C, Kim S. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *J Clean Prod* 2005, 13, 779-86
- [68] Koyuncu I, Topacik D, Yuksel E. Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration, process water quality and economical implications, *Sep Purif Technol* 2004, 36, 77-85
- [69] Sostar-Truk S, Simonic M, Petrinic L, Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes Pigments* 2005, 64, 147-52
- [70] Le Gouellec YA, Elimelech M. Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water. *J. Membr Sci* 2002, 205, 279-91
- [71] Abd El Aleem FA. Biofouling problems in membrane process for water desalination and reuse in Saudi Arabia. *Int Biodeterior Biodegrad* 1998, 41, 19-23

- [72] Van der Bruggen B, Daems B, Wilms D, Vandecasteele C. Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry. *Sep Purif technol* 2001, 22-23, 519-28
- [73] Kim CK, Kim SS, Kim DW, Lim JC, Kim JJ. Removal of aromatic compounds in the aqueous solution via micellar enhanced ultrafiltration, part 1. Behavior of nonionic surfactants, *J. Membr Sci* 1998, 147, 13-22
- [74] Talens-Alession FI, Adamczak H, Szymanowski J. Micellar-enhanced ultrafiltration of phenol by means of oxyethylated fatty acid methyl esters. *J. Membr Sci* 2001, 192, 155-63
- [75] Purkait MK, DasGupta S, De S. Removal of dye from wastewater using MEMU and recovery of surfactant. *Sep Purif Technol* 2004, 37, 81-92
- [76] Purkait MK, DasGupta S, De S. Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye. *J. Colloid Interface Sci* 2004, 270, 496-506
- [77] Zeman, L.J Zydney, A.L. (1996) *Microfiltratio and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Marcel, Dekker, Inc., New York.
- [78] Seader, J.D. & Henley, E.J (1998) *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York
- [79] Humphrey, J.M. & Keller II G.E. (1997) *Separation Process Technology: Performance, Selection, Scale up*, McGraw-Hill, New York
- [80] Ν. Ι Μαρκόπουλος, *Διεργασίες Διαχωρισμού με μεμβράνες*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη 2002, σελ. 85-87
- [81] Μήτρακας Μ., 2001 *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού*, Εκδόσεις Τζιόλα
- [82] Merry A.J. Membrane equipment and plant design In. K. Scott, R. Hughes (Eds.), *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996, pp 33-35
- [83] Cheryan M., *Membrane chemistry, structure and function in Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998b, pp. 38-39, 41-53
- [84] Moyers C.G., Newman J., Pohl H.A., Pollock K., *Alternative Separation Processes*, in R.H Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chemical Engineers Handbook*, Mc Graw Hill, 1999, pp 22-69

- [85] Koros J.W., Na H.Y., Shimidzu T., Terminology for Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996), *J. Membr. Sci.*, 1996, 120, 149-159
- [86] Gekas V., Terminology for Pressure, Driven Membrane Operations, *Desalination*, 1988, 68, 77-92
- [87] S. Šostar-Turk, M. Simonić, I. Petrinić. Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes and Pigments*, 64(2), 2005, 147-152.
- [88] M. Marcucci, G. Nasenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination*, 138, 2001, 75-82.
- [89] Stephensen T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K, «Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment IWA Publishing, London (2001).
- [90] Παραπομπή [80] σελ. 80-81
- [91] Sanchuan Yu, Congjie Gao, Hexiang Su, Meihong Liu, “Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production”, *Desalination* 140(2001)97-100
- [92] A. Erswell, C.J. Brouckaert and C.A. Buckley, “The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology”, *Desalination*, 70 (1988) 157-167.
- [93] Stoyko Petrov Petrov, Pencho Angelov Stoychev, “Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes”, *Desalination* 154(2003) 247-252
- [94] Tak-Hyun Kim, Chulhwan Park, Sangyong Kim, “Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration” *Journal of Cleaner Production* 13(2005) 779-786
- [95] H. Macholdt, “Pigments and Dyes for Non-Planar Printing Applications”, IS & T’s NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies”, San Diego, California, 2002.
- [96] S. Daplyn, L. Lin, *Pigment & Resin Technology*, **32** (2003) 307.
- [97] I. Holme, *Text Mag.*, **1** (2004) 11–16.
- [98] M Fryberg, *Rev. Prog. Color.*, **35** (2005) 1-30.
- [99] K. Dunkerley, *Rev. Prog in Coloration*, **11** (1981) 74.
- [100] A. Dehghani, F. Jahanshah, D. Borman, K. Dennis and J. Wang, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **16** (2004) 262-273.

- [101] C. T. Kosolia, E.G. Tsatsaroni, J. Appl. Polym. Sci., **116** (2010) 1422-1
- [102] C. T. Kosolia, E. G. Tsatsaroni, N. F. Nikolaidis, Coloration Technology, **127** (2011) **357-364**.
- [103] C. T. Kosolia, E. M. Varka, E. G. Tsatsaroni, J. of Surfactants and Detergents, **14** (2011) 3-7.
- [104] S. Fu, G.Zhang, C. Du, A. Tian, J. Appl. Polym. Sci., **121** (2011) 1616-1622.
- [105] D. Tyler, Textile Progress, **37** (2005) 1-64.
- [106] H. Ujiie, "Digital Printing of Textiles", Ed.V. Cahill, CRC Woodhead Publishing, Campridge, 2006, Chapter 1, σελ.1.
- [107] J. Provost, Surface Coating International (JOCCA), **77** (1994) 36-41.
- [108] Stork Textile Printing Group, "Developments in the textile printing industry", 2002.
- [109] V. Cahill, "Digital Textile Printing 2004" Presentation, VCE Solutions, Philadelphia University, Salt Lake City, UT, 2004.
- [110] R. A. Work III, J.P.Kane, "Developments in Jet Inks for Textile Printing", Dupont Co., Wilmington DE.
- [111] H. P. Le, Journal of Imaging Science and Technology, **42** (1998) 49-62.
- [112] L. Lin, X. Bai, Pigment and Resin Technology, **33** (2004) 238-244.
- [113] D. E. Bugner, P. Artz, "A Comparison of the Image Stability of Digital Photographic prints Produced by Various Desktop Output Technologies", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.
- [114] P. S.Choi and others, Textile Asia, **34** (2003) 21.
- [115] T. Phillips, "DOD Printhead Considerations", IMI Europe, Imperial College , England, 2008.
- [116] Z. Yi, F. Jihong, C. Shuilin, Coloration Technology, **121** (2205) 76-80
- [117] D.Sarma, S. Liker, "Water-based Inks for Textile Printing", IS & T's NIP 21 International Conference on Digital Printing Technologies, Baltimore, Maryland, 2005
- [118] T. Yamamoto, M. Haruta, S. Koike, K. Shirota, A. Yoshirita, M. Suzuki, "Textile-printing Method, Printed Textile obtained Thereby and Ink", U.S. Patent 5, 888, 253, U.S.A., 1999
- [119] J. E. Kaeding, "Ink Recording Element Containing Stabilized Polymer Particles", U.S. Patent 20030198761, U.S.A., 2003.

- [120] M. Holbrook, B. Meyrick, "Aqueous Ink Compositions", W.O. 1998014524, W.O., 1998.
- [121] A. Hancock, L. Lui, *Pigment & Resin Technology*, **33** (2004) 280-286
- [122] A. Umada, K. Azuma, N. Tanaka, N. Takizawa, T. Tsutsumi, "Water- Based Ink For Inkjet Printing", WO2006046759, W. O., 2006.
- [123] N. Srivastana, A. Roy, N. Pant, H. Nagpal, C. R. Vohra, A. N. Bhaskarwar *Chem. Eng. Sci.*, **60** (2005) 1725-1731.
- [124] Y. Kawashima, H. Morimoto, T. Takagi, T. Abe, "The Development of New Disperse Dye Inks for Inkjet Textile Printing", 2003, σελ. 630-632.
- [125] N. Jones, S. J. Sargeant, K. Sargeant, J. C. Briggs, "Characterizing and Monteling Coalescence in Inkjet Printing", IS & T's NIP 14: International Conference on Digital Printing Technologies, Toronto, Ontario, Canada, 1998.
- [126] B. Vogt, "Stability Issues and Test Methods for Ink Jet Materials", Department of Image Engineering University of Applied Science, Cologne, Germany, 2001.
- [127] H. Ujiie, "Textile Design Education in Digital Inkjet Fabric printing", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.
- [128] J. C. Owens, "A Tutorial on Printing".
- [129] C. Yoon, J.-Choi, B.-Koob, Y.-. Jeong, *Coloration Technology*, **121** (2005) 13-17.
- [130] L. P. Chapman, C. L. Istook, "Virtual Designing in 3D for Textile Printing", IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies, San Diego, California, 2002.
- [131] G.M. Lawrence, "Digital Printing and Traditional Surface Design Techniques", Department of Textile and Apparel, Technology and Management, North Carolina, Raleigh, 2002
- [132] D. Langevin, *Advances in Colloid and Interface Science*, **88** (2000) 209-222.
- [133] A. Dehghani, F. Jahanshah, D. Borman, K. Dennis, J. Wang, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **16** (2004) 262-273.
- [134] A. Tian, K. Fang, X. Zhang, S. Fu, C.Wang, X. Jiang, "Colour properties of dye inks and pigment inks on polyester fabrics", IS & T's NIP 18 International

- Conference on Digital Printing Technologies, Anchorage, Alaska, 2007, σελ. 536-539.
- [135] G. Schulz, Melliand Textilberichte, **83** (2003) 154.
- [136] B. Siegel, K. Siemensmeyer, M. Dorer, Melliand Textilberichte, **79** (1993) 867.
- [137] K. Siemensmeyer, M. Dover, Melliand Textilberichte, **80** (1999) 297.
- [138] R. P. Buck, S. Rondini, A. K. Convigton, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson, Pure Appl. Chem., **74** (2002) 2169.
- [139] Ι. Α. Μουμτζής, Δ. Π. Σαζού, “Ηλεκτροχημεία”, Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997, σελ. 171-173.
- [140] Π. Μ. Καραμπίνας, Γ. Ι. Κοκκινίδης, Α. Γ. Αναστασόπουλος-Τζάμαλης, Γ. Χ. Ριτζούλης, “Σημειώσεις Φυσικής Χημείας Καταστάσεων της Ύλης και Θερμοδυναμικής”, Τμήμα Εκδόσεων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 62-63.
- [141] Ι. Α. Μουμτζής, “Πειραματική Φυσική Χημεία”, Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994, σελ. 23-28.
- [142] G. R. M. Green, Pigment & Resin Technology, **26** (1997) 357-362.
- [143] D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, K. Y. Rani, “Viscosity of Liquids-Theory, Estimation, Experiment and Data”, Springer, 2006.
- [144] Παραπομπή [142], σελ. 182
- [145] Παραπομπή [2] Τσατσαρώνη σελ.172
- [146] T. F. Chong, Rev. Prog. Coloration, **18** (1988) 47-55.
- [147] A. Gilchrist and J. Nobbs, J. Soc. Dyers and Colorists, **115** (1999) 4-7
- [148] S. M. Jaeckel and C. D. Ward, J. Soc. Dyers and Colorists, **92** (1976) 353-363
- [149] “Publications sponsored by the Colour Measurement Committee”, J. Soc. Dyers and Colorists, **92** (1976) 337-341
- [150] A. N. Derbyshire and W. J. Marshall, J. Soc. Dyers and Colorists, **96** (1980) 166-175.
- [151] Παπαδογιάννης ΙΝ, Σαμανίδου ΒΦ. Ενόργανη Χημική Ανάλυση. Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2001
- [152] Pecsok R.L., Shields L.D., Cairns T and McWilliam J.G., “Modern methods of Chemical Analysis” J. Wiley N. Y., 1976

- [153] Cullity B.D., "Elements of X-Ray Diffraction" Addison Wesley Reading Mass., 1956
- [154] Walsh J.N., Gill R. and Thirwall M.F. 1997 Dissolution procedures for geochemical and environmental samples, in: Gill, R, (Editor), Modern Analytical Geochemistry, An introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists, Pearson Education Limited, England, 329 pp.
- [155] Egerton R.F., "Physical Principles of Electron Microscopy", An Introduction to TEM, SEM, AEM, Springer Science & Business Media Inc, 2005
- [156] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., «Χαρακτηρισμός Επιφανειών με Φασματοσκοπία και Μικροσκοπία. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης», Πέμπτη Έκδοση, 2002
- [157] Membranes and Modules-PCI Membranes, ITT Engineered for life
- [158] G.S Walpole, J Chem. Soc 105, 2501 (1914)
- [159] Methods of Test for Colour Fastness of Textiles and Leather, The Society of Dyers and Colourists, BS 1006: 1990, Bradford, UK
- [160] D.M. Lewis, Developments in the chemistry of reactive dyes and their application process, Color Technol. 2014; 130: 382-412
- [161] Manfred H., Meier, H. And Zeeh, B. (1997), Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, New York, George Thieme.
- [162] Yuen C.W.M., Ku S.K.A., Choi P.S.R, Kan C.W., and Tsang S.Y., Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy, RJTA Vol. 9 No 2, 2005
- [163] 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, Journal of Membrane Science 321(2008) 183-189.
- [164] M. Zarkogianni, G. Argyropoulos, S. Dimitriadou, A. Anthemidis, N. Nikolaidis, E. Tsatsaroni "A novel synthesis, characterization and application of Fe and Co anionic based on environmental considerations", Textile Research Journal, 82, 1545-1552 (2012).
- [165] M. Zarkogianni, E. Coutouli-Argyropoulou, C. Samara, A. Anthemidis, N. Nikolaidis, E. Tsatsaroni "A novel synthesis, characterization and application of Cr-complexed azo dye based on environmental considerations.

- [166] A.Erswell, C.J. Brouckaert and C.A. Buckley, The reuse of reactive dye liquors using Charged, *Desalination*, 70 (1988) 157-167.
- [167] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capanelli, I. Ciabatti, D. Cordelli, G. Ciardelli, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination* 138 (2001) 75-82
- [168] Sanchuan Yu, Congjie Gao, Hexiang Su, Meihong Liu, Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production, *Desalination* 140 (2001) 97-100

Ξενόγλωσσοι όροι

Absorbance	Απορρόφηση
Active layer	Ενεργός στοιβάδα
adsorption	Προσρόφηση
Azodyes	Αζωχρώματα
Antimigrating agent	Μέσο που εμποδίζει τη μετανάστευση
Colorant	χρωστική
Colour	Χρώμα ως φυσικό μέγεθος
compaction	Συμπύεση της μεμβράνης
concentrate	Συμπύκνωμα
Concentration polarization	Πόλωση συγκέντρωσης
Conventional methods	Συμβατικές μέθοδοι
Cross linked aromatic polyamide	Διασταυρωμένο αρωματικό πολυαμίδιο
Diffusion	Διάχυση
Driving force	Ωθούσα δύναμη
Dye	Το χρώμα ως υλικό, χρώμα βαφής
Fibres	Ίνες
Fixation	Συγκράτηση του χρώματος στην ίνα
Fouling	Έμφραξη, στόμωμα μεμβράνης
Hue angle	Χροιά
Light Fastness	Αντοχή στην ακτινοβολία
Lightness	Φωτεινότητα
Microfiltration	Μικροδιήθηση
Module	Μονάδα μεμβρανών
Molecular weight cut off	Μοριακό όριο διαχωρισμού της μεμβράνης
Nanofiltration	Νανοδιήθηση
Optical Density	Οπτική πυκνότητα
Permeate	Διήθημα
Permeate flux	Ανηγμένη ροή διηθήματος
Pressure vessel	Δεξαμενή υψηλής πίεσης
pretreatment	Προκατεργασία
recovery	Ανάκτηση
Rejection coefficient	Συντελεστής απόρριψης της μεμβράνης

Reverse Osmosis

Saturation

spandex

Support layer

Ultrafiltration

Wash Fastness

yarns

Αντίστροφη ώσμωση

Κορεσμός

Ίνες υψηλής ελαστικότητα

στοιβάδα στήριξης

Υπερδιήθηση

Αντοχή στο πλύσιμο

νήματα

Συντομογραφίες

ASTM	American Society for Testing Materials
BOD	Βιοχημικώς απαιτούμενο οξγόνο
CA	Οξική κυτταρίνη
CAD	Computer aided design
CC	Colour Change
CIJ	Continuous ink-jet
CMC	Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλίων
COD	Χημικώς απαιτούμενο οξγόνο
c	cotton
cc(change in colour)	Μεταβολή του χρώματος
Cs(colour staining)	Χρωματισμός του λευκού μάρτυρα
CTA	Τριοξική κυτταρίνη
DMF	διμεθυλοφορμαμίδιο
DOD	Drop on Demand
diac	diacetate
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff
EYMM	Ενισχυμένη Υπερδιήθηση μέσω Μικυλίων
EYMM	Ενισχυμένη Υπερδιήθηση μέσω μικυλίου
ε.β.υ	Επί του βάρους του υφάσματος
HDPE	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
LDPE	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
MWCO	Molecular weight cut off
NF	Nanofiltration
o.m.f	on the mass of the fibre
PA	πολυαμίδια
pa	polyamide
pes	polester
PET	Πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας
PS	Πολυστυρένιο
PSU	Πολυσουλφόνη

PVA	Πολυβινυλική αλκοόλη
PVC	Πολυβινυλοχλωρίδιο
PVDF	Πολυβινυδενοδιφθορίδιο
TMP	Transmembrane pressure
TOC	Ολικός Οργανικός Άνθρακας
UF	Ultrafiltration
μ.κ.	Μήκος κύματος
T_g	Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης
w	Wool

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ-ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ-ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ-ΕΙΚΟΝΩΝ

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1.1: Μακρομόριο κυτταρίνης	4
Σχήμα 1.2: Σχηματισμός δεσμού υδρογόνου σε δύο μόρια γλυκόζης με απόσπαση νερού (1→4β-γλυκοζιτικός δεσμός)	5
Σχήμα 1.3: Διαμοριακοί δεσμοί Η μορίων κυτταρίνης	6
Σχήμα 1.4: Δομή της κυτταρίνης	7
Σχήμα 1.5: Διαχωρισμός σωματιδίων με τις διάφορες μεθόδους διαχωρισμού με μεμβράνες	33
Σχήμα 1.6: Δύο χαρακτηριστικές διατάξεις μεμβρανών: α) Σωληνοειδής διάταξη β)Διάταξη με ινοειδής μεμβράνες μέσα σε κέλυφος	37
Σχήμα 1.7: Η κατά μέτωπο διήθηση	43
Σχήμα 1.8: Η εφαπτομενική διήθηση	44
Σχήμα 1.9: Η αρχή λειτουργίας των διεργασιών με μεμβράνες	46
Σχήμα 1.10: Πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization)	47
Σχήμα 1.11: Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με τη τεχνική της συνεχούς ροής	52
Σχήμα 1.12: Σχηματική διάταξη της εκτύπωσης με τη τεχνική της ροής κατά Απαίτηση	53
Σχήμα 2.1: Παράσταση φασματοφωτομέτρου ανάκλασης διπλής δέσμης	67
Σχήμα 2.2: Τρισδιάστατη παρουσίαση των χρωμάτων στο σύστημα CIELAB	70
Σχήμα 2.3: Καρτεσιανές και κυλινδρικές συντεταγμένες του χρωματικού χώρου CIELAB	71
Σχήμα 2.4: Περίθλαση ακτίνων-X από μια σειρά παράλληλων δικτυωτών επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος	73
Σχήμα 2.5: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα ICP-OES	75
Σχήμα 2.6: Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	77
Σχήμα 2.7: Πειραματική διάταξη της συσκευής υπερδιήθησης (Ultrafiltration, UF)	84

Σχήμα 2.8: Διαδικασία βαφής των μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων στους 98 °C	91
Σχήμα 2.9: Διαδικασία βαφής των βαμβακερών υφασμάτων στους 60 °C	91
Σχήμα 3.1: Σύνθεση των μονοαζωχρωμάτων I(1-3)	97
Σχήμα 3.2: Σύνθεση των μονοαζωχρωμάτων II(1-3)	98
Σχήμα 3.3: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.1 πριν β) UF I.1 μετά την υπερδιήθηση	102
Σχήμα 3.4: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.2 πριν β) UF I.2 μετά την υπερδιήθηση	102
Σχήμα 3.5: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) I.3 πριν β) UF I.3 μετά την υπερδιήθηση	103
Σχήμα 3.6: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) II.1 πριν β) UF II.1 μετά την υπερδιήθηση	103
Σχήμα 3.7: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) II.2 πριν β) UF II.2 μετά την υπερδιήθηση	104
Σχήμα 3.8: Φάσμα UV-Vis του μονοαζωχρώματος α) II.3 πριν β) UF II.3 μετά την υπερδιήθηση	104
Σχήμα 3.9: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.1 πριν και UF I.1 μετά την υπερδιήθηση	105
Σχήμα 3.10: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.2 πριν και UF I.2 μετά την υπερδιήθηση	106
Σχήμα 3.11: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης I.3 πριν και UF I.3 μετά την υπερδιήθηση	106
Σχήμα 3.12: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης II.1 πριν και UF II.1 μετά την υπερδιήθηση	107
Σχήμα 3.13: Φάσμα FT-IR του μονοαζωχρώματος αντίδρασης II.2 πριν και UF II.2 μετά την υπερδιήθηση	107
Σχήμα 3.14: Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6)	132
Σχήμα 3.15: Σύνθεση των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης II(4-6)	133
Σχήμα 3.16: Φάσμα UV-Vis του εμπορικού χρώματος Reactive Black 5(RB5) πριν και μετά την υπερδιήθηση	136
Σχήμα 3.17: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) I.4 πριν και β) UF I.4 μετά την υπερδιήθηση (UF)	137
Σχήμα 3.18: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) I.5 πριν και	

β) UF I.5 μετά την υπερδιήθηση (UF)	137
Σχήμα 3.19: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) I.6 πριν και β) UF I.6 μετά την υπερδιήθηση (UF)	138
Σχήμα 3.20: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) II.4 πριν και β) UF II.4 μετά την υπερδιήθηση (UF)	138
Σχήμα 3.21: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) II.5 πριν και β) UF II.5 μετά την υπερδιήθηση (UF)	139
Σχήμα 3.22: Φάσμα UV-Vis δισαζωχρώματος α) II.6 πριν και β) UF II.6 μετά την υπερδιήθηση (UF)	139
Σχήμα 3.23: Φάσμα FT-IR του εμπορικού δισαζωχρώματος αντίδρασης RB5 πριν την υπερδιήθηση και μετά την υπερδιήθηση RB5(UF)	140
Σχήμα 3.24: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) I.4 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.4 μετά την υπερδιήθηση	141
Σχήμα 3.25: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) I.5 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.5 μετά την υπερδιήθηση	141
Σχήμα 3.26: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) I.6 πριν την υπερδιήθηση και β) UF I.6 μετά την υπερδιήθηση	142
Σχήμα 3.27: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) II.4 πριν την υπερδιήθηση και β) UF II.4 μετά την υπερδιήθηση	142
Σχήμα 3.28: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) II.5 πριν την υπερδιήθηση και β) UF II.5 μετά την υπερδιήθηση	143
Σχήμα 3.29: Φάσμα FT-IR του δισαζωχρώματος αντίδρασης α) II.6 πριν την υπερδιήθηση και β) UF II.6 μετά την υπερδιήθηση	143

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες φυσικών και τεχνητών ιών	2
Πίνακας 1.2: Απώλειες στο περιβάλλον υγρών αποβλήτων από την υφαντουργία	26
Πίνακας 1.3: Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος	31
Πίνακας 1.4: Βασικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών	33
Πίνακας 1.5: Κατηγορίες υδατικών μελανών	55

Πίνακας 1.6: Αποδεκτά όρια της μελάνης για ψηφιακή εκτύπωση	57
Πίνακας 2.1: Ποσότητες αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις σε προϊόν ακάθαρτου προϊόντος για τις συνθέσεις των μονοαζωχρωμάτων I(1-3),II(1-3)	80
Πίνακας 2.2: Ποσότητες αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν και αποδόσεις σε προϊόν ακάθαρτου προϊόντος για τις συνθέσεις των μονοαζωχρωμάτων I(4-6),II(4-6)	82
Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά της μεμβράνης AFC40	83
Πίνακας 2.4: Συνθήκες διεξαγωγής των υπερδιήθησεων των μονοαζωχρωμάτων αντίδρασης I(1-3),II(1-3) και των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6)	87
Πίνακας 3.1: Ποσότητα συμπυκνώματος και απόδοση της υπερδιήθησης των μονοαζωχρωμάτων αντίδρασης I(1-3) και II(1-3)	99
Πίνακας 3.2: Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των μονοαζωχρωμάτων I(1-3) και II(1-3) μετά την υπερδιήθηση	100
Πίνακας 3.3α: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων I(1-3) σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	108
Πίνακας 3.3β: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων II(1-3) σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	109
Πίνακας 3.4: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των μονοαζωχρωμάτων I(1-3),II(1-3) σε μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 98°C	111
Πίνακας 3.5α: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα μονοαζωχρώματα αντίδρασης I(1-3) σε θερμοκρασία βαφής 60°C	114
Πίνακας 3.5β: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα μονοαζωχρώματα αντίδρασης II(1-3) σε θερμοκρασία βαφής 60°C	114
Πίνακας 3.6: Τιμές αντοχών μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα χρώματα αντίδρασης I(1-3),II(1-3) σε θερμοκρασία βαφής 98°C	115
Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση ιόντων των μονοαζωχρωμάτων I(1-3) στο διήθημα (permeate)	116
Πίνακας 3.8: Συγκέντρωση ιόντων στο διήθημα (permeate) των μονοαζωχρωμάτων II(1-3)	116
Πίνακας 3.9: Απόρριψη της μεμβράνης υπερδιήθησης (R%)	

σε ανόργανα Na^+ , K^+ των μονοαζωχρωμάτων I(1-3)	117
Πίνακας 3.10: Απόρριψη της μεμβράνης υπερδιήθησης (R%)	
σε ανόργανα Na^+ , K^+ των μονοαζωχρωμάτων II(1-3)	117
Πίνακας 3.11: Διαλυτότητα των χρωμάτων I(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση	120
Πίνακας 3.12: Χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)	128
Πίνακας 3.13: Χρωματικές συντεταγμένες L^* , a^* , b^* , C^* , h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες II.1 και UF II.1 (βαμβάκι, πολυαμίδιο)	128
Πίνακας 3.14: Αντοχές των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF (1-3) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)	129
Πίνακας 3.15: Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων II.1 και UF II.1 (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)	130
Πίνακας 3.16: Ποσότητα συμπυκνώματος (g) και απόδοση (%) της υπερδιήθησης των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6), II(4-6)	134
Πίνακας 3.17: Απορροφήσεις στο UV-Vis και % αύξηση της χρωστικής ισχύος των δισαζωχρωμάτων I(4-6), II(4-6) μετά την υπερδιήθηση	135
Πίνακας 3.18: Συγέντρωση ιόντων στα δισαζωχρώματα I(4-6) στο διήθημα (permeate) της συσκευής υπερδιήθησης	144
Πίνακας 3.19: Συγέντρωση ιόντων στα δισαζωχρώματα II(4-6) στο διήθημα (permeate) της συσκευής υπερδιήθησης	145
Πίνακας 3.20: Απόρριψη της μεμβράνης υπερδιήθησης (R%). σε ανόργανα Na^+ , K^+ των δισαζωχρωμάτων I(4-6)	145
Πίνακας 3.21: Απόρριψη της μεμβράνης υπερδιήθησης (R%) σε ανόργανα Na^+ , K^+ των δισαζωχρωμάτων II(4-6)	145
Πίνακας 3.22α: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων I(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	148
Πίνακας 3.22β: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c	

σε βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	149
Πίνακας 3.23: Χρωματικές συντεταγμένες και τιμές K/S των δισαζωχρωμάτων I(4-6),II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c σε μαλλί, και πολυαμίδιο σε θερμοκρασία βαφής 98 °C	151
Πίνακας 3.24: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζωχρώματα χρώματα αντίδρασης I(4-6),II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 60 °C	154
Πίνακας 3.25: Τιμές αντοχών βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων βαμμένων με τα δισαζωχρώματα χρώματα αντίδρασης I(4-6),II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος I(4-6),II(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5c στους 98°C	155
Πίνακας 3.26: Χρωματομετρικές συντεταγμένες βαμμένων βαμβακερών με βαφές που πραγματοποιήθηκαν με τοδιήθημα ως λουτρό βαφής (θερμοκρασία βαφής 60 °C)	157
Πίνακας 3.27: Χρωματικές συντεταγμένες L*, a*, b*, C*, h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων βαμβακερών, μάλλινων και πολυαμιδικών υφασμάτων με τις μελάνες I(4-6)	167
Πίνακας 3.28: Χρωματικές συντεταγμένες L*, a*, b*, C*, h° και τιμές K/S των εκτυπωμένων υφασμάτων των μελανών των χρωμάτων II.4 και UF II.4 σε βαμβάκι και πολυαμίδιο πριν και μετά την υπερδιήθηση	167
Πίνακας 3.29: Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες UF I(4-6) (βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο)	168
Πίνακας 3.30: Τιμές αντοχών των εκτυπωμένων δειγμάτων με τις μελάνες των χρωμάτων II.4 και UF.II.4	169

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Γράφημα 3.1: Απορροφήσεις UV-Vis στα μονοαζωχρώματα I(1-3) και II(1-3) πριν και μετά την υπερδιήθηση	101
Γράφημα 3.2: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης I(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	109
Γράφημα 3.3: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα	

χρώματα αντίδρασης II(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	110
Γράφημα 3.4: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης I(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C	112
Γράφημα 3.5: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης II(1-3) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(1-3) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C	112
Γράφημα 3.6: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το χρώμα I.1(α) πριν και UF I.1(β) μετά την υπερδιήθηση (UF)	118
Γράφημα 3.7: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το χρώμα I.2(α) πριν και UF I.2(β) μετά την υπερδιήθηση (UF)	119
Γράφημα 3.8: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το χρώμα I.3(α) πριν και UF I.3(β) μετά την υπερδιήθηση (UF)	119
Γράφημα 3.9: Απορροφήσεις στα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6) καθώς και του εμπορικού χρώματος RB5 πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF)	135
Γράφημα 3.10: Απορροφήσεις στα δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν και μετά την υπερδιήθηση (UF)	136
Γράφημα 3.11: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης I(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	150
Γράφημα 3.12: Τιμές K/S(βαμβάκι, μαλλί, πολυαμίδιο) στα χρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα UF II(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 60 °C	150
Γράφημα 3.13: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα δισαζωχρώματα αντίδρασης I(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF I(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C	152
Γράφημα 3.14: Τιμές K/S(μαλλί, πολυαμίδιο) στα δισαζωχρώματα αντίδρασης II(4-6) πριν τη υπερδιήθηση και στα χρώματα UF II(4-6) μετά την υπερδιήθηση σε θερμοκρασία βαφής 98 °C	152
Γράφημα 3.15: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζωχρώμα α)I.4(RB5Na), β) UF I.1γ) I.5(RB5K) δ) I.6(RB5Li)	158
Γράφημα 3.16: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζωχρώμα α)RB5c (εμπορικό) πριν και β)UF(RB5c) μετά την υπερδιήθηση	159

Γράφημα 3.17: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το δισαζώχρωμα α) I.5(RB5K) πριν β) UF I.5(RB5K) μετά την υπερδιήθηση	160
---	-----

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 3.1: Μεταβολή του pH των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου	121
Διάγραμμα 3.2: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου	122
Διάγραμμα 3.3: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου	123
Διάγραμμα 3.4: Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης I(1-3) συναρτήσει του χρόνου	124
Διάγραμμα 3.5: Μεταβολή του pH των I των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου	125
Διάγραμμα 3.6: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου	125
Διάγραμμα 3.7: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου	126
Διάγραμμα 3.8: Μεταβολή του ιξώδους των μελανών των χρωμάτων αντίδρασης II.1 και UF II.1 συναρτήσει του χρόνου	127
Διάγραμμα 3.9: Μεταβολή του pH των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου	161
Διάγραμμα 3.10: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου	162
Διάγραμμα 3.11: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου	163
Διάγραμμα 3.12: Μεταβολή του ιξώδους των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης I(4-6) συναρτήσει του χρόνου	164
Διάγραμμα 3.13: Μεταβολή του pH των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου	164
Διάγραμμα 3.14: Μεταβολή της αγωγιμότητας των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου	165

Διάγραμμα 3.15: Μεταβολή της επιγανειακής τάσης των μελανών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου	165
Διάγραμμα 3.16: Μεταβολή του ιξώδους των μελανιών των δισαζωχρωμάτων αντίδρασης UF II.4 και II.4 συναρτήσει του χρόνου	166
Διάγραμμα 3.17: Μεταβολή της ροής διηθήματος σε σχέση με το χρόνο σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της συσκευής υπερδιήθησης	173

EIKONEΣ

Εικόνα 2.1: Σωληνοειδείς μεμβράνες AFC40, PCI, UK	84
Εικόνα 3.1: Εκτύπωση σε χαρτί με τη μελάνη α) UF I.1 β) UF I.2 γ) UF I.3	129
Εικόνα 3.2: Εκτύπωση σε χαρτί με τη μελάνη α)UF I.4 β)UF I.5 γ) UF I.6	168
Εικόνα 3.3: Μελέτη της μορφολογίας της μεμβράνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εξωτερική πλευρά πριν (α) και μετά τη χρήση της μεμβράνης (β)	170
Εικόνα 3.4: Μελέτη της μορφολογίας της μελάνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εσωτερική πλευρά στα 50μm (α) και 100 μm (β)πριν τη χρήση της	170
Εικόνα 3.5: Μελέτη της μορφολογίας της μελάνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από την εσωτερική πλευρά στα 50μm (α) και 100 μm (β)μετά τη χρήση της	171