

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ**

**ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ**

**ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΨΗΦΙΑΚΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ ΤΡΙΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ  
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΜΟΥΡΑΤΙΔΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019**

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



**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ**  
**ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ**  
**ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΨΗΦΙΑΚΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ ΤΡΙΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ**  
**ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ**  
**ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΜΟΥΡΑΤΙΔΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019**

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ**

**ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΨΗΦΙΑΚΩΝ ΜΕΛΑΝΩΝ ΤΡΙΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ  
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΜΟΥΡΑΤΙΔΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ**

Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του  
Τομέα Χημικής Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του  
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Επίκουρος Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ - Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ - Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ- Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε σύμφωνα με την απόφαση της Συνέλευση του Τμήματος στη συνεδρίασή της αριθμ. 704/15-07-2019, για την κρίση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας του Βασίλειου Μουρατίδη, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 16/07/2019, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο «Παρασκευή Ψηφιακών Μελανών Τριδραστικών Χρωστικών Αντίδρασης και Ψηφιακή Εκτύπωση σε Φυσικά και Συνθετικά Υποστρώματα» και την ενέκρινε με βαθμό δέκα (10).

# Πίνακας Περιεχομένων

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>6</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>6</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>8</b>
<b>ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΪΝΕΣ</b> .....	<b>8</b>
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΕΣ ΙΝΕΣ .....	8
ΒΑΜΒΑΚΕΡΕΣ ΙΝΕΣ .....	10
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΙΝΩΝ .....	11
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ & ΜΕΤΑΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΥΦΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΚΤΥΠΩΣΗ.....	12
<b>ΧΡΩΜΑΤΑ – ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</b> .....	<b>13</b>
ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	13
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	14
ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	19
ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ .....	23
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ.....	25
<b>ΥΠΕΡΑΙΘΗΣΗ – ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ</b> .....	<b>26</b>
ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.....	26
ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	28
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ .....	30
<b>ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ</b> .....	<b>33</b>
ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ (CIJ: CONTINUOUS INK JET) .....	34
ΜΕΛΑΝΕΣ ΨΗΦΙΑΚΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ.....	35
ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΜΕ ΡΟΗ ΚΑΤΑ ΑΠΑΙΤΗΣΗ (DOD: DROP ON DEMAND).....	37
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΨΗΦΙΑΚΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ .....	37
ΨΗΦΙΑΚΟΙ ΕΚΤΥΠΩΤΕΣ.....	39
ΜΟΝΤΕΛΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΨΗΦΙΑΚΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ .....	39
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	39
<b>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ</b> .....	<b>42</b>
ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ .....	42
ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ .....	42
ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ.....	43
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ .....	44
<b>ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ</b> .....	<b>48</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>49</b>
<b>ΥΛΙΚΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b> .....	<b>49</b>

<b>ΣΥΣΚΕΥΕΣ .....</b>	<b>49</b>
<b>ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ .....</b>	<b>53</b>
<b>ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ .....</b>	<b>59</b>
<b>ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ .....</b>	<b>60</b>
<b>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΛΑΝΩΝ ΨΗΦΙΑΚΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ.....</b>	<b>73</b>
<b>ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑΣ .....</b>	<b>74</b>
<b>ΜΕΛΕΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ .....</b>	<b>74</b>
<b>ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟΝ ΧΡΟΝΟ.....</b>	<b>76</b>
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ RED .....	76
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ RED.....	78
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ YELLOW .....	79
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ YELLOW .....	80
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ BLUE .....	81
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ BLUE.....	82
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ CYAN.....	83
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ CYAN .....	84
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ MAGENTA .....	85
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ MAGENTA.....	86
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΗ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ BLACK .....	87
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΝΗΣ BLACK .....	88
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	89
<b>ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΕ ΥΦΑΣΜΑ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΠΛΥΣΗ .....</b>	<b>91</b>
<b><u>ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</u></b>	<b><u>93</u></b>
<b><u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</u></b>	<b><u>94</u></b>
<b><u>SUMMARY .....</u></b>	<b><u>95</u></b>
<b>REACTIVE INKS WITH TRI-FUNCTIONAL REACTIVE DYES FOR DIGITAL PRINTING ON ARTIFICIAL AND NATURAL FABRIC .....</b>	<b>95</b>
<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΠΗΓΕΣ.....</u></b>	<b><u>96</u></b>

## Πρόλογος

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης ως μέρος της φοίτησής μου στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών την διετία 2017-2018. Ο σχεδιασμός και η ιδέα για αυτήν την εργασία προήλθε από τον επιβλέπων καθηγητή κύριο Νικολαΐδη Νικόλαο, ο οποίος μου προσέφερε την πολύτιμη συμπαράσταση και καθοδήγησή του σε όλα τα στάδια της εργασίας. Η συμβολή του ήταν καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία και την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και τον μεταδιδάκτορα κύριο Καρανίκα Ευάγγελο και την διδάκτορα κυρία Σμαρώ Λυκίδου για την βοήθεια που μου παρείχαν για την εκπόνηση του πρακτικού τμήματος της άσκησης και για το θεωρητικό υπόστρωμα της διατριβής.

## Περίληψη

Ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος να συγκρατηθεί το χρώμα στην ίνα είναι η ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ του χρωμοφόρου και της ίνας. Μεταβάλλοντας την δομή των χρωστικών με ειδικές αντιδρώσες ομάδες μπορούμε να δημιουργήσουμε ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ του χρώματος και του υποστρώματος που θα βάψει. Συνήθως η αντίδραση γίνεται γύρω από ομάδες υδροξυλίων (OH) σε κυτταρινικές ίνες ή αμινοομάδων (NH<sub>2</sub>) σε πολυαμιδικές ίνες. Αυτές οι χρωστικές ονομάζονται «χρωστικές αντίδρασης».

Εξαιτίας αυτού του δεσμού οι χρωστικές αντίδρασης θεωρείται ότι είναι οι πλέον κατάλληλες για χρώματα ανθεκτικά σε πολλούς κύκλους πλύσης. Τα χρώματα αντίδρασης χρησιμοποιούνται κυρίως 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 βιομηχανική παραγωγή αυτών των χρωστικών γίνεται παρουσία αλάτων και άλλων ουσιών. Για να χρησιμοποιηθεί μια χρωστική για ψηφιακή εκτύπωση και να είναι καλή η σύνδεσή της με το υπόστρωμα πρέπει να προηγηθεί ένας προσεκτικός καθαρισμός της χρωστικής από παραπροϊόντα της παρασκευής της. 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 και οικολογική μέθοδος διαχωρισμού που αποφεύγει τη χρήση χημικών για τον καθαρισμό από άλατα. 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 των χαμηλού βάρους παραπροϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των χρωμάτων. Έτσι καθίσταται το χρώμα επαρκώς καθαρό για χρήση σε μελάνες ψηφιακής εκτύπωσης.

Η ψηφιακή εκτύπωση είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται επιτυχώς εδώ και πολλά χρόνια, κυρίως για εκτύπωση πάνω σε χαρτί. Η έγχρωμη εκτύπωση βασίζεται στην θεωρία αφαιρετικής μίξης χρωμάτων. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι οι χρωστικές που αναμιγνύονται απορροφούν και αφαιρούν ένα κομμάτι του ορατού φωτός που προσπίπτει πάνω τους και ανακλάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος του ορατού φωτός. Στην ψηφιακή εκτύπωση χρησιμοποιούνται ευρέως τα μοντέλα χρωμάτων CMYK καθώς και το RYB. Με βάση το μοντέλο CMYK πρωτεύοντα χρώματα είναι το Κυανό, το Πορφυρό και το Κίτρινο και το Μαύρο, τα δευτερεύοντα χρώματα είναι το Κόκκινο, το Πράσινο και το Μπλε. Με βάση το μοντέλο RYB τα πρωτεύοντα χρώματα είναι το Κίτρινο, το Κόκκινο και το Μπλε. Η μαύρη απόχρωση στο μοντέλο RYB προκύπτει από ανάμιξη των χρωστικών αυτών. (1)

# Θεωρητικό μέρος

## Υφάνσιμες Ίνες

Οι υφάνσιμες ίνες είναι στερεά οργανικά πολυμερή με χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες και γεωμετρικές διαστάσεις, το μήκος τους είναι πολλαπλάσιο της διαμέτρου. Οι φυσικές υφάνσιμες ίνες όπως π.χ. βαμβάκι, μαλλί, μετάξι, λινάρι χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο πριν χιλιάδες χρόνια. Η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού της γης κατέστησε αναγκαία την εξεύρεση και άλλων πηγών παραγωγής υφάνσιμων ινών. Έτσι εμφανίστηκαν οι τεχνητές υφάνσιμες ίνες από φυσικές πρώτες ύλες, όπως π.χ. η αναγεννημένη κυτταρίνη γνωστή με το όνομα ραγιόν βισκόζης ή τεχνητό μετάξι, και οι οξικοί εστέρες της κυτταρίνης. 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 πολυακριλικές (Orlon, Acrilan, Courtelle) και οι πολυουρεθανικές (Lycra).

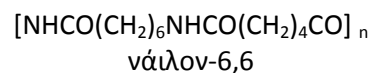
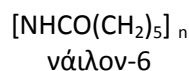
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πολυαμιδικές και βαμβακερές ίνες.

## Πολυαμιδικές ίνες

Τα αλειφατικά πολυαμίδια ή νάιλον (nylon) είναι τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Είναι το αποτέλεσμα μιας πολύχρονης ερευνητικής δουλειάς που πραγματοποιήθηκε από τον Carothers και καρποφόρησε το 1935.

Η ονομασία νάιλον (nylon) δόθηκε από την εταιρία DuPont που πρώτη τα παρουσίασε στο εμπόριο. Σήμερα επεκτάθηκε σε όλα τα αλειφατικά πολυαμίδια και μάλιστα τείνει να χαρακτηρίσει στην καθημερινή ζωή, κάθε συνθετικό πολυμερές.

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





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

Τα νάιλον είναι γνωστά με τα εμπορικά ονόματα: Celon, PerlonL (νάιλον-6), BriNylon (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.

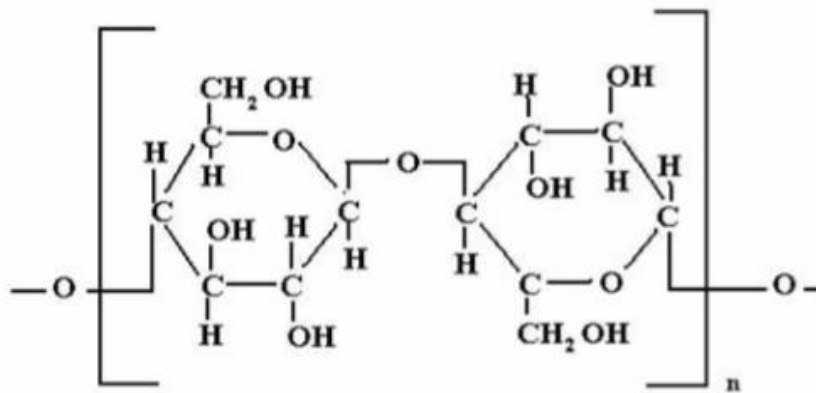
Λόγω της ύπαρξης των ακραίων αμινο- και καρβοξυ-ομάδων οι νάιλον ίνες μπορούν να βάφουν με τα χρώματα που βάφουν το μαλλί.

## Βαμβακερές ίνες

Το βαμβάκι είναι υφάνσιμη ίνα φυτικής προέλευσης. Προέρχεται από την κάψα των φυτών του γένους γοσύπιο και φυσιολογικά βοηθάει την διασπορά των σπόρων, τους οποίους περιβάλλει. Η ίνα αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από κυτταρίνη. Το φυτό είναι ιθαγενές των τροπικών περιοχών της Αμερικής, της Αφρικής, της Αυστραλίας και της Ασίας είναι γνωστό από τα πανάρχαια χρόνια και καλλιεργείται για τις ίνες του.

Η ίνα έχει μήκος από 10 μέχρι 65 χιλιοστά και διάμετρο 11 με 22  $\mu\text{m}$ . Ως είναι έχει μεγάλη απορροφητική ικανότητα, καθώς μπορεί να απορροφήσει μέχρι 27 φορές του βάρους της σε νερό. Αυτή η ιδιότητα κάνει τα βαμβακερά υφάσματα να απορροφούν την υγρασία και τον ιδρώτα και γι' αυτό το λόγο είναι άνετα σε ζεστό καιρό. Το ύφασμα γίνεται ισχυρότερο αν βραχεί και έχει μεγάλη εφελκυστική δύναμη σε διαλύματα με σαπούνι και έτσι είναι εύκολο να πλυθεί.

Η ίνα βαμβακιού μετά την διεργασία καθαρισμού της από λίπη και μετά από λεύκανση με κάποιο οξειδωτικό χάνει το χρώμα της και τις ακαθαρσίες που υπάρχουν στο φυτό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τελική σύσταση της ίνας να είναι περίπου 99% κυτταρίνη. Η κυτταρίνη είναι ένα οργανικό πολυμερές που αποτελείται από μονάδες ανυδρογλυκόζης ενωμένες στον 1,4 άνθρακα με γέφυρες οξυγόνου σε θέση  $\beta$  :



Εικόνα 1 Κυτταρίνη

## Χαρακτηριστικά των ινών

**Πυκνότητα** : Η γραμμική πυκνότητα μιας ίνας μετρείται συνήθως σε μονάδες denier ή tex. Οι Denier είναι μονάδες μέτρησης της μάζας (σε γραμμάρια) μιας ίνας ανά 9000 μέτρα. Για να θεσπιστεί αυτή η κλίμακα χρησιμοποιήθηκε μετάξι, το οποίο έχει τιμή Denier περίπου 1, αφού 9000 μέτρα ίνας μεταξιού ζυγίζουν περίπου 1 γραμμάριο. Για να θεωρηθεί μια ίνα ως μικρο-ίνα εάν έχει τιμή Denier ίση ή μικρότερη του 1. Επειδή η πρακτική μέτρηση 9000 μέτρων ίνας είναι πολύ δύσκολη, συνηθίζεται να ζυγίζονται 900 μέτρα και να πολλαπλασιάζεται το αποτέλεσμα επί 10. Η τιμή Tex αναφέρεται στη μάζα σε γραμμάρια ίνας μήκους 1000 μέτρων.

**Συνεκτικότητα** : Με αυτήν την τιμή εκφράζεται το φορτίο που πρέπει να εφαρμοστεί στην ίνα για να έχουμε κατάτμησή της. Είναι ίση με τον λόγο φορτίο προς γραμμική πυκνότητα :

$$Tenacity = \frac{Load}{LinearDensity}$$

Εκφράζεται με διάφορες μονάδες όπως g/denier , g/tex, N/tex, cN/tex κ.α.

**Επιμήκυνση θραύσης** : Αυτή η τιμή εκφράζει το ποσοστό % της επιμήκυνσης που είναι απαραίτητη για την θραύση της ίνας. Βασίζεται στον λόγο της πραγματικής αύξησης μήκους ως προς το αρχικό μήκος της ίνας :

$$Επιμήκυνση \theta\rho\alpha\upsilon\sigma\eta\varsigma \% = \frac{Αύξηση \mu\acute{\eta}\kappa\omicron\upsilon\varsigma}{Α\rho\chi\acute{\iota}\kappa\omicron \mu\acute{\eta}\kappa\omicron\varsigma} * 100\%$$

Οι συνήθεις υφάνσιμες ίνες έχουν τιμή 10-70% ενώ οι ίνες spandex έχουν τιμές 300-700%.

## Προκατεργασία & Μετακατεργασία υφάσματος στην εκτύπωση

Για την σωστή εκτύπωση τα περισσότερα υφάσματα απαιτούν προκατεργασία για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση της χρωστικής, καλή ευκρίνεια εικόνας και γρήγορο στέγνωμα της μελάνης. Επίσης εάν το ύφασμα δεν είναι καλής ποιότητας ίσως να προκαλεί αναγωγή της χρωστικής μετά την εκτύπωση οπότε πρέπει να ληφθεί και αυτό υπ' όψιν κατά την προκατεργασία. Συνήθως για την προκατεργασία για ψηφιακή εκτύπωση χρησιμοποιούνται αντιοξειδωτικά πρόσθετα. (2)

Έπειτα από την εκτύπωση το ύφασμα πρέπει να κατεργαστεί για να διασφαλίσουμε την καλή απορρόφηση και την αντίδραση της χρωστικής με τις ίνες. Αυτό γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι ο ατμός, με τον οποίο οι χρωστική προσροφάται καλύτερα στην ίνα και η πλύση του υφάσματος σε διάφορες θερμοκρασίες για την απομάκρυνση τυχόν χρωστικής που έχει υδρολυθεί, δεν αντέδρασε ή δεν προσροφήθηκε επαρκώς.

Με την πλύση επίσης απομακρύνονται διάφορα βοηθητικά υλικά καθώς και τα υλικά της προκατεργασίας του υφάσματος που δεν χρειάζονται πλέον. Συνήθως γίνονται πολλαπλές πλύσεις σε θερμοκρασίες έως και 80 βαθμών κελσίου για να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Η πλύση πρέπει να γίνει υπό ορισμένες συνθήκες και τυχόν απόκλιση μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα αναπαραγωγιμότητας του χρώματος καθώς και μετανάστευσης της χρωστικής σε σημεία που δεν έχει γίνει εκτύπωση. Αυτό είναι χαρακτηριστικό των μελανών με χρώματα βαφής (dye inkjet) αφού η βαφή διαχέεται περισσότερο στην ίνα απ' ότι με χρήση μελανών πιγμέντου.

## Χρώματα – Χρωστικές

Βαφή ονομάζεται ο εξευγενισμός ενός υλικού με τεχνική αλλαγή του αρχικού του χρώματος. Με τον όρο “χρώμα” εννοούνται όλες οι έγχρωμες ενώσεις που μπορούν να βάψουν ένα υπόστρωμα (ίνα, δέρμα, χαρτί, μέταλλο κ.λ.π.). Ανάλογα με τον τρόπο συγκράτησης στο υπόστρωμα, διακρίνονται σε χρώματα που προσροφούνται ή αντιδρούν με το υπόστρωμα από το διάλυμα ή αιώρημα τους, και σε πιγμέντα που είναι έγχρωμα λεπτά αδιάλυτα σωματίδια, τα οποία είτε σε μορφή αιωρήματος επιστρώνονται παρουσία υλών επικαλύψεως, είτε προστίθενται στη μάζα (τήγμα) του υλικού, προσδίδοντας το χρώμα τους. Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικά ζωικά ή φυτικά, που είναι οργανικές ενώσεις, σε ορυκτά, που είναι ανόργανες και σε συνθετικά που είναι κυρίως οργανικές ή πιο σπάνια οργανομεταλλικές ενώσεις (3) (4) (5) (6) .

Στην ελληνική βιβλιογραφία, δε γίνεται διάκριση ανάμεσα στους όρους colour (το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, η αίσθηση του χρώματος) και dye (το χρώμα ως υλικό, χρώμα βαφής). Στο εξής θα χρησιμοποιείται ο όρος χρώμα για το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, ενώ για το υλικό βαφής θα χρησιμοποιείται ο ίδιος όρος ως καθιερωμένος και κατανοητός ευρύτερα, καθώς και ο όρος χρωστική (colorant) (1).

### Κατάταξη των Χρωμάτων

Τα χρώματα κατατάσσονται ανάλογα με (1) (4) (7) :

- a) Τη χημική τους δομή (αζωενώσεις, νίτρο- και νιτροδοενώσεις, πολυμεθινικές, αζα, αννουλενο- τριαρυλο-καρβονικές, καρβονυλικές ενώσεις κ.α.)
- b) 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).
- c) Τη φύση της ίνας, για την οποία είναι κατάλληλα (χρώματα για μαλλί, βαμβάκι, μετάξι, πολυεστέρα, οξική κυτταρίνη, νάilon κ.α.).

Οι χρωστικές που βάφουν με κάποιον συγκεκριμένο τρόπο βαφής ίσως να βάφουν περισσότερα από ένα είδη ίνας.

Όλα τα χρώματα περιλαμβάνονται σε ένα πολύτομο ευρετήριο το οποίο ονομάζεται «Colour Index» (8) όπου ταξινομούνται ως προς :

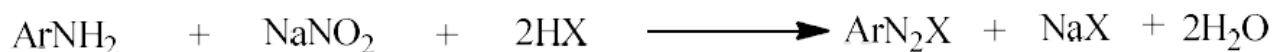
- Τον τρόπο βαφής σε όξινα, βασικά, διασποράς, απευθείας βάφοντα, αντίδρασης κ.α. και την χροιά τους σε κίτρινο, μπλε, κόκκινο κ.α. και δίνονται έτσι πληροφορίες για τις βαφικές ιδιότητες και τις αντοχές του χρώματος
- Τον χημικό τους τύπο, όταν είναι γνωστός, με πληροφορίες για την σύνθεση, τις χημικές ιδιότητες κ.α.
- Τις περισσότερες εμπορικές τους ονομασίες

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μόνο χρωστικές αντίδρασης.

### Σύνθεση των Χρωμάτων

Τα χρώματα αντίδρασης είναι αζωχρώματα τα οποία παράγονται εμπορικά με αντιδράσεις διαζώτωσης (9) (10) (11)

Η αντίδραση διαζώτωσης είναι 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, HSO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> κ.α.

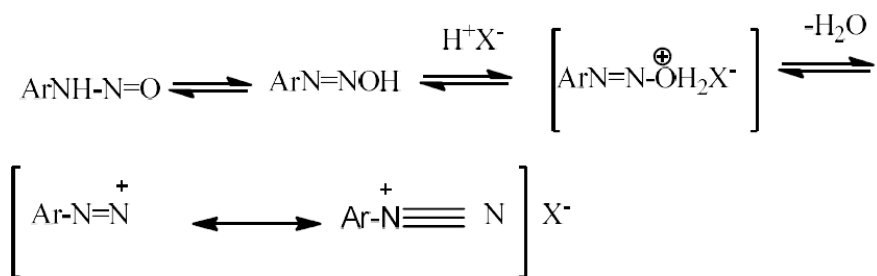
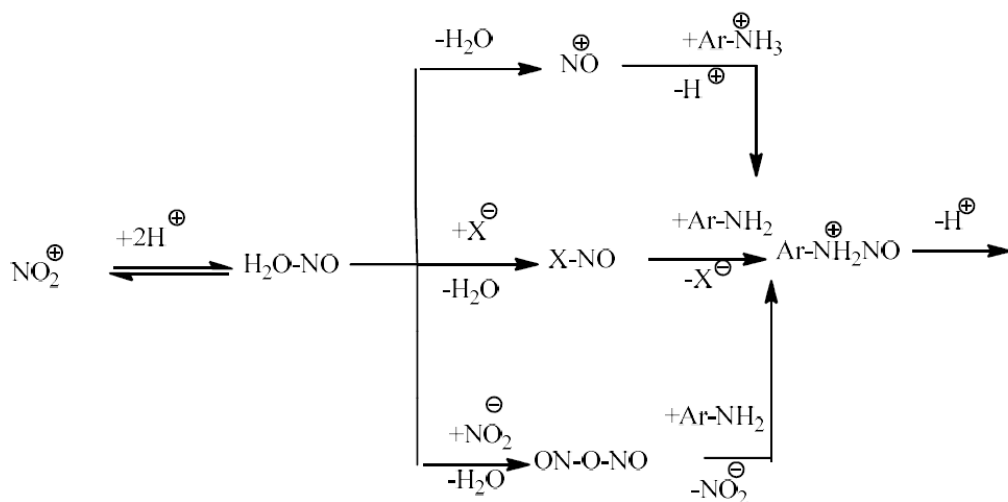
Το οξύ πρέπει να είναι σε περίσσεια και συνήθως η μοριακή αναλογία είναι 2.5:1 σε σχέση με την αμίνη. Το ένα ισοδύναμο οξέος καταναλώνεται για το σχηματισμό άλατος της αμίνης και κατόπιν διαζωνιακού άλατος, ένα δεύτερο για αντίδραση με το νιτρώδες νάτριο για το σχηματισμό του νιτρώδους οξέους και το 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  $\text{RR}'\text{N-NO}$ . Οι N-νιτρωδαμίνες δευτεροταγών αμινών είναι σταθερές, έχουν κίτρινο χρώμα και επειδή είναι αδιάλυτες στο νερό, συγκεντρώνονται στο πυθμένα του δοχείου αντίδρασης.

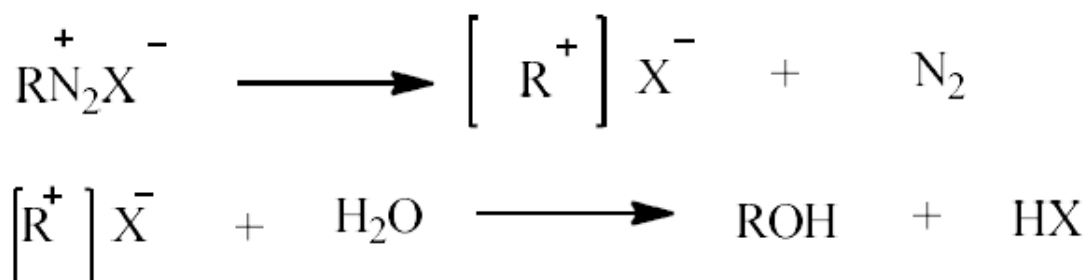
Ο μηχανισμός της αντίδρασης διαζώτωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



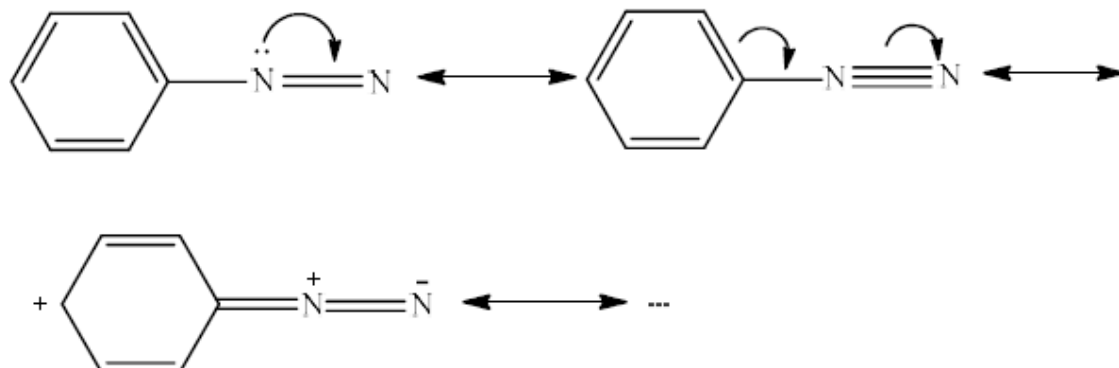
Το μέσο νιτρώδωσης διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες:

1. 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  $\text{NO}^+$ .
2. 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  $\text{NOCl}$ .
3. Σε πολύ ασθενώς όξινες συνθήκες σχηματίζεται το τριοξείδιο του αζώτου  $\text{ON}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$  (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:



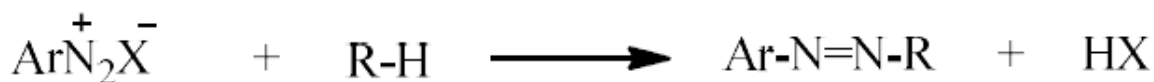
Η μεγαλύτερη σταθερότητα των διαζωνιακών αλάτων των αρωματικών αμιμών σε σχέση με αυτήν των αλειφατικών (διασπώνται αμέσως) οφείλεται στη δυνατότητα δομών συντονισμού με μετατόπιση του θετικού φορτίου στο π-ηλεκτρονικό σύστημα του αρωματικού πυρήνα:





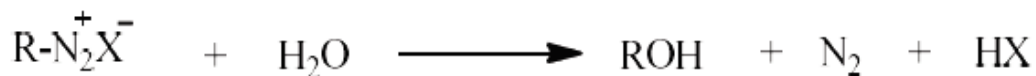
Έπειτα από την αντίδραση διαζώτωσης θα πρέπει να ακολουθήσει η αντίδραση αζωσύζευξης με την οποία θα δημιουργηθεί η χρωμοφόρα ομάδα του χρώματος. (9) (11) (12) (13) (10)

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 αζωομάδα. 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

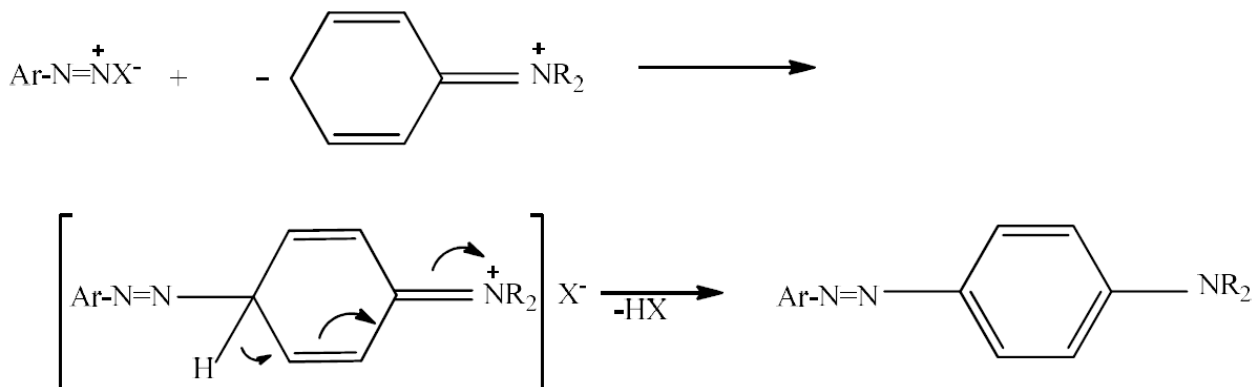
αποτέλεσμα το σχηματισμό παραπροϊόντων. Η απαλλαγή από το νιτρώδες οξύ γίνεται με προσθήκη ουρίας ή σουλφαμικού οξέος:



Ουρία :  $\text{Z} = \text{H}_2\text{N-CO}$

Σουλφαμικό οξύ :  $\text{Z} = \text{HO}_3\text{S}$

Η αντίδραση της σύζευξης γίνεται με τον 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.

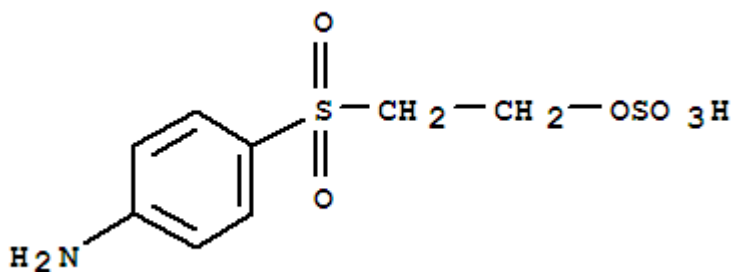
Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας σύζευξης, συγχρόνως όμως προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας διάσπασης του διαζωνιακού άλατος. Έτσι γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί τη σύζευξη.

## Χρώματα αντίδρασης

Τα χρώματα αντίδρασης έγιναν εμπορικά διαθέσιμα στα μέσα της δεκαετίας του '50 και από τότε έχουν αναπτυχθεί μια πληθώρα χρωμοφόρων και δραστικών ομάδων. Η σύνθεσή τους αποτελεί σημαντικό επίτευγμα στον τομέα των συνθετικών χρωμάτων. Χρησιμοποιούνται εκτενώς στην βιομηχανία λόγω της εύκολης εφαρμογής τους και των εξαιρετικών αντοχών σε υγρές κατεργασίες. Ταυτόχρονα έχουν ένα μεγάλο εύρος αποχρώσεων και φωτεινότητας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βαφή βαμβακερών και μάλλινων ινών καθώς και συναφών τους. (1)

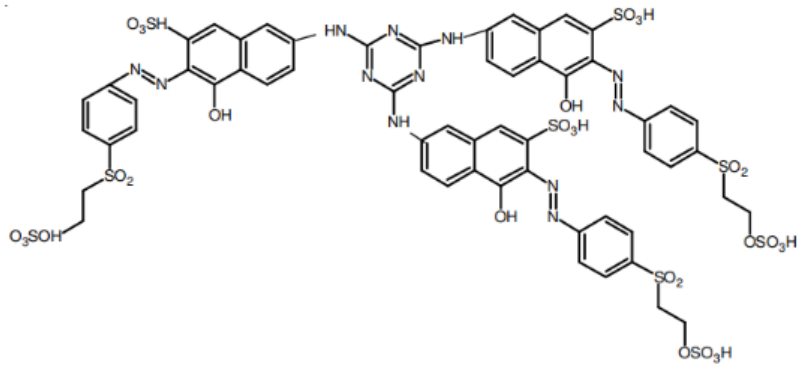
Τα χρώματα αντίδρασης δρουν με έναν ιδιαίτερο μηχανισμό. Αρχικά προσροφώνται στο ύφασμα από το λουτρό βαφής και στην συνέχεια αντιδρούν. Η διεργασία γίνεται συνήθως υπό αλκαλικό περιβάλλον. Σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό με το υπόστρωμα και έτσι συγκρατούνται πολύ αποτελεσματικά.

Για την σύνθεση χρωστικών αντίδρασης υπάρχουν διάφορα αντιδραστήρια αζωσύζευξης τα οποία έχουν στο μόριό τους την δραστική ομάδα. Για παράδειγμα οι βινυλοσουλφονικοί εστέρες της ανιλίνης (εμπορική ονομασία) όπως αυτός στο παρακάτω σχήμα :



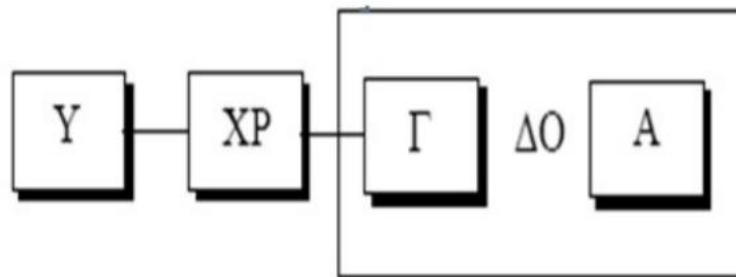
Εικόνα 2 Aminobenzenesulfonylethylsulfuric acid

Αυτά τα αντιδραστήρια σύζευξης προσθέτουν στο μόριο της χρωστικής μια ομάδα αντίδρασης και μπορούμε να πάρουμε ένα χρωστικό όπως π.χ. :



Με βάση την χημική τους δομή κατατάσσονται ως προς την χρωμοφόρο ομάδα οι χρωστικές κατατάσσονται σε διάφορες τάξεις όπως τα αζωχρώματα, ανθρακινονικά χρώματα, δι-, τρι- αρυλομεθανικά κ.α.

Συνήθως η δομή τους μοιάζει με αυτήν του παρακάτω σχήματος :



$\Delta O$ =Δραστική ομάδα

$Y$ =Υδατοδιαλυτή ομάδα

$\Gamma$ =ομάδα γέφυρα

$Xp$ =Χρωμοφόρα ομάδα

$A$ =Αποχωρούσα ομάδα

Εικόνα 3. Δομή χρωμάτων

Τα πλεονεκτήματα βαφής με χρώματα αντίδρασης είναι :

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.

Παρ' όλα αυτά έχουν και κάποια μειονεκτήματα:

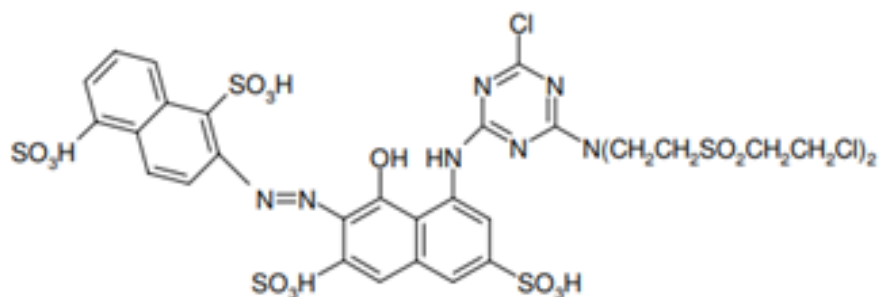
1. Τα χρώματα αντίδρασης έχουν την τάση να υδρολύονται
2. Απαιτείται μεγάλη ποσότητα άλατος στη βαφή των κυτταρινικών ινών, που ανέρχεται από 50 έως 100 γραμμ./ανά λίτρο του λουτρού βαφής.
3. Ο περιορισμένος χρόνος ζωής που έχουν τα υδατικά διαλύματά τους με αλκάλια. (14)

### *Πολυδραστικά χρώματα αντίδρασης*

Οι χρωστικές αντίδρασης, αν και έχουν πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις χρωστικές που συγκρατούνται με άλλους μηχανισμούς πάνω στην ίνα, ίσως να μην είναι αρκετά ισχυρές για ορισμένες εφαρμογές. Έτσι αναπτύχθηκαν και οι πολυδραστικές χρωστικές αντίδρασης. Σήμερα ένα μεγάλο ποσοστό των χρωστικών αντίδρασης που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία είναι διδραστικές ώστε να έχουν καλύτερη σύνδεση με την ίνα.

Με βάση την θεωρία είναι δυνατόν μια χρωστική να έχει παραπάνω από μία αντιδρώσα ομάδα και παραπάνω από έναν τύπο αντιδρώσας ομάδας. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε χρωστικές με διαφορετικές ιδιότητες (όπως διαλυτότητα, λιγότερη μετανάστευση και καλύτερες αντοχές). Οι χρωστικές αυτές ονομάζονται δι-/τρι-/πολυδραστικές και συνήθως περιέχουν στο μόριό τους παραπάνω από έναν τύπο αντιδρώσας ομάδας. Για παράδειγμα μπορεί να έχουν στο ίδιο μόριο μονοχλωροτριαζίνες και βινυλοσουλφόνες/αλογονοαλκυλοσουλφόνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η χρωστική

Remazol Red SBB (Reactive Red 181) που ήταν η πρώτη τέτοιου είδους χρωστική που έγινε διαθέσιμη στο εμπόριο. (15) (16)



Εικόνα 4 Reactive Red 181

Η βαφική ικανότητα της χρωστικής όμως δεν εξαρτάται μόνο από τις πόσες ομάδες αντίδρασης υπάρχουν στο μόριο. Λόγω της αυξημένης μοριακής μάζας η χρωστικές αυτές δεν μεταφέρονται αποδοτικά στο εσωτερικό της ίνας/υφάσματος. Έτσι είναι ιδανικές για εφαρμογές όπου θέλουμε λεπτό στρώμα βαφής με χαμηλή μετανάστευση χρωστικής και ισχυρό δεσμό με το υπόστρωμα, όπως στην περίπτωση της ψηφιακής εκτύπωσης.

Παρακάτω ακολουθεί μια αναλυτική παρουσίαση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των πολυδραστικών χρωμάτων και τα πλεονεκτήματα που έχουν

Χαρακτηριστικά	Πλεονεκτήματα
Μεγάλη συγκέντρωση χρωμοφόρων	Έντονες αποχρώσεις με μικρή ποσότητα χρώματος
Μεσαία προς υψηλή συγγένεια με την ίνα	Εξαιρετικές αντοχές στην πλύση
Πολύ υψηλό ποσοστό στερέωσης (fixation) >80%	Καλή διάχυση στην ίνα
Σταθερότητα δεσμών με την ίνα	Καλή αναπαραγωγιμότητα
Υψηλή βαφική ικανότητα	Καλές αντοχές σε ακτινοβολίες

### Θεωρία της βαφής

Βαφή ονομάζεται ο εξευγενισμός κάποιου υλικού με τεχνητή αλλαγή του αρχικού του χρώματος. Η τεχνική της βαφής επιλέγεται ανάλογα με το είδος του υποστρώματος, αλλά και τις απαιτούμενες αντοχές του βαμμένου υλικού. Η εμφάνιση και ανάπτυξη νέων υποστρωμάτων οδηγεί σε νέα χρώματα και μεθόδους βαφής και επηρεάζει σημαντικά τη βαφική τεχνική. (1)

Η κατανομή του χρώματος ανάμεσα στο υπόστρωμα (ίνα) και το λουτρό βαφής περιγράφεται με τη θερμοδυναμική της βαφής (ρόφηση και εκρόφηση στην κατάσταση ισορροπίας) και την κινητική της βαφής (διάχυση του χρώματος και αντιδράσεις).

Τα τρία βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη με τα οποία κάνουμε εκτιμήσεις για το μέτρο συγκράτησης του χρώματος στις ίνες είναι:

1. Η κανονική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G^{\circ}$ , η οποία περιγράφει τη συγγένεια μεταξύ χρώματος και υποστρώματος.
2. Η κανονική μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H^{\circ}$  και
3. Η κανονική μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S^{\circ}$ .

Η κινητική της βαφής περιλαμβάνει τρία στάδια:

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

Το πιο σημαντικό σταδιο που καθορίζει την ταχύτητα βαφής είναι η διάχυση των μορίων των χρωμάτων από το λουτρό στην επιφάνεια και ύστερα στο εσωτερικό των ινών. Η ταχύτητα διάχυσης των χρωμάτων μπορεί να επηρεαστεί απο το χρώμα, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία της βαφής και το υπόστρωμα.



## Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βαφής

Τα χρώματα 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 (17). Υπολογίζεται ότι πάνω από 10.000 τόνοι χρωμάτων παράγονται το χρόνο (18).

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. (19)

## Υπερδιήθηση – Κατεργασία των χρωστικών

Η υπερδιήθηση ανήκει στις διεργασίες μεμβρανών και χρησιμοποιείται για τον εύκολο καθαρισμό προϊόντων χημικών αντιδράσεων από παραπροϊόντα και μάζα που δεν αντέδρασε.

### Μεμβράνες

Μια μεμβράνη αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση ορισμένων συστατικών της τροφοδοσίας, ενώ κατακρατεί άλλα συστατικά της (20). Συνήθως κατασκευάζονται από πολυμερή αλλά υπάρχουν και μεμβράνες από μεταλλικά και κεραμικά υλικά (21). 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 (22).

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 Ωσμωση (Reverse Osmosis-RO). Ενδεικτικές τιμές για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κάθε διεργασίας μεμβρανών παρουσιάζονται στον Πίνακα :

Διεργασία Μεβρανών	Διαστάσεις σωματιδίων που απομακρύνονται μm	Πίεση Λειτουργίας KPa	Ροή διηθήματος L/m <sup>2</sup> 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

Διάφορα υλικά χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μεμβρανών. 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,  $dp \leq 2 \text{ nm}$ ) ή πορώδεις μεμβράνες (λ.χ. έως και  $dp=200 \text{ μm}$ ) (23). Κατά τη χρησιμοποίηση φυσικών μεθόδων η μεμβράνη παράγεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς. Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών υψηλής απόδοσης για διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης.

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. (23)

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.

Στη σωληνοειδή διάταξη η κάθε μεμβράνη κατασκευάζεται στο εξωτερικό ενός σωλήνα, ο οποίος αποτελεί τη μηχανική στήριξη της μεμβράνης.

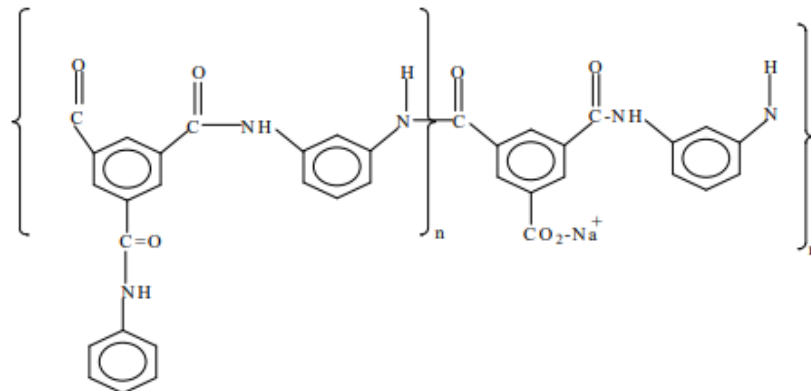
Οι διατάξεις με κοίλες ίνες αποτελούνται από ένα τεμάχιο με εκατοντάδες κοίλες ίνες. Αυτές οι ίνες είναι τοποθετημένες μέσα σε ένα αγωγό. Το τροφοδοτούμενο ρεύμα και το διήθημα μπορούν να ρέουν είτε στο εσωτερικό είτε στο εξωτερικό των ινών, ανάλογα με το εάν η διήθηση πραγματοποιείται από το εσωτερικό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

## Είδη και χαρακτηριστικά μεμβρανών

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.

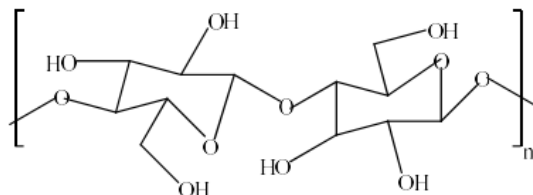
Παραδείγματα μεμβρανών :

1. 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 (24) (25). Η δομή του διασταυρωμένου αρωματικού πολυαμιδίου φαίνεται παρακάτω:



Στην παρούσα εργασία η μεμβράνη AFC40 που χρησιμοποιήσαμε είναι κατασκευασμένη από πολυαμίδιο

2. 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.



3. Πολυσουλφόνες & Πολυαιθεροσουλφόνες : 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 πολυαιθεροσουλφόνες έχουν παρόμοιες αντοχές αλλά είναι πιο αποδοτικές όταν έρχονται σε επαφή με υγρά διεργασιών. (24)
4. Μεμβράνες Πολυπροπυλενίου : Βρίσκονται σε μορφή κοίλων ινών. Είναι υδρόφοβες, σχετικά αδρανείς και μπορούν να αντέξουν σε ήπια υψηλές θερμοκρασίες.
5. Αναγεννημένη κυτταρίνη : Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη δέσμησης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70% βουτανόλη και 70% αιθανόλη και μπορούν να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι  $75^{\circ}C$  (24) (26)

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  $dp \leq 2nm$ , τότε η μεμβράνη χαρακτηρίζεται συνήθως ως μη πορώδης. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι η μεμβράνη παρουσιάζει μόνο μικροπόρους ή πόρους μοριακής τάξεως

Οι πορώδεις αντίθετα μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους πόρους, τους οποίους, ανάλογα με την περίπτωση, χαρακτηρίζονται ως μεσο- ή μακροπόρους. 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).

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 ηλεκτροδιαπίδωση.

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 αναμειξιμων 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.

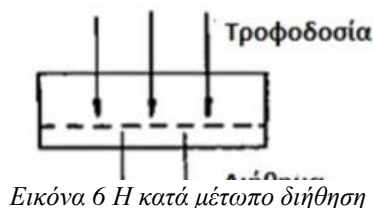
### Διαχωρισμός με μεμβράνες

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 κολλοειδών 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.

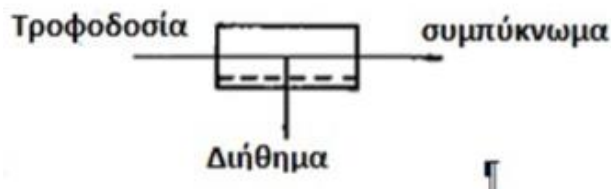
Ανάλογα με την κατεύθυνση που έχει η ροή μέσα στη μεμβράνη, η διήθηση μπορεί να γίνεται είτε κατά μέτωπο (Dead end mode) είτε εφαπτομενικά (Cross flow mode). Στην κατά μέτωπο διήθηση (Σχ.1.7), συνήθως δεν υπάρχει απόρρευμα, δεδομένου ότι όλο το υγρό διέρχεται από τη μεμβράνη με αποτέλεσμα να

δημιουργούνται επικαθήσεις, οι οποίες με το πέρασμα του χρόνου μειώνουν τη ροή του διηθήματος (27) (28).

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 (27) (28). 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.



Εικόνα 6 Η κατά μέτωπο διήθηση



Εικόνα 5 Η εφαπτομενική διήθηση

Για την περιγραφή και την εκτίμηση μιας διεργασίας διαχωρισμού με μεμβράνες χρησιμοποιούνται οι παρακάτω όροι (29) (30):

- Το διήθημα (permeate): είναι το κλάσμα της τροφοδοσίας που διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη.
- Το συμπύκνωμα (concentrate): είναι το κλάσμα της τροφοδοσίας που δεν περνά μέσα από την μεμβράνη.
- Η ανηγμένη ροή διηθήματος (permeate flux): είναι 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 :

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$$

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

A : η επιφάνεια της μεμβράνης ( $m^2$ )

$dV/dt$  : ο όγκος διηθήματος που διέρχεται από την μεμβράνη ανά μονάδα χρόνου ( $m^3/\text{sec}$ )

- Ο συντελεστής 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 :

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

Όπου R : ο συντελεστής κατακράτησης/απόρριψης

$C_f$  : η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών στην τροφοδοσία ( $\text{kg/m}^3$ )

$C_p$  : η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών στο διήθημα ( $\text{kg/m}^3$ )

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

$$r_o, \% = \frac{Q_p}{Q_f} * 100$$

Όπου  $Q_f$  : 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.



## Ψηφιακή Εκτύπωση

Η ψηφιακή εκτύπωση αποτελεί μια από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνολογίες. Απαιτεί λιγότερα απόβλητα και μικρότερες ποσότητες ενέργειας. Επίσης λόγω της απευθείας απόθεσης του χρώματος στο ύφασμα στις απαραίτητες ποσότητες το απόβλητο χρωστικό περιορίζεται σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες οι οποίες απομακρύνονται από το ύφασμα μετά από την σταθεροποίηση του χρωστικού και κατά την πρώτη πλύση στο σημείο της παραγωγής.

Οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές της ψηφιακής εκτύπωσης ήταν σε χαλιά, λόγω της πολυπλοκότητας των σχημάτων. Άρχισε την δεκαετία του 70' και από τότε υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη. Σήμερα εκτυπώνονται διάφορα είδη ρουχισμού καθώς και είδη οικιακής χρήσης (σεντόνια, κουρτίνες κλπ.) καθώς και διαφημιστικά είδη. (31)

Οι περισσότεροι κατασκευαστές μηχανημάτων για ψηφιακή εκτύπωση κατευθύνονται στην απευθείας εκτύπωση όλων των τύπων, υφαντών και πλεκτών. Στην απευθείας εκτύπωση στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται προκατεργασία των υφασμάτων, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση των χρωμάτων, ενώ στην εκτύπωση με χρώματα θερμομεταφοράς (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 ταχύτερης εξέλιξης χρόνο με το χρόνο. Το κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι μικρό, αφού η κατανάλωση της ενέργειας είναι ελάχιστη, δεν απαιτείται πολυάριθμο προσωπικό, ούτε μεγάλες κτιριακές εγκαταστάσεις και επιπλέον η μέθοδος είναι φιλική απέναντι στο περιβάλλον, αφού δεν δημιουργεί ή ελαχιστοποιεί τα απόβλητα. Έτσι το ενδιαφέρον για ψηφιακή εκτύπωση στον τομέα του υφάσματος γίνεται μεγαλύτερο (32). Τέλος το κόστος της ψηφιακής εκτύπωσης δεν εξαρτάται τόσο πολύ από τον συνολικό όγκο του υφάσματος που θέλουμε να εκτυπωθεί, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της εκτύπωσης με κυλίνδρους καθώς δεν χρειάζεται να κατασκευαστούν κύλινδροι για την εκτύπωση των σχεδίων.

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 inkjet 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) και η εκτύπωση ροής κατα απαίτηση (Drop on Demand DOD). Και στις δυο τεχνικές χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ακροφυσίων, διαμέτρου 10 έως 100μm, επιτρέποντας μια ανάλυση τουλάχιστον 720 dpi. Και οι δυο τεχνικές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω. (33)

### Εκτύπωση συνεχούς ροής (CIJ: Continuous Ink Jet)

Στη μέθοδο συνεχούς ροής (34), οι σταγόνες παράγονται συνεχώς με μια συνεχόμενη ροή υπό πίεση μέσω τουλάχιστον ενός στομίου ή ακροφυσίου. Η ροή είναι διαταρασσύμενη, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταγονίδια σε συγκεκριμένη απόσταση από το στόμιο. Στο σημείο θραύσης, τα σταγονίδια φορτίζονται σε συμφωνία με τα σήματα των ψηφιακών δεδομένων και περνούν μέσω ενός ηλεκτροστατικού πεδίου που προσαρμόζει την τροχιά κάθε σταγονιδίου με σκοπό να το κατευθύνει σε ένα αυλάκι για ανακυκλοφόρηση ή σε μια ειδική θέση στο καταγραφικό μέσο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η ακρίβεια καθώς γίνεται μια συνεχόμενη διεργασία, παρουσιάζει μεγάλες ταχύτητες που φτάνουν έως και 1000000 κύκλους το δευτερόλεπτο. Ωστόσο υπάρχουν και μειονεκτήματα, με κυριότερα το υψηλό κόστος του συστήματος και την πολυπλοκότητα. Επίσης, η απόφραξη των ακροφυσίων είναι ένα συχνό φαινόμενο επειδή είναι μικρότερης διαμέτρου και επομένως μπλοκάρουν ευκολότερα.

## Μελάνες ψηφιακής εκτύπωσης

Οι μελάνες ταξινομούνται σε διάφορες μορφές ανάλογα με τα πρόσθετα που περιέχουν και τη μορφή με την οποία χρησιμοποιούνται.

Παραδείγματα μελανών είναι:

1. Οι μελάνες σχεδίου ή εκτύπωσης: περιέχουν λεπτά διαμερισμένο έγχρωμο ανόργανο ή οργανικό χρώμα επίστρωσης σε νερό και συνδετικό υλικό και είναι αδιαφανείς.
2. Οι μελάνες γραφής οι οποίες περιέχουν υδατοδιαλυτά χρώματα και είναι διαφανείς.

**Πίνακας 1:** Κατηγορίες και εφαρμογές υδατογενών μελανών.

<b>Υδατογενείς μελάνες</b>			
<b>Χρώματα</b>	<b>Υφασμα</b>	<b>Μετακατεργασία</b>	<b>Εφαρμογές</b>
Όξινα	Μετάξι, ναυλον, μαλλί	Άτμισμα / Πλύσιμο	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα
Διασποράς	Πολυεστέρας, οξική κυτταρίνη, ναυλον, πολυακρυλικό	Θερμοφιξάρισμα / θερμομεταφορά	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα, σημαίες, πανό, τέντες
Αντίδρασης	Βαμβάκι, μετάξι, βισκόζη, ναυλον, μαλλί	Άτμισμα / Πλύσιμο	Υφάσματα διακόσμησης, ρούχα

### *Σύσταση των μελανών*

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. (35) (36) (37)

### *Ιδιότητες μελανών*

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. Οι βασικές ιδιότητες των μελανών είναι : η επιφανειακή τάση, το pH, η αγωγιμότητα και το ιξώδες. (36) (37)

**Πίνακας 2:** Ιδιότητες μελανών και τα αποδεκτά τους όρια.

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

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

Οι παράμετροι του pH και της αγωγιμότητας αναμένεται να αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου λόγω της υδρόλυσης των σουλφοομάδων των χρωστικών καθώς και των αντιδρώσων ομάδων.

### Εκτύπωση με ροή κατά απαίτηση (DOD: Drop on Demand)

Στη μέθοδο ροής κατά απαίτηση (38) παράγονται μόνο οι σταγόνες που πρόκειται να τυπωθούν. Ένα σταγονίδιο απωθείται από το στόμιο κατευθείαν σε μια θέση στο καταγραφικό μέσο. Αυτό το σύστημα είναι περισσότερο συμβατό οικολογικά, καθώς όλη η ποσότητα του χρώματος πηγαίνει πάνω στο ύφασμα και έτσι δεν υπάρχουν απώλειες.

### Πλεονεκτήματα της ψηφιακής εκτύπωσης

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

- Δεν απαιτείται η χρήση των πλακών εκτύπωσης και συνεπώς η χρονοβόρα διαδικασία εργασία δημιουργίας και τοποθέτησης της πλάκας. Επομένως, η χρονοβόρα διαδικασία διαχωρισμού των χρωμάτων παύει να υφίσταται.

- Αφού επιτρέπεται η απευθείας εκτύπωση από λογισμικό σχεδίασης γραφικών (μέσω υπολογιστών) στον εκτυπωτή, δεν απαιτείται το παραδοσιακό τυπογραφικό δοκίμιο για διόρθωση. Επιπλέον, κάθε τροποποίηση που γίνεται στην εικόνα μπορεί να ενσωματωθεί στην τελική εκτύπωση εύκολα.
- Οι εκτυπωτές ψεκασμού είναι συνήθως πολύ φθηνότεροι σε σύγκριση με τις παραδοσιακές πρέσες εκτύπωσης.
- Επιτρέπει σε πολύ υψηλό βαθμό τη δυνατότητα αναπαραγωγής. Συνήθως, υπάρχει πολύ μικρή διαφοροποίηση της ποιότητας της εικόνας στις εκτυπώσεις από την αρχή έως το τέλος της εκτύπωσης.
- Καθώς οι σταγόνες ψεκασμού δημιουργούνται μόνο όταν είναι απαραίτητο (στην εκτύπωση κατά απαίτηση), υπάρχει πολύ χαμηλή απώλεια μελάνης που σχετίζεται με το ψεκασμό. Ακόμη και η συνεχής εκτύπωση με ψεκασμό έχει ελάχιστη απώλεια μελάνης, αφού οι σταγόνες που δε φτάνουν στο υπόστρωμα συλλέγονται, συμπληρώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.
- Επειδή η όλη διαδικασία της εκτύπωσης είναι σχετικά απλή, οι εκτυπωτές ψεκασμού δεν απαιτούν συνήθως παρακολούθηση, δεδομένου ότι στους περισσότερους τυποποιημένους εκτυπωτές ψεκασμού πλατιάς τυποποίησης έχει ενσωματωθεί επαρκής μηχανισμός διόρθωσης σφαλμάτων.

## Ψηφιακοί εκτυπωτές

Οι ψηφιακοί εκτυπωτές δουλεύουν ως επί το πλείστον με την τεχνική της ροής κατά απαίτηση. Η μελάνη ψεκάζεται στον αέρα και ύστερα μεταφέρεται απευθείας πάνω στο υπόστρωμα ή σε χαρτί μεταφοράς.

## Μοντέλα χρωμάτων στην ψηφιακή εκτύπωση

Τα δύο σημαντικότερα μοντέλα χρωμάτων με τα οποία επιτυγχάνεται η γκάμα χρωμάτων στην εκτύπωση είναι τα μοντέλα RYB και CMYK. Έχουν αναπτυχθεί ώστε να μπορούν να εκφραστούν οι διάφορες αποχρώσεις με μαθηματικές συναρτήσεις που μπορούν να διαχειριστούν ψηφιακά μέσα. Η εικόνα αναλύεται σε εικονοστοιχεία και έπειτα το χρώμα του κάθε εικονοστοιχείου κωδικοποιείται και εκτυπώνεται ξεχωριστά με βάση την αφαιρετική μίξη χρωμάτων. Πιο αναλυτικά :

- Το χρωματικό μοντέλο RYB είναι ακρωνύμιο των λέξεων Red, Yellow, Blue (κόκκινο, κίτρινο και μπλε). Ήταν από τα πρώτα χρωματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν για την μίξη χρωμάτων. Το μαύρο χρώμα αποτελεί μίξη των τριών βασικών. (39)
- Το χρωματικό μοντέλο CMYK είναι ακρωνύμιο των λέξεων Cyan, Magenta, Yellow, Key (κυανό, ματζέντα, κίτρινο και κλειδί). Με την λέξη κλειδί αναφερόμαστε στο μαύρο χρώμα κυρίως για ιστορικούς λόγους. (40)

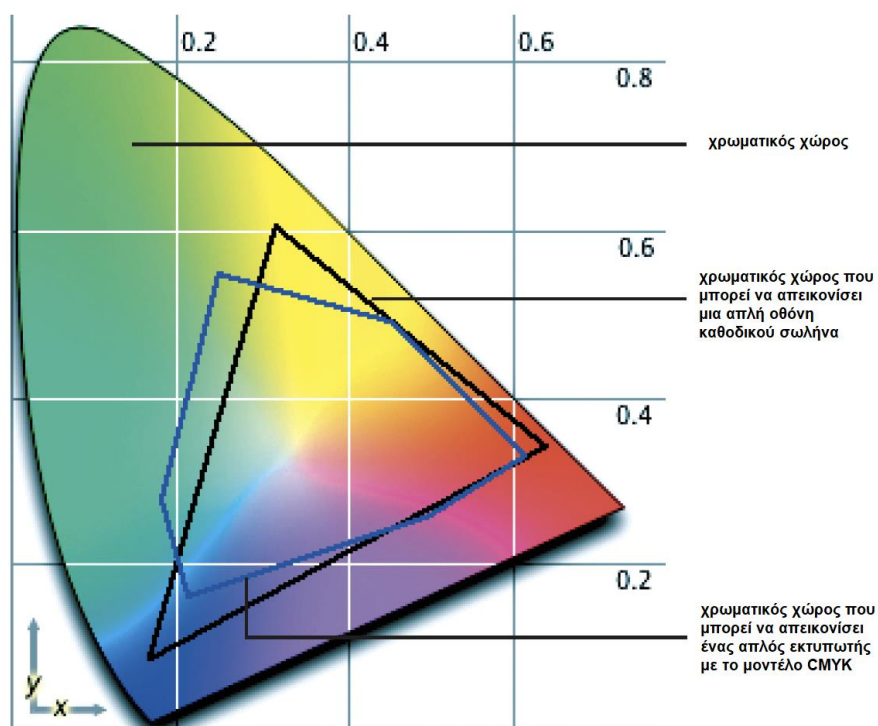
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν χρωστικά τα οποία καλύπτουν και τα δύο χρωματικά μοντέλα.

## Διαχείριση του χρώματος

Στην περίπτωση της ψηφιακής εκτύπωσης χρησιμοποιούνται υπολογιστές για τον σχεδιασμό του τυπώματος. Οι οθόνες των υπολογιστών πρέπει να είναι βαθμονομημένες για να επιτευχθεί σωστή πιστότητα. Ταυτόχρονα οι εκτυπωτές πρέπει να είναι και αυτοί βαθμονομημένοι. Για την πιστοποίηση των μεθόδων εκτύπωσης σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται τα standard που ορίζει το ISO 12647 (41) τα οποία είναι συνολικά 7 ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση.

Σε περίπτωση που χρειαστεί η εκτύπωση συγκεκριμένης απόχρωσης χρώματος με βάση κάποιο υπάρχον δείγμα, αυτό επιτυγχάνεται με ένα φωτόμετρο ή ένα χρωματόμετρο. Παρ' όλα αυτά η γκάμα των αποχρώσεων που μπορούν να επιτευχθούν εξαρτάται πάντα από το προφίλ του εκτυπωτή και των χρωστικών.

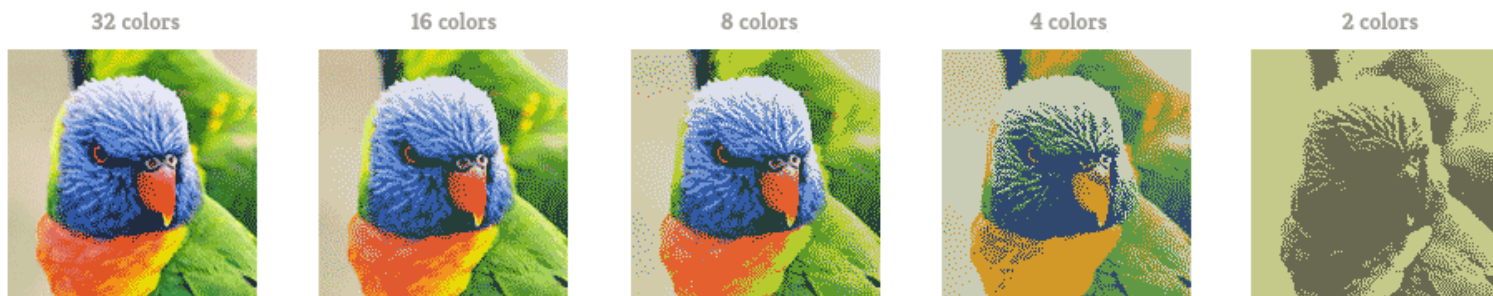
Στην παρούσα εργασία δεν θα γίνει βαθμονόμηση εκτυπωτή καθώς η επίτευξη συγκεκριμένων αποχρώσεων δεν απαιτείται για την μελέτη των ιδιοτήτων των μελανών.



Εικόνα 7. Ο χρωματικός χώρος XY (42)



Για να επιτευχθεί ακόμη μεγαλύτερη γκάμα αποχρώσεων οι νέοι εκτυπωτές χρησιμοποιούν επιπλέον χρωστικές εκτός των μοντέλων CMYK & RYB (συνήθως 8 συνολικά χρωστικές). Αυτό επιτρέπει συνδιασμούς χρωστικών (dithering) που δεν θα ήταν δυνατοί υπό άλλες συνθήκες και μπορούμε έτσι να επιτύχουμε καλύτερη μετάβαση μεταξύ χρωμάτων, μεγαλύτερη γκάμα αποχρώσεων και πιο καλή ευκρίνεια του σχεδίου.



Εικόνα 8 Προσομοίωση εκτύπωσης με συνδιασμό χρωστικών (dithering)

Με σωστή βαθμονόμηση και τα κατάλληλα όργανα μπορούμε να έχουμε έλεγχο του χρώματος και πιστότητα από το στάδιο της μέτρησης (π.χ. με ένα βαθμονομημένο φωτόμετρο) μέχρι το στάδιο της εκτύπωσης (π.χ. με έναν βαθμονομημένο εκτυπωτή). Πρέπει βεβαίως να ληφθεί υπ' όψιν και η απόκλιση της απόχρωσης λόγω της φυσικής χροιάς του υφάσματος, ειδικά εάν είναι από φυσικές πρώτες ύλες, και τυχόν μικρές αποκλίσεις λόγω του τυχαίου σφάλματος που περιλαμβάνει οποιαδήποτε μέτρηση.

## Προσδιορισμός του χρώματος

### Ενόργανη μέτρηση του χρώματος

Η μέτρηση γίνεται με φασματοφωτόμετρα απορρόφησης και ανάκλασης.

### Φωτομετρία απορρόφησης

Η φωτομετρία απορρόφησης γίνεται σε διαλύματα χρωστικών και με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται ο βαθμός εξάντλησης του λουτρού βαφής.

Για την μέτρηση με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος Lambert-Beer, με βάση τον οποίον η συγκέντρωση της χρωστικής σε ένα άγνωστο διάλυμα υπολογίζεται ως εξής :

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon cd} \quad \text{ή} \quad \log \frac{I_0}{I} = \epsilon * c * d = A$$

Όπου A : απορρόφηση

I : η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας,

I<sub>0</sub> : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

d : το πάχος του διαλύματος σε cm,

ε : ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης σε L/ mol . cm για ορισμένο μήκος κύματος.

Με μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας το φωτόμετρο UV-Vis υπολογίζει την απορρόφηση σε διάφορα μήκη κύματος.

Η καμπύλη απορρόφησης ενός διαλύματος δείχνει την απορρόφηση ακτινοβολίας της χρωστικής σε όλο το φάσμα του ορατού και UVφωτός. Το μέγιστο της απορρόφησης είναι στο μήκος κύματος το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλύματος. Σημαντική λεπτομέρεια είναι ότι ο νόμος Lambert-Beer ισχύει μόνο για διαλύματα χρωστικών μικρών συγκεντρώσεων στα οποία δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της χρωστικής. Επίσης δεν ισχύει σε περιπτώσεις χρωστικών που σκεδάζουν το φως.

## Φωτομετρία ανάκλασης

Η φωτομετρία ανάκλασης γίνεται σε ήδη βαμμένα υποστρώματα και έχει εφαρμογή σε όλες τις βιομηχανίες χρωμάτων και πλαστικών. Με την φωτομετρία ανάκλασης μπορούμε να προσδιορίσουμε πλήρως και με μεγάλη ακρίβεια ένα υλικό το οποίο είναι έγχρωμο. Επίσης χρησιμεύει έμμεσα στον υπολογισμό των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χρωματισμό.

Στο βαμμένο δείγμα προσπίπτει ακτινοβολία και απορροφάται ή σκεδάζεται. Με βάση την ανάκλαση μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα χρωστικής στο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka – Munk :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = a * c$$

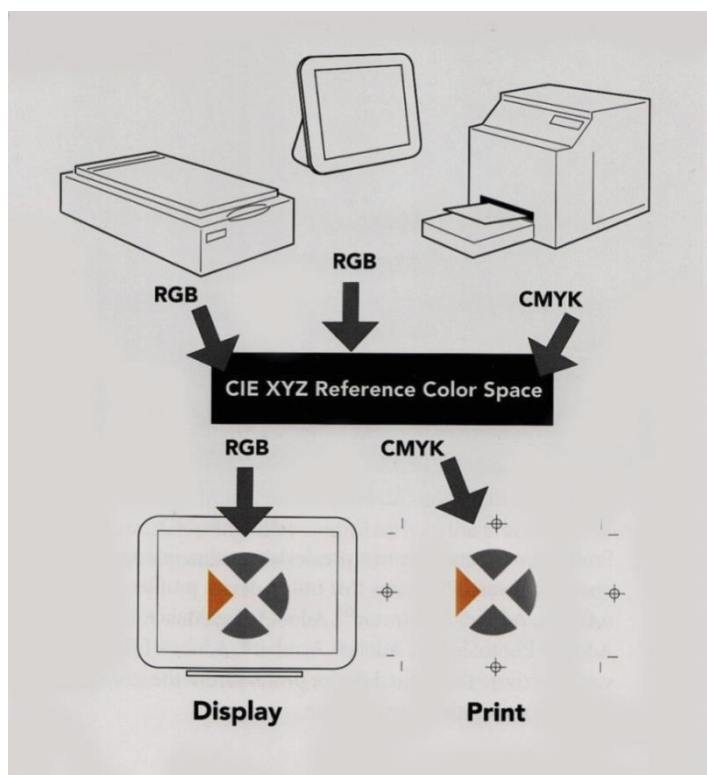
Όπου K ο συντελεστής απορρόφησης, S ο συντελεστής σκέδασης, R% η ανάκλαση, a η σταθερά του χρώματος και c η συγκέντρωση της χρωστικής (% κ.β.) στο υπόστρωμα.

Και πάλι για την εφαρμογή της εξίσωσης λαμβάνεται υπ' όψιν το μέγιστο της απορρόφησης χρώματος ανά χρωστική. Έτσι η ποσότητα K/S είναι ανάλογη με την συγκέντρωση χρώματος στο υπόστρωμα. Με χρήση δεδομένων από μετρήσεις πρότυπων βαμμένων υφασμάτων μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ποσότητες των χρωστικών σε ένα άγνωστο δείγμα.

Με χρήση εξελιγμένων υπολογιστικών συστημάτων μπορούμε να κάνουμε ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χρωμάτων με την φωτομετρία ανάκλασης. Αυτά τα συστήματα δουλεύουν με μεγάλες βάσεις δεδομένων φωτομετρικών στοιχείων μιας πληθώρας χρωστικών και μπορούν, χρησιμοποιώντας καμπύλες απορρόφησης, να υπολογίσουν ποιες χρωστικές και σε ποιες αναλογίες μας δίνουν μια συγκεκριμένη απόχρωση.

Το πιο συνηθισμένο σύστημα για την μέτρηση και απόδοση του χρώματος ψηφιακά είναι το σύστημα CIE XYZ καθώς και το παρόμοιο CIE L\*a\*b. Το σύστημα αυτό είναι παγκόσμιο και περιλαμβάνει όλον τον χρωματικό χώρο. Έτσι μπορεί να διαχειριστεί δεδομένα ανεξάρτητα από μοντέλα χρωμάτων που χρησιμοποιεί η συσκευή προβολής ή εκτύπωσης (το οποίο εξαρτάται από τους εκάστοτε κατασκευαστές των

συσκευών). Χρησιμοποιείται λοιπόν για την μεταφορά της πληροφορίας μεταξύ συσκευών και για την αποτελεσματική «μετάφραση» μεταξύ των χρωματικών μοντέλων. (43)



Εικόνα 9. Η διαδικασία μετάφρασης των δεδομένων RGB & CMYK χρησιμοποιώντας το CIE XYZ (42)

### Στοιχεία χαρακτηρισμού του χρώματος

Η εμφάνιση του χρώματος ενός διαλύματος ή ενός αντικειμένου απαιτεί την ύπαρξη :

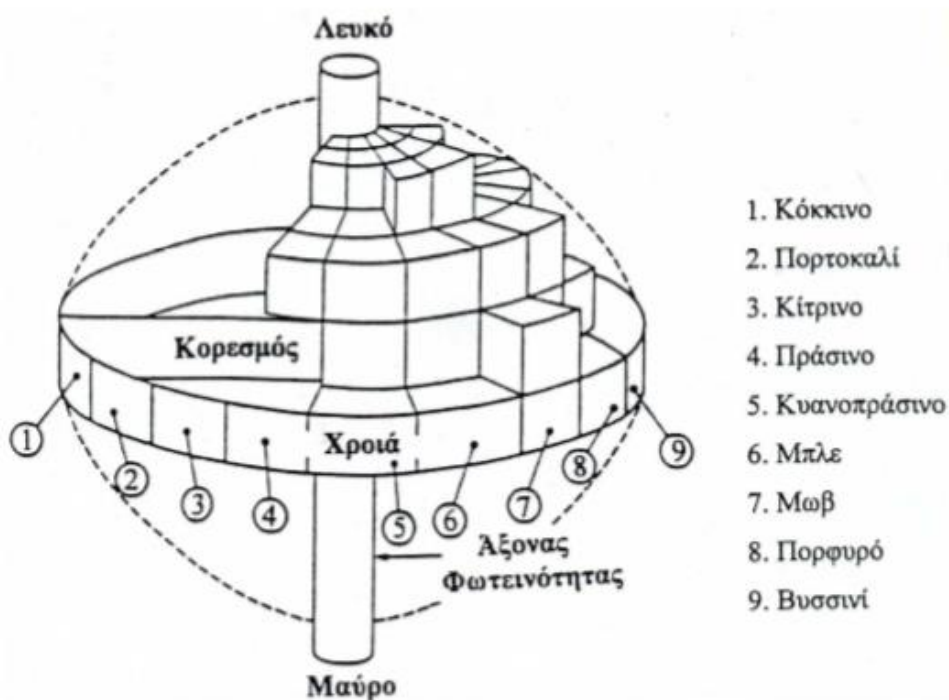
1. Φωτεινής πηγής
2. Του αντικειμένου
3. Του παρατηρητή, ο οποίος θα προσλάβει και θα επεξεργαστεί την ανακλώμενη ακτινοβολία (44)

Η υποκειμενική αίσθηση ενός χρώματος επιχειρήθηκε να εξηγηθεί με δύο θεωρίες, τη θεωρία του Young και τη θεωρία του Hering.

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 δε συμμετέχουν στην αντίληψη του χρώματος. Αντίθετα τα κωνία είναι ευαίσθητα στο πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα (7) (4).

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 (7).

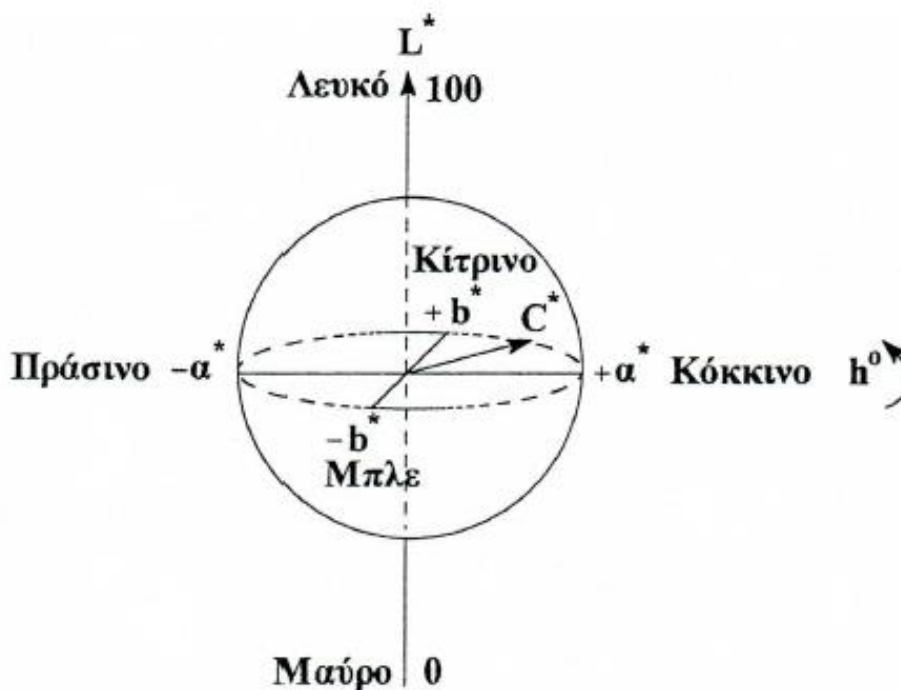


Εικόνα 10 Τρισδιάστατη παράσταση των χρωμάτων με βοήθεια τριών ιδιοτήτων (Χροιά, Φωτεινότητα και Κορεσμός)

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

1. Τη χροιά (hue), που αναφέρεται κοινώς σε ένα χρώμα π.χ. κίτρινο, κόκκινο κ.λ.π.
2. Τη φωτεινότητα (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
3. Τον κορεσμό (Chroma ή Saturation), που φανερώνει την προσέγγιση της έντασης (καθαρότητας, δύναμης) του χρώματος προς το αντίστοιχο χρώμα του φάσματος, π.χ. ανοιχτό ή ζωνηρό (έντονο) κόκκινο (45).

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. (46)



Εικόνα 11 Τρισδιάστατη παρουσίαση των χρωμάτων στο σύστημα CIELAB

Έτσι, όλα τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε ένα τρισδιάστατο χρωματικό χώρο, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 10) , όπου η χροιά  $h^\circ$  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.

## Σκοπός της παρούσας διατριβής

Η παρούσα διατριβή έχει ως σκοπό την παραγωγή μελανών τριδραστικών χρωστικών αντίδρασης υψηλής συγκέντρωσης για ψηφιακή εκτύπωση πάνω σε φυσικά και τεχνητά υφάσματα. Ανήκουν σε μια νέα κατηγορία μελανών εκτύπωσης που έχουν καλύτερη αντοχή στην πλύση και δίνουν πιο αποδοτική βαφή του υποστρώματος.

Αρχικά έγινε καθαρισμός χρωστικών αντίδρασης με χρήση υπερδιήθησης με μεμβράνη από πολυαμίδιο σε υδάτινο φορέα. Η ειδική συσκευή υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό 6 χρωστικών οι οποίες, έπειτα από ξήρανση, χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μελανών ψηφιακής εκτύπωσης.

Οι μελάνες είναι υδατικά διαλύματα των υπερδιηθημένων χρωστικών μαζί με κάποιον οργανικό διαλύτη. Πραγματικά παρασκευάσαμε μελάνες με υπερδιηθημένες αλλά και ακάθαρτες χρωστικές και οι μετρήσεις θα γίνουν και με τις δυο ομάδες χρωστικών. Η παρασκευή έγινε με απλή ανάμιξη της υγρής φάσης με το χρώμα και το διάλυμα αποθηκεύτηκε για 180 μέρες πριν την χρήση του.

Σε αυτήν την περίοδο προσδιορίστηκε η σταθερότητα των μελανών στον χρόνο με βάση τις τιμές pH και αγωγιμότητάς τους. Επίσης εκτιμήθηκε η απόδοση της υπερδιήθησης με βάση την μείωση στην συγκέντρωση ορισμένων αλάτων που είναι γνωστό ότι προκαλούν φραγή στα μηχανικά συστήματα των εκτυπωτών καθώς και με φασματοφωτομετρικές μεθόδους όσον αφορά την καθαρότητα της χρωστικής μέσα στην μελάνη και την αποδοτικότερη εκτύπωση.

Έπειτα εκτυπώθηκαν σχέδια πάνω σε τεχνητά και φυσικά υποστρώματα. Θα χρησιμοποιηθούν ειδικές μέθοδοι προκατεργασίας και μετακατεργασίας. Τέλος εκτιμήθηκε η απόδοση της εκτύπωσης καθώς και η αντοχή του εκτυπωμένου υφάσματος στην πλύση. Η εκτύπωση και οι δοκιμές έγιναν με παράλληλη σύγκριση των αποτελεσμάτων από εμπορικά διαθέσιμες μελάνες.



# Πειραματικό μέρος

## Υλικά – Αντιδραστήρια

Για το πειραματικό μέρος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά :

- Ισοπροπυλική αλκοόλη (Merck)
- Kahafix Yellow D3R (KYKE Hellas)
- Kahafix Deep Red DD (KYKE Hellas)
- Kahafix Deep Night SR (KYKE Hellas)
- Kahafix Black PGRX (KYKE Hellas)
- Kahafix Red HE3B (KYKE Hellas)
- Kahafix Turquoise VG 133% (KYKE Hellas)

## Συσκευές

- Περιστροφικός ομογενοποιητής, Turrax T18 Basic (IKA)



- Συσκευή υπερήχων Sonicator UP100H (Hielscher Ultrasonics)



- Πεχάμετρο, Microprocessor pH Meter pH535 multical (WTW)



- Αγωγιμόμετρο, Conductimeter Basic 30 (Crison)



- Αναλυτικός ζυγός APX-100 (Denver Instruments)



- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού UV 1800 (Shimadzu)



- Συσκευή υπερδιήθησης εργαστηριακής κλίμακας (Gama Filters, France)
- Ψηφιακός εκτυπωτής Canon IP7250

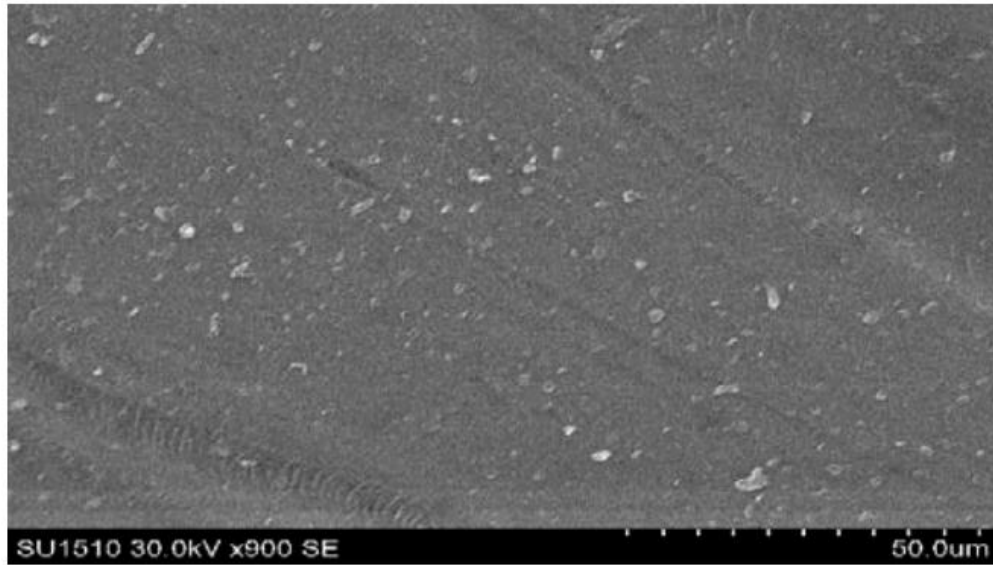


## Υπερδιήθηση Χρωστικών

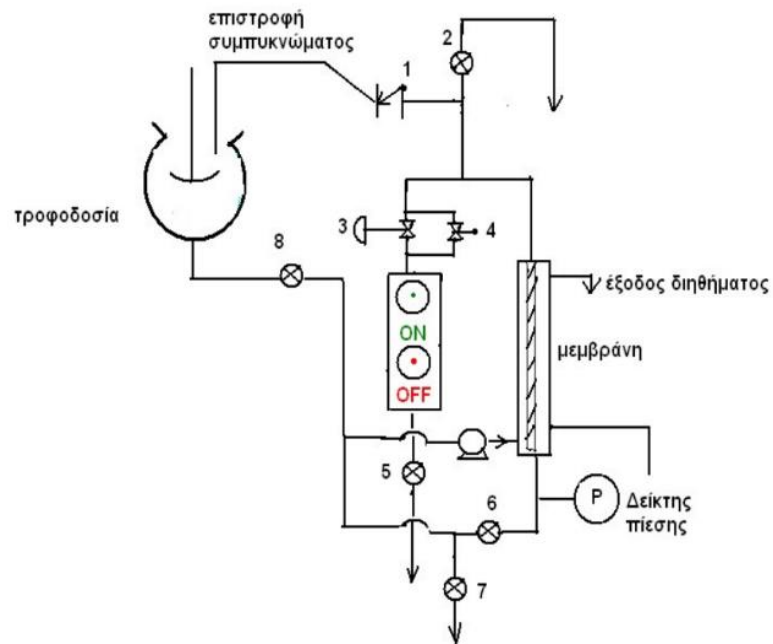
Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία αποτελούν σειρά εμπορικών διαθέσιμων προϊόντων και προστατεύονται από νόμους πνευματικής ιδιοκτησίας. Για αυτόν τον λόγο δεν είναι διαθέσιμες οι ακριβείς δομές τους και δεν αντιστοιχίζονται στο Colour Index. Είναι γνωστό ότι για την παρασκευή των μελανών πρέπει τα διαλύματα των χρωστικών να έχουν ορισμένες ιδιότητες (όπως φαίνεται στον **Πίνακας 2**). Για αυτό τον λόγο με μια αρχική μέτρηση αποφασίστηκε ότι οι χρωστικές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν στην εμπορική τους μορφή και πρέπει να εξευγενιστούν.

Για τον αποδοτικό καθαρισμό των διαλυμάτων πρέπει να γίνει διήθηση με ειδικές μεμβράνες. Με την τεχνική αυτή απομακρύνονται παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας των χρωστικών και μπορούμε να πετύχουμε μελάνες με χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας, λιγότερες διαλυμένες ουσίες και καθαρότερη χρωστική.

Στην υπερδιήθηση των χρωστικών χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη AFC-40 της εταιρίας PCI Membranes. Με βάση τα τεχνικά χαρακτηριστικά η μεμβράνη κατατάσσεται στις μεμβράνες νανοδιήθησης. Η μεμβράνη είναι σχεδιασμένη να μην αφήνει μεγάλα οργανικά μόρια να περάσουν ενώ τα μικρά ανόργανα διαλυμένα συστατικά μπορούν να περάσουν ευκολότερα. Συγκεκριμένα η AFC40 κατακρατεί το 97.3% χρωστικής Rhodamine B και μόνο 39.5% από ογκώδη ανόργανα άλατα όπως  $\text{CaCl}_2$  ή  $\text{MgSO}_4$ .



Εικόνα 13 SEM μεμβράνης AFC40 (47)



Εικόνα 12 Διάγραμμα λειτουργίας συσκευής υπερδιήθησης

Στην συγκεκριμένη εργασία η μέθοδος ήταν η εξής :

Αρχικά ζυγίστηκε για όλες τις χρωστικές ποσότητα ίση με 22,50 γραμμάρια χρωστικής και αραιώθηκε μέχρι τα 1,5 λίτρα με καθαρό απιονισμένο νερό. Προκύπτει ένα διάλυμα 15 g/l ή 1,5% w/v. Για την αποδοτική και ποσοτική διάλυση της χρωστικής χρησιμοποιήθηκαν αναδευτήρες και ταυτόχρονη θέρμανση μέχρι τους 30-35 βαθμούς κελσίου.

Τα χρώματα διηθούνται από το εξωτερικό της μεμβράνης προς το εσωτερικό με δημιουργία κενού στο εσωτερικό της μεμβράνης από μια αντλία.

Σημειώνεται επίσης ότι για την καλή διήθηση του χρώματος κάνουμε διήθηση με 2 όγκους, δηλαδή συνολικά θα προστεθούν 3 λίτρα απιονισμένο νερό (2 φορές όσο ο αρχικός όγκος) σε τακτά χρονικά διαστήματα και σε ποσότητες ίσες με τις ποσότητες του διηθήματος. Η πίεση κατά την διάρκεια της διήθησης κρατιέται στα 25-30 bar ανάλογα με την χρωστική. Η θερμοκρασία πρέπει να μένει κάτω από τους 50 βαθμούς κελσίου.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Κλείνουν οι βάνες 5 και 7
2. Το υδατικό διάλυμα θερμαίνεται (~45 °C) και τοποθετείται κατόπιν στη φιάλη τροφοδοσίας.
3. Τίθεται σε λειτουργία ο αναδευτήρας, για να κρατήσει ομοιογενές το διάλυμα.
4. Ανοίγει η βάνα 8 της τροφοδοσίας, έτσι ώστε να τρέξει η τροφοδοσία στους σωλήνες της διάταξης
5. Όταν εξέρχεται τροφοδοσία από την βάνα 2, συμπεραίνεται ότι η διάταξη έχει τροφοδοτηθεί και κλείνει η βάνα.
6. Κλείνει η βάνα 6, για να δημιουργηθεί πίεση
7. Η πειραματική διάταξη τίθεται σε λειτουργία
8. Με τη βάνα 3 ρυθμίζεται η πίεση στα 25-30 bar.

9. Η ροή ρυθμίζεται με την βάννα 1 (needle valve), έτσι ώστε να υπάρχει επαναροή (reflux) (~80%) της τροφοδοσίας Το υπόλοιπο 20% εξέρχεται της μεμβράνης.
10. 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 1
11. Μηδενίζεται τότε η πίεση από τη βάννα 3
12. Ανοίγουν οι βάννες 5 και 7 για τη συλλογή του συμπυκνώματος. Το συμπύκνωμα που υπάρχει και στα σωληνάκια της βάννας 2, συλλέγεται επίσης
13. Συλλέγεται τέλος και από την κάτω έξοδο της μεμβράνης το τελευταίο διήθημα
14. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε και ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής με άφθονο νερό και απορρυπαντικό.

Το συμπύκνωμα θερμαίνεται σε πυριαντήριο έως ότου ξερανθεί και λαμβάνεται το καθαρό χρώμα αντίδρασης, απαλλαγμένο από προσμίξεις.



Παρακάτω παρατίθενται οι μετρήσεις που πήραμε κατά την διάρκεια της διαδικασίας υπερδιήθησης:

Yellow D3R						
Πίεση : 22 bar						
Ροή διηθήματος ml/min:	50	47	48	43	42	42
Θερμοκρασία Celsius:	38	39	40	41	41	42
Χρόνος προσθήκης 500ml:	10	10	10	10	12	13

Deep Red DD						
Πίεση : 23 bar						
Ροή διηθήματος ml/min:	42	43	37	40	38	35
Θερμοκρασία Celsius:	50	45	47	46	47	48
Χρόνος προσθήκης 500ml:	13	13	15	11	13	15

Deep Night SR						
Πίεση : 22 bar						
Ροή διηθήματος ml/min:	35	37	37	38	37	35
Θερμοκρασία Celsius:	42	46	49	50	50	51
Χρόνος προσθήκης 500ml:	12	13	15	13	13	13

Turquoise VG 133%						
Πίεση : 25 bar						
Ροή αποβλήτου ml/min:	42	40	39	38	33	30
Θερμοκρασία Celsius:	45	47	49	49	50	50
Χρόνος προσθήκης 500ml:	11	15	14	15	17	18

Red HE3B						
Πίεση : 28 bar						
Ροή αποβλήτου ml/min:	26	25	25	24	22	21
Θερμοκρασία Celsius:	48	50	50	48	49	50
Χρόνος προσθήκης 500ml:	20	21	20	21	25	25

Black PGRX						
Πίεση : 30 bar						
Ροή αποβλήτου ml/min:	25	20	18	19	18	18
Θερμοκρασία Celsius:	46	47	48	48	49	48
Χρόνος προσθήκης 500ml:	20	25	26	26	27	25

Έπειτα από ξήρανση των χρωστικών είχαμε τα εξής αποτελέσματα:

Παραλάβαμε :	gram	Απόδοση:
Yellow D3R UF	16,12	71,6%
Deep Red DD UF	17,53	77,9%
Deep Night SR	14,50	64,4%
Turquoise VG 133%	15,00	66,7%
Red HE3B	17,20	76,4%
Black PGRX	17,86	79,4%

## Εκτίμηση αποτελεσμάτων υπερδιήθησης

Οι χρωστικές διηθήθηκαν με την σειρά που αναγράφονται παραπάνω. Παρατηρούμε από τις μετρήσεις ότι είναι εμφανής η φραγή των πόρων της μεμβράνης που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ροής και την αύξηση της πίεσης από την μια χρωστική στην επόμενη καθώς η μεμβράνη καθαρίζεται εντός της συσκευής και επαναχρησιμοποιείται.

Η μείωση της ροής επίσης συνδέεται με το μέγεθος της χρωστικής ουσίας συνολικά, αφού με βάση την θεωρία τα χρωστικά με κίτρινες αποχρώσεις έχουν μικρότερες χρωμοφόρες ομάδες απ' ότι τα χρωστικά με μπλε και μαύρη απόχρωση.

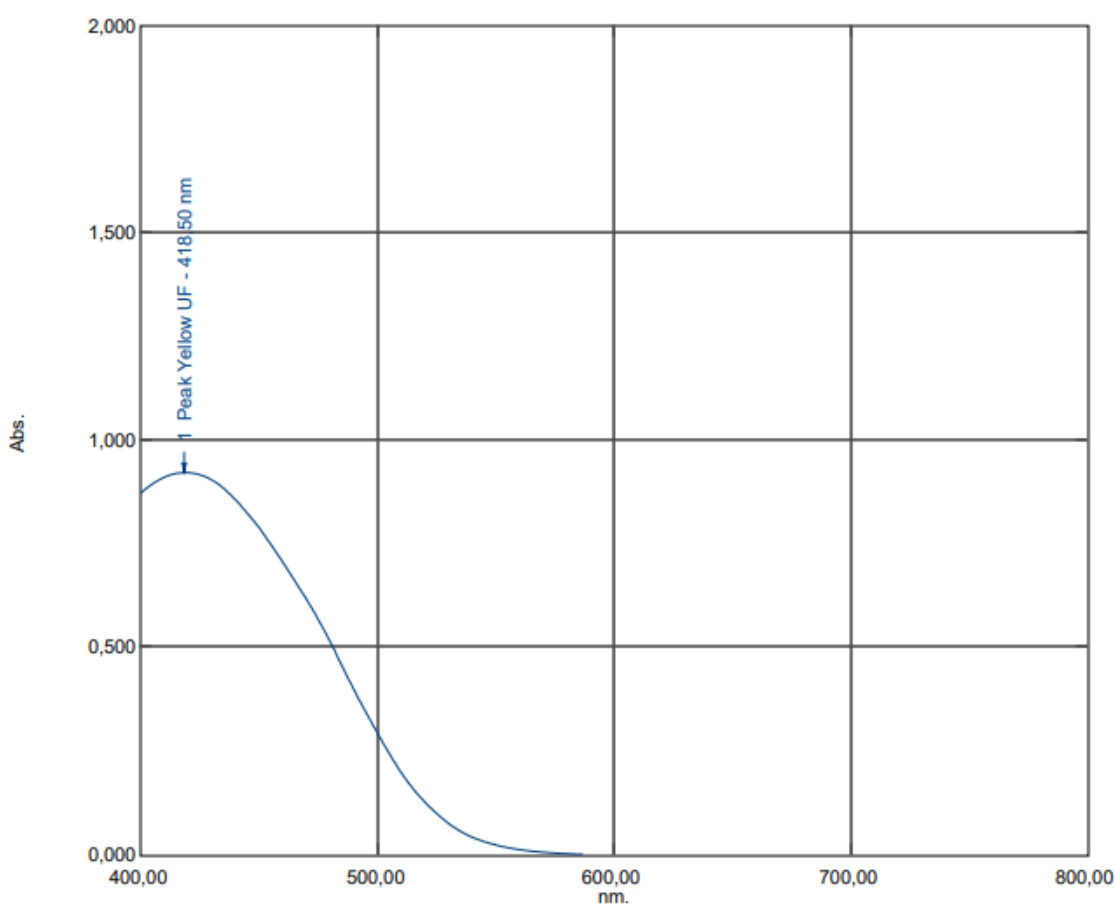
Τέλος παρατηρούμε ότι η τελική απόδοση της διεργασίας με βάση την μάζα που παραλάβαμε παραμένει σχετικά σταθερή και πρέπει να την συσχετίσουμε με τις υπόλοιπες μελέτες για να αποφανθούμε εάν είναι αρκετή για τον εξευγενισμό της χρωστικής και την χρήση της σε μελάνες εκτύπωσης.

Η οικονομική μελέτη της διεργασίας της υπερδιήθησης με βάση τα έξοδα λειτουργίας, τα έξοδα απόθεσης/κατεργασίας των αποβλήτων, την απόδοση σε προϊόν και το κόστος της μεμβράνης θα ήταν ένα ενδιαφέρον ζήτημα για κάποια άλλη εργασία.

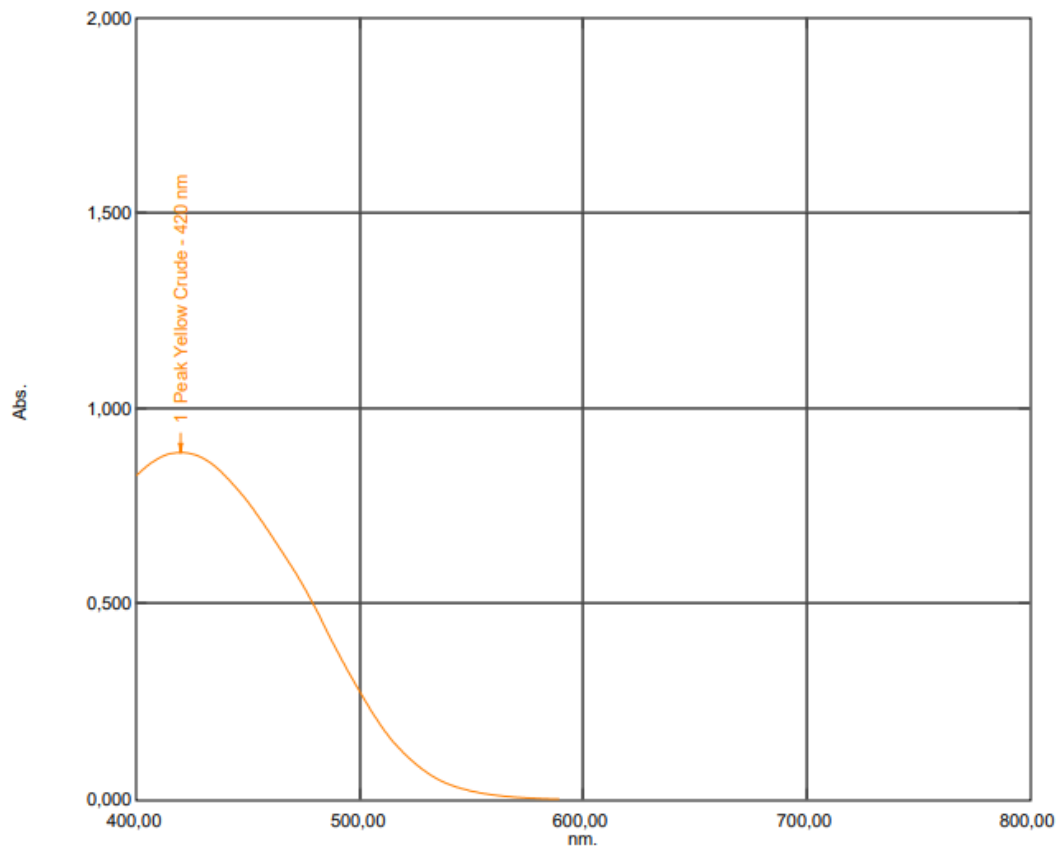
## Φωτομετρικές μελέτες

Τα χρωστικά που απομονώθηκαν από την διεργασία της υπερδιήθησης φωτομετρήθηκαν σε φωτόμετρο υπεριώδους-ορατού στο φάσμα 400-800 nm για να εκτιμηθεί η εμφανής χρωματική διαφορά λόγω του καθαρισμού. Οι φωτομετρήσεις έγιναν σε αραιά διαλύματα των χρωστικών σε νερό (< 0,0001 g/ml).

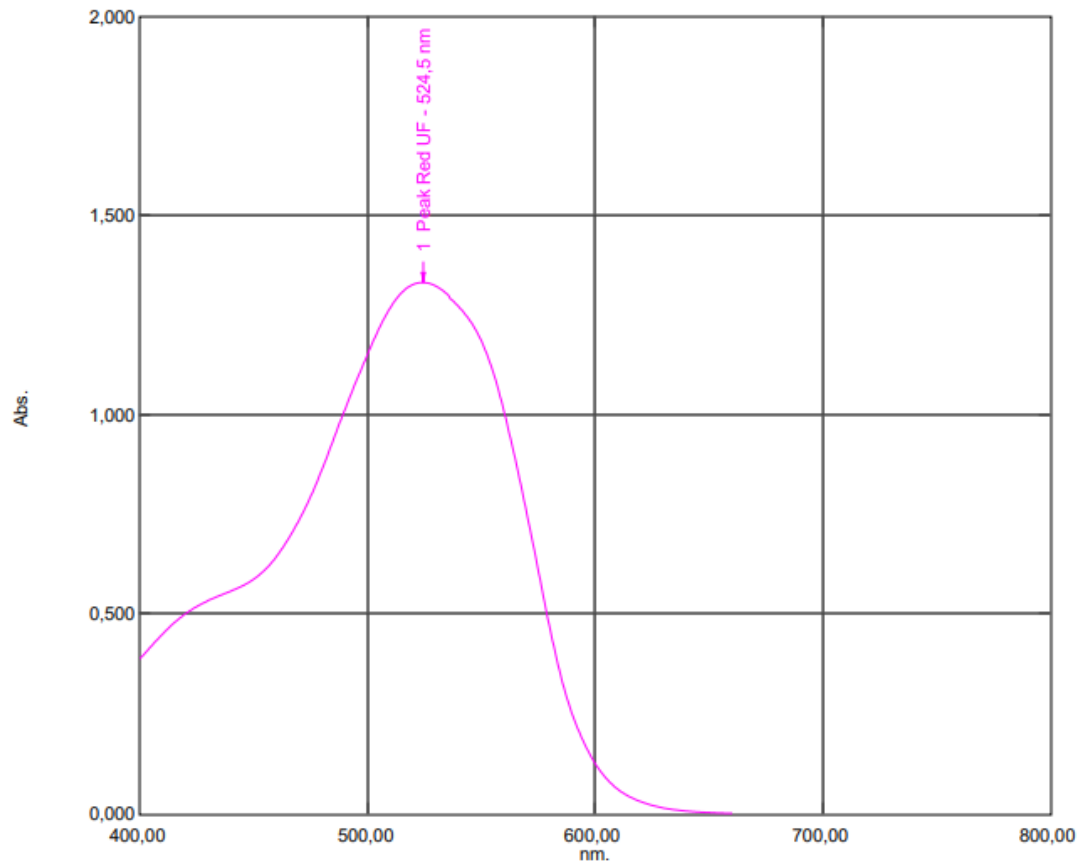
Αρχικά για την εύρεση του μέγιστου της απορρόφησης πήραμε τα παρακάτω φάσματα.



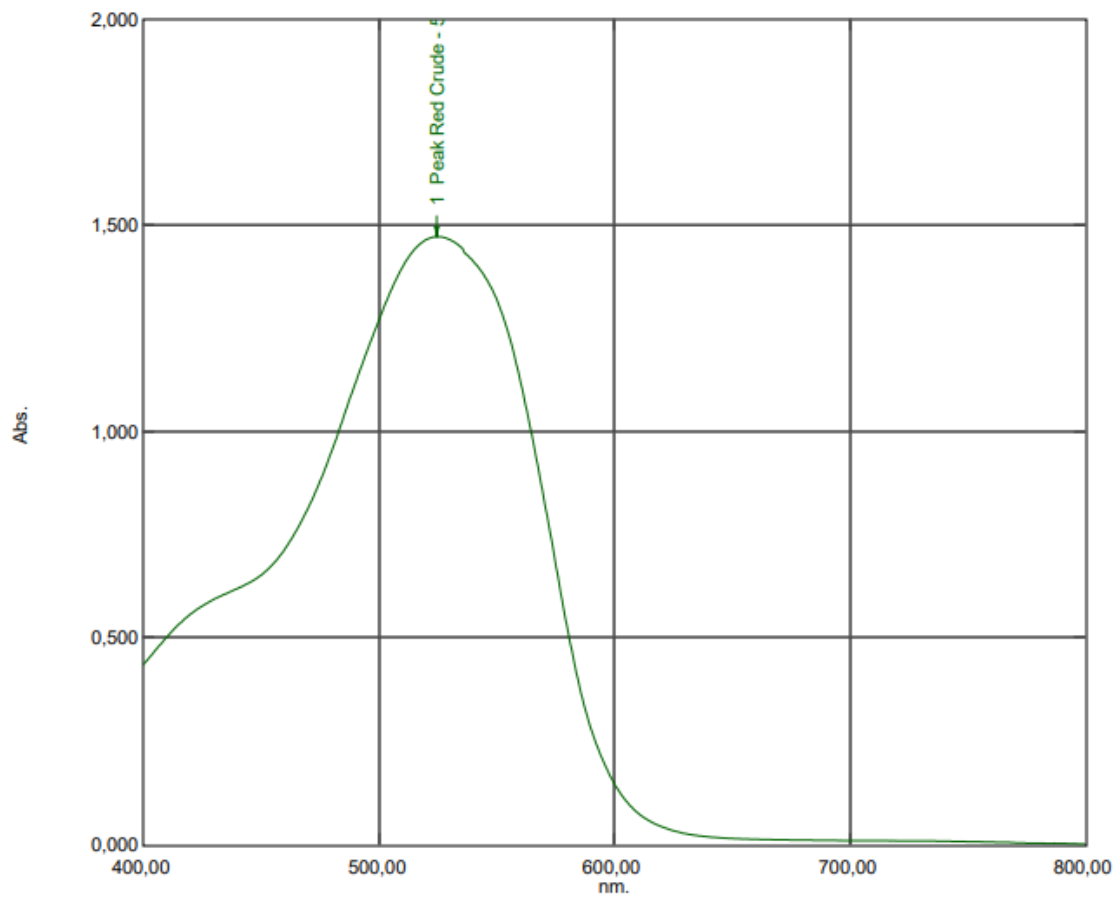
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1		418,50	0,921	Peak Yellow UF - 418,50 nm



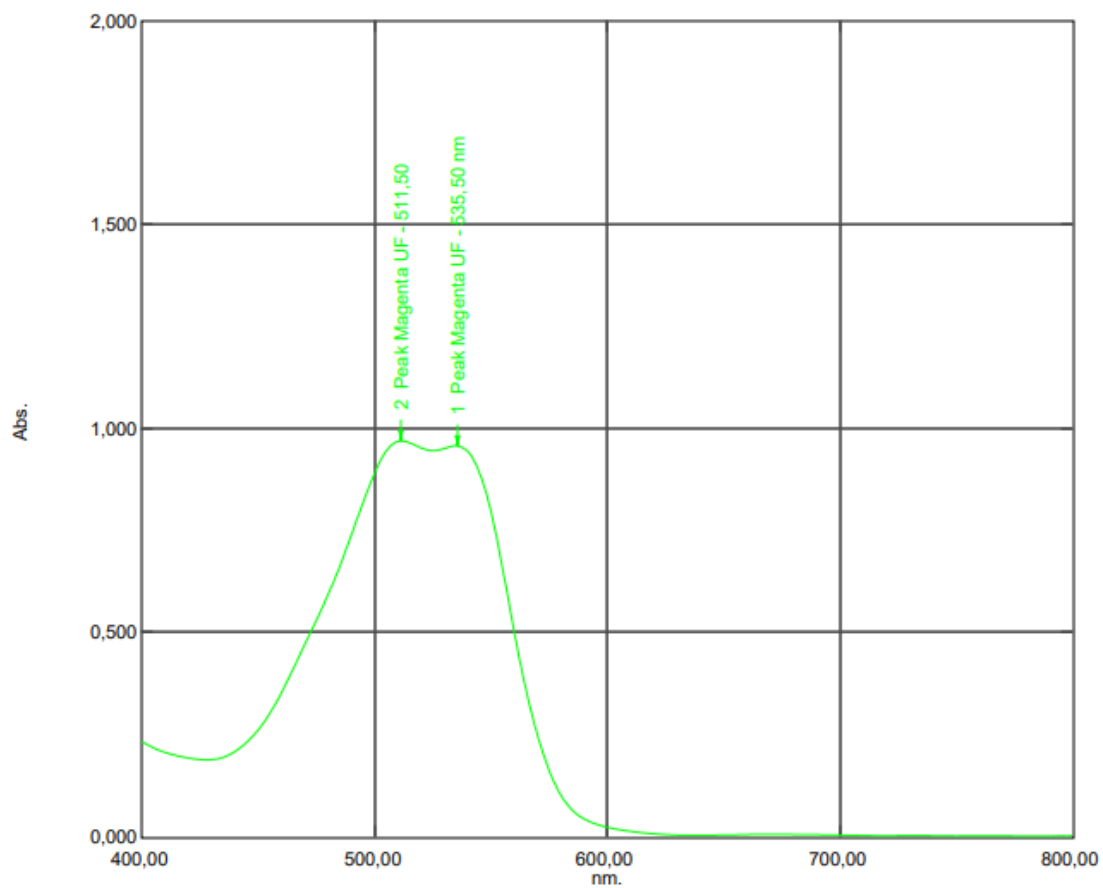
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	1	420,00	0,887	Peak Yellow Crude - 420 nm



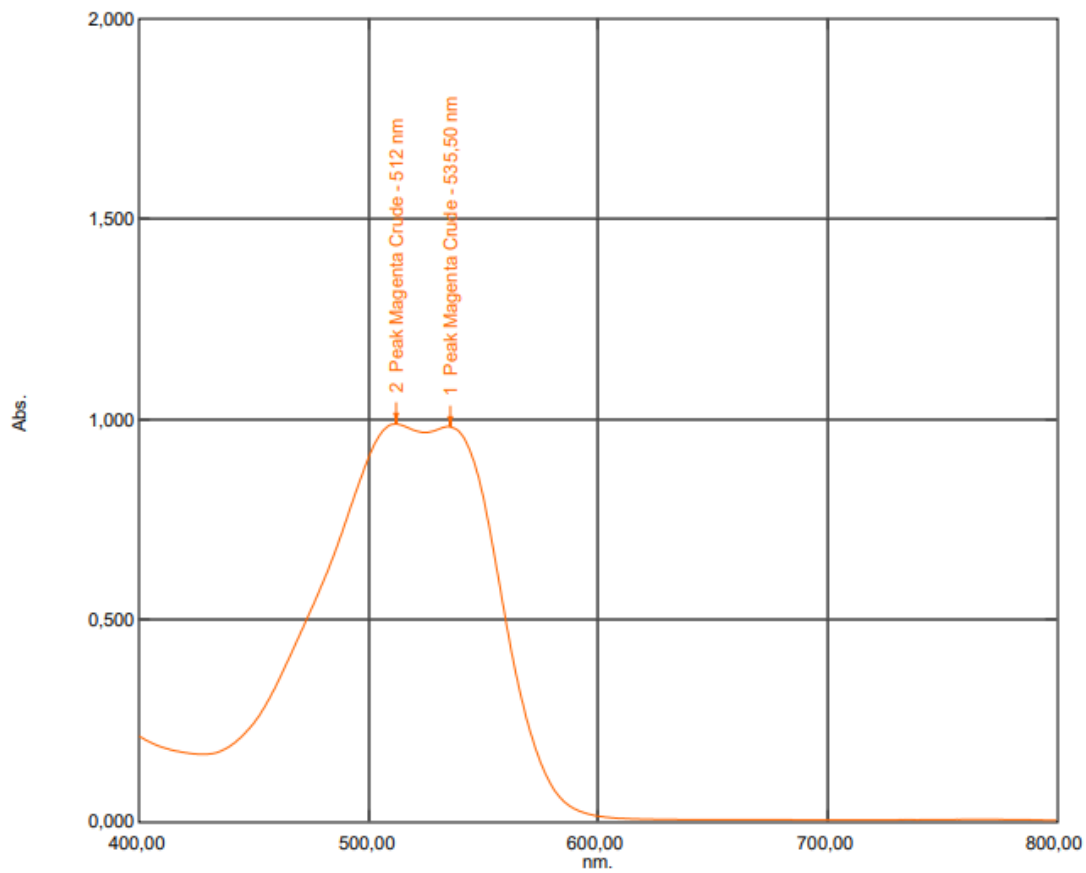
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	1	524,50	1,333	Peak Red UF - 524,5 nm



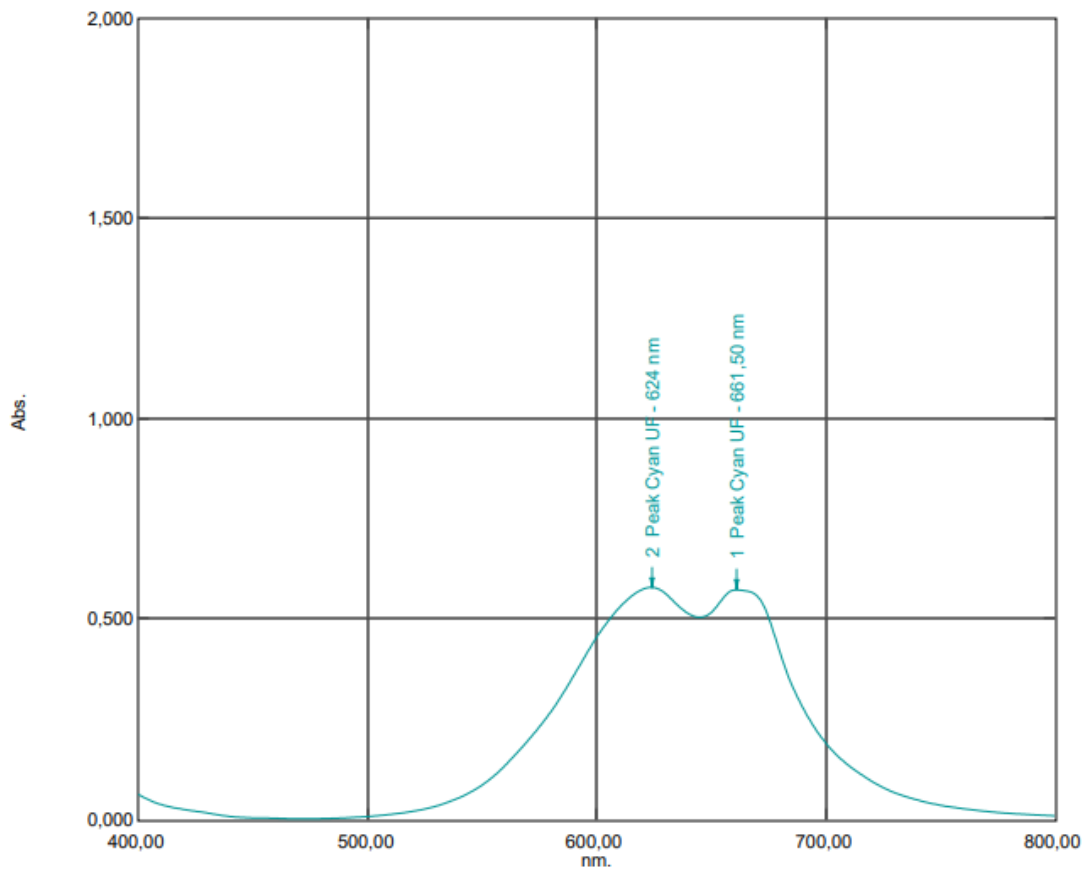
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	525,00	1,473	Peak Red Crude - 525 nm



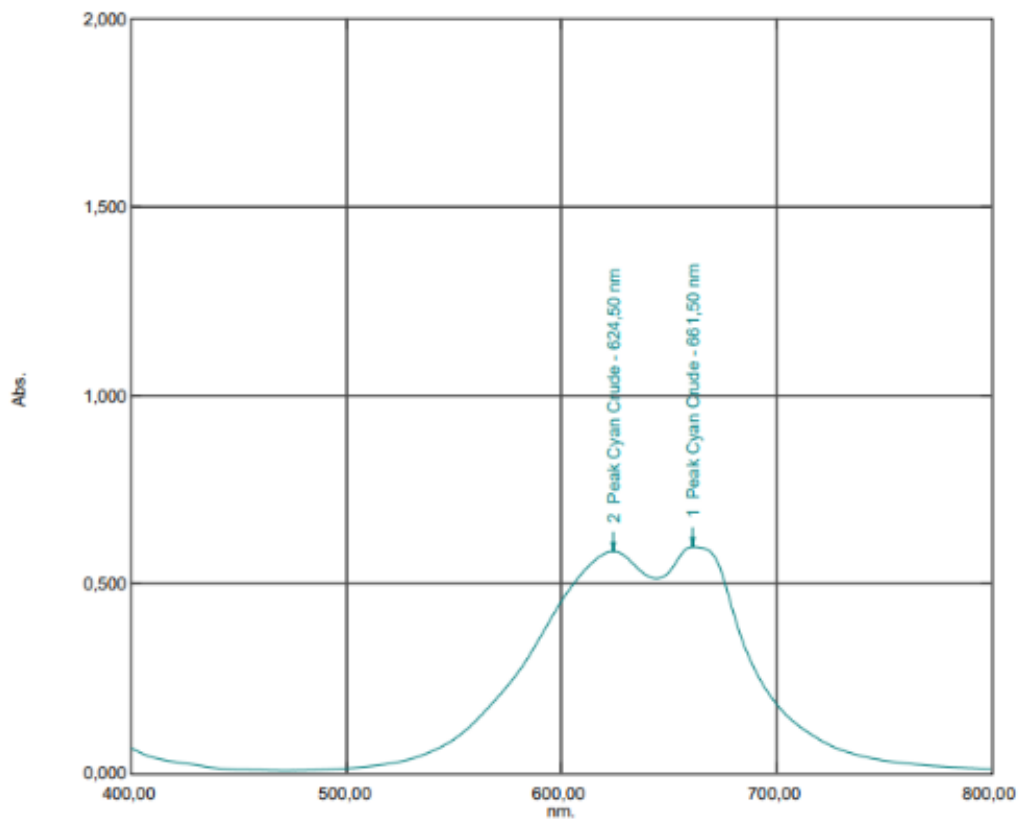
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	535,50	0,959	Peak Magenta UF - 535,50 nm
2	②	511,50	0,970	Peak Magenta UF - 511,50



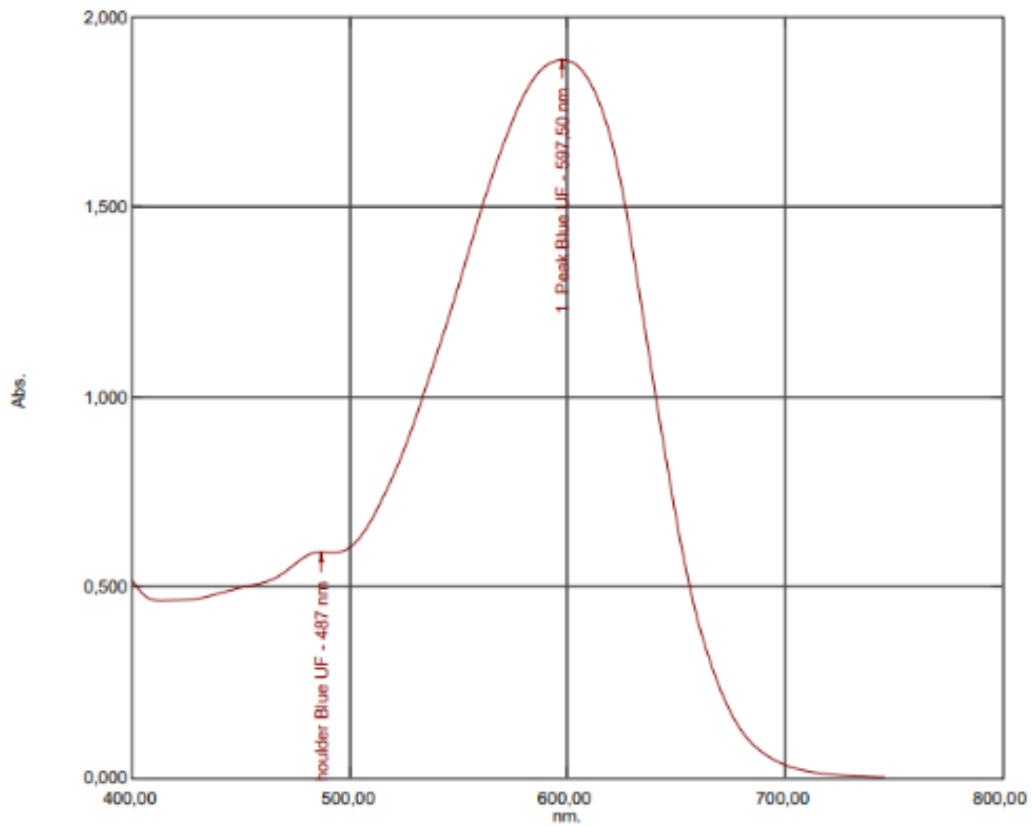
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	535,50	0,984	Peak Magenta Crude - 535,50 nm
2	②	512,00	0,990	Peak Magenta Crude - 512 nm



No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	661,50	0,573	Peak Cyan UF - 661,50 nm
2	②	624,00	0,579	Peak Cyan UF - 624 nm

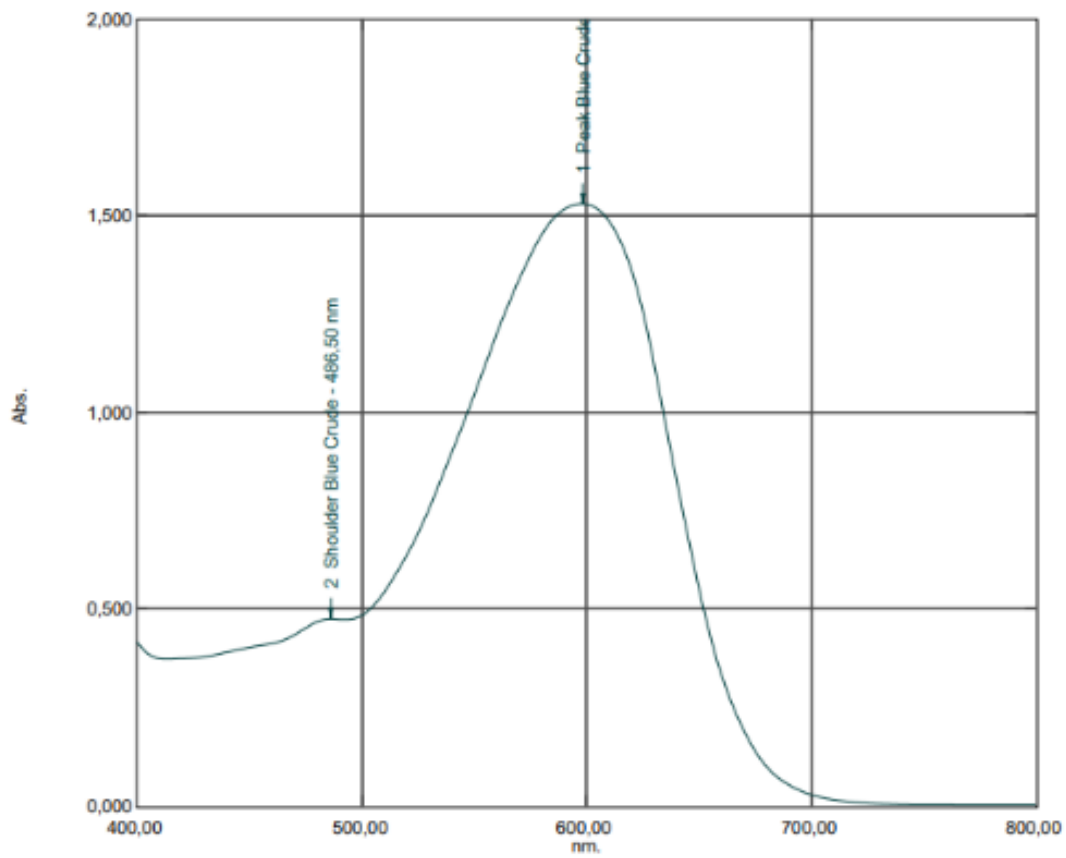


No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	661,50	0,599	Peak Cyan Crude - 661,50 nm
2	②	624,50	0,587	Peak Cyan Crude - 624,50 nm

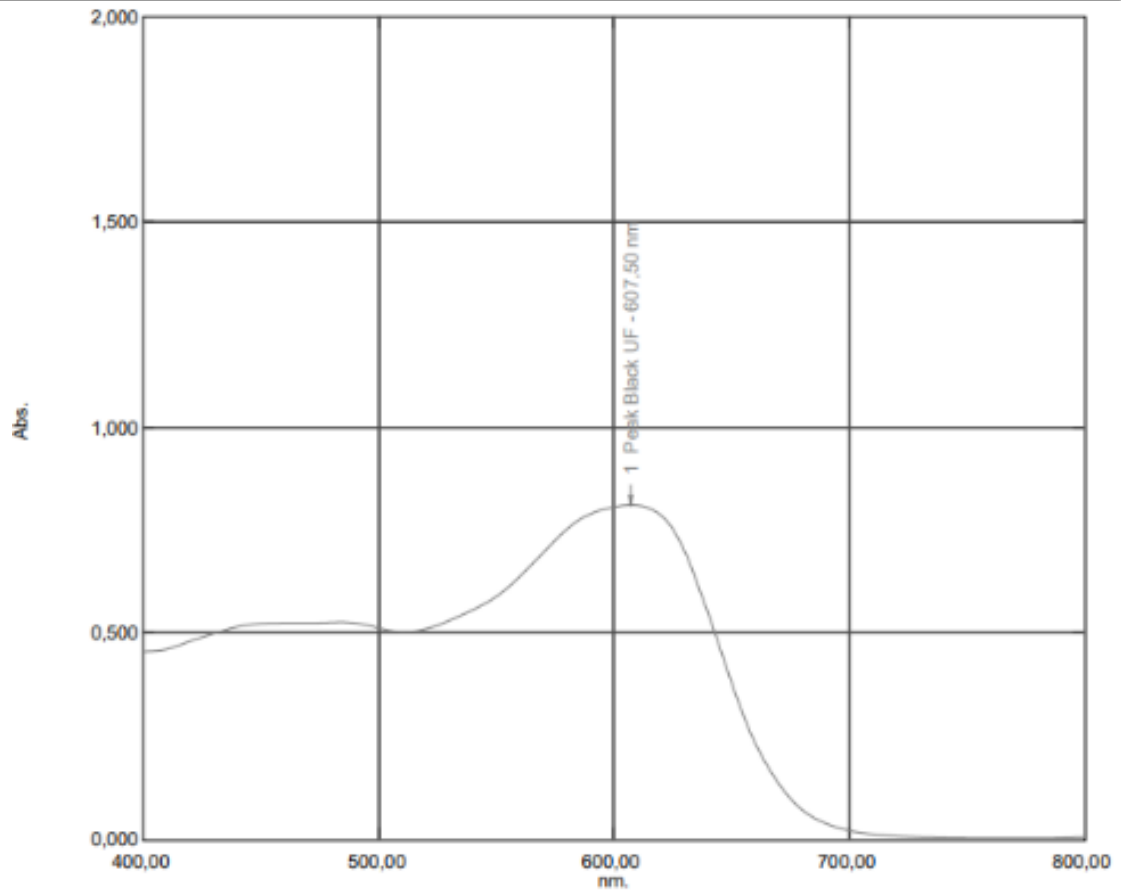


No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	597,50	1,888	Peak Blue UF - 597,50 nm
2	②	487,00	0,592	Shoulder Blue UF - 487 nm

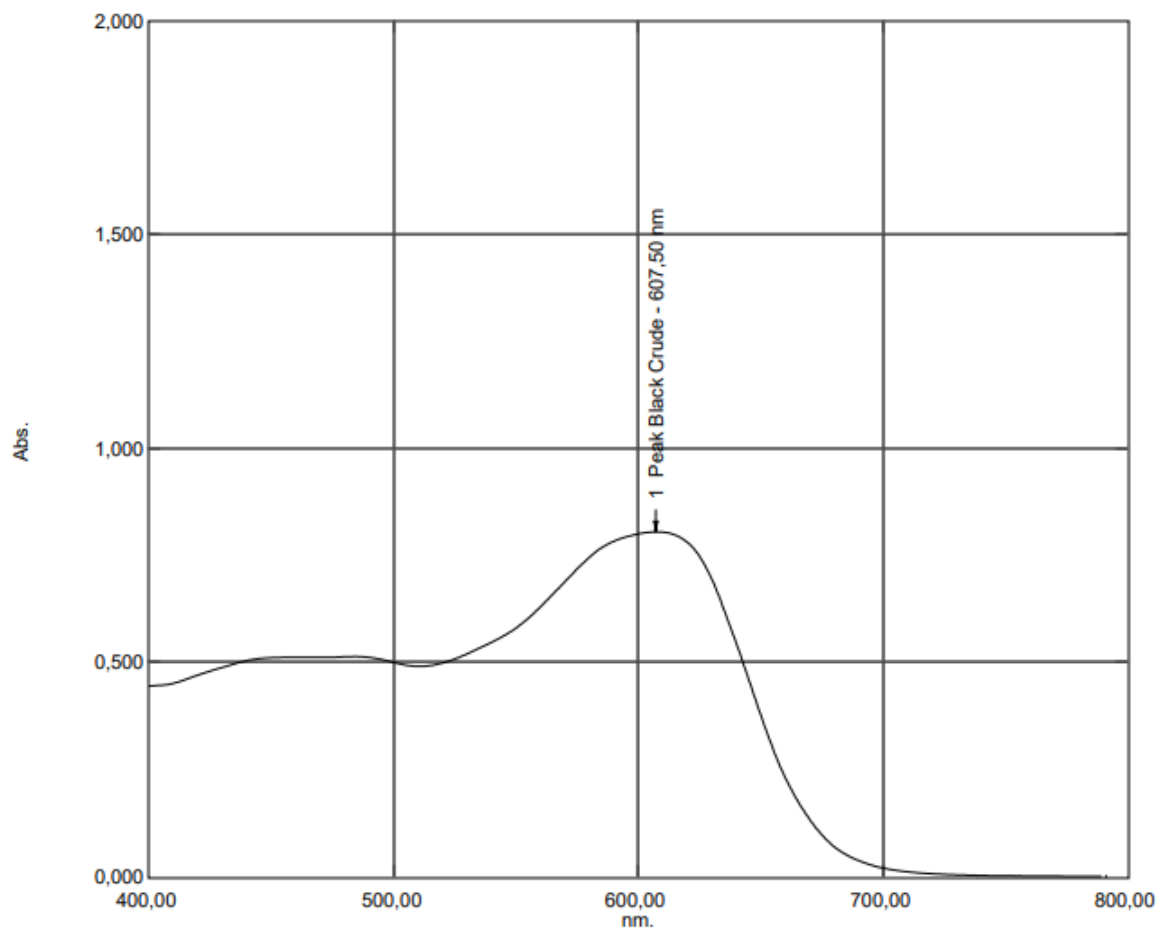




No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	598,50	1,531	Peak Blue Crude - 598,50 nm
2	②	486,50	0,475	Shoulder Blue Crude - 486,50 nm



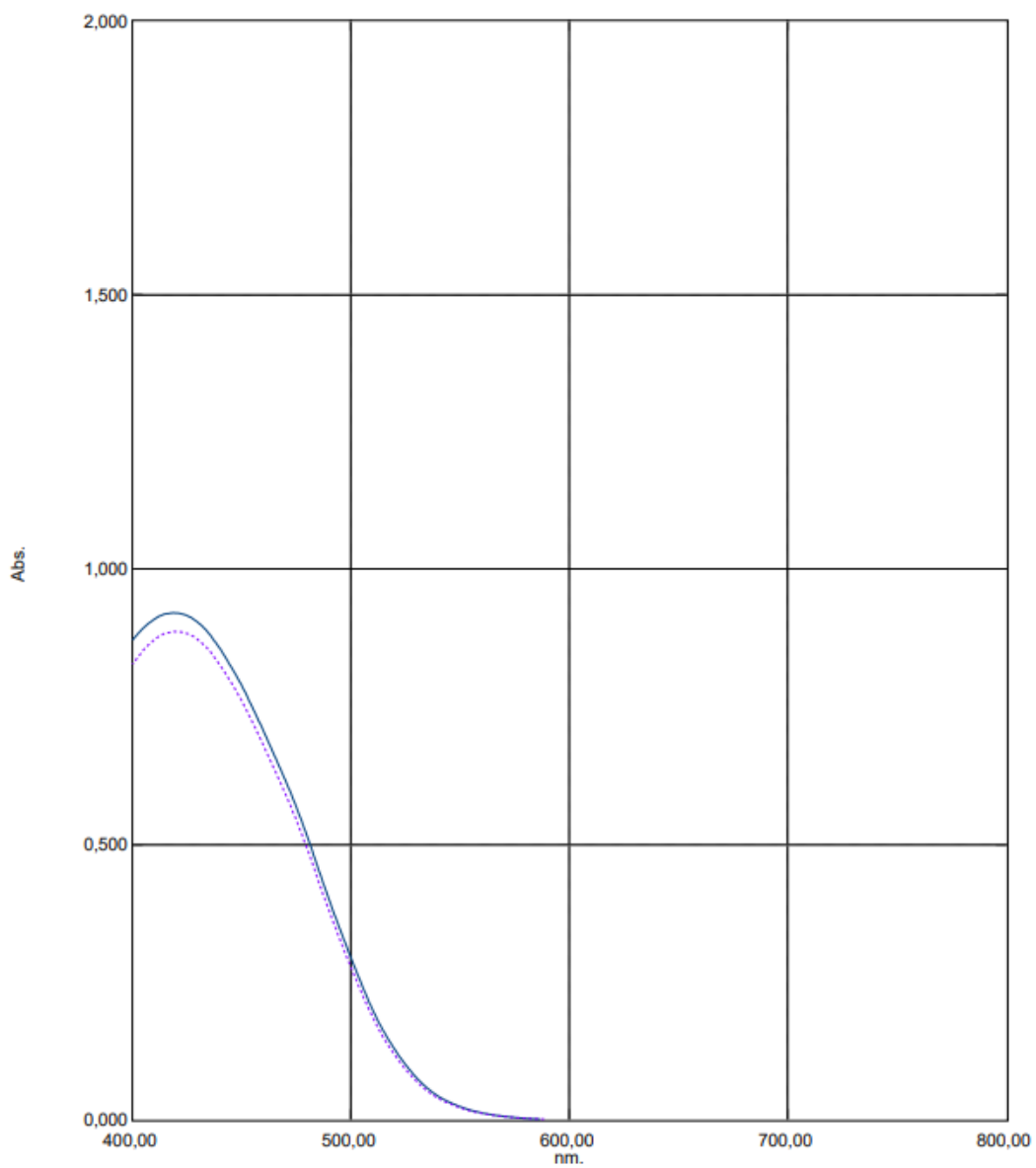
No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	①	607,50	0,812	Peak Black



No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	📍	607,50	0,806	Peak Black

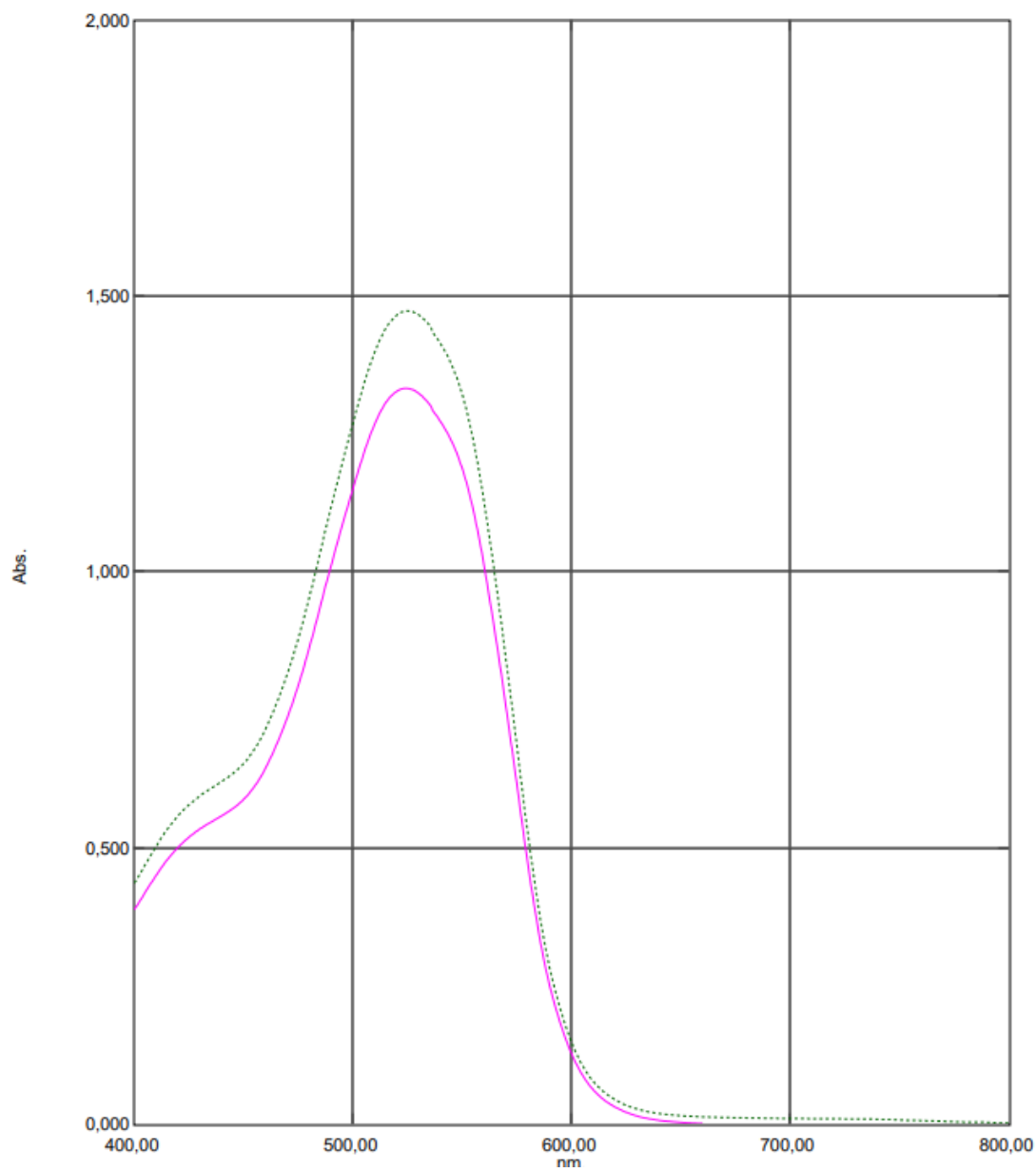
Σε πολλά από τα χρωστικά είχαμε βελτίωση της συγκέντρωσης χρωμοφόρων και έτσι μεγαλύτερη απορρόφηση στο ορατό. Σε ορισμένα όμως υπήρχε αρνητικό αντίκτυπο στην απορρόφηση. Παρακάτω συγκρίνονται οι κορυφές μεταξύ των ίδιων χρωστικών. Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν την αρχική πρώτη ύλη και οι συμπαγείς τα αποτελέσματα μετά από υπερδιήθηση.

YellowCrude.spc - Dataset 101712  
YellowUF.spc - Dataset 101453



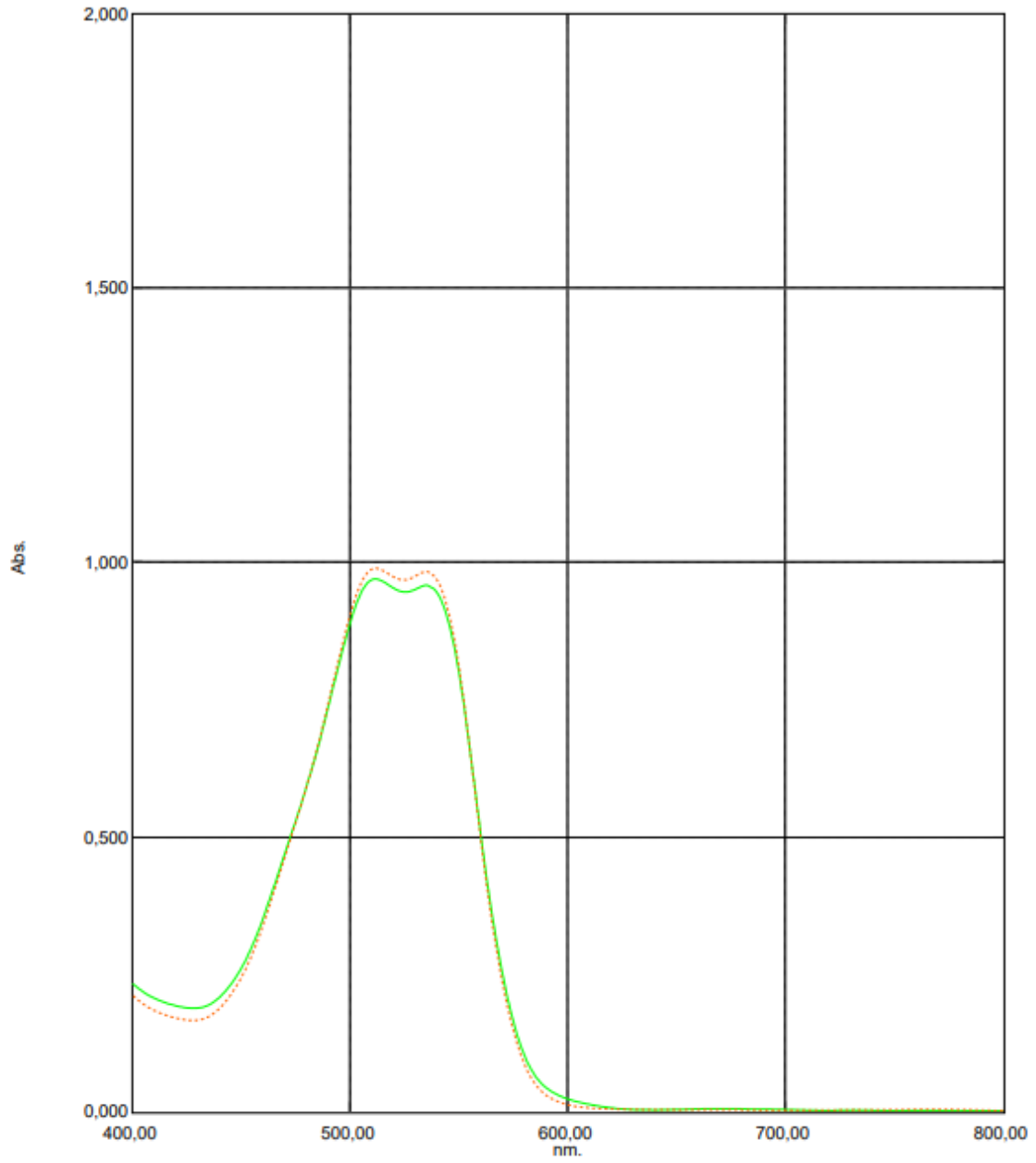
Εικόνα 14 Σύγκριση φασμάτων Yellow

RedCrude.spc - Dataset 110538  
RedUF.spc - Dataset 105959



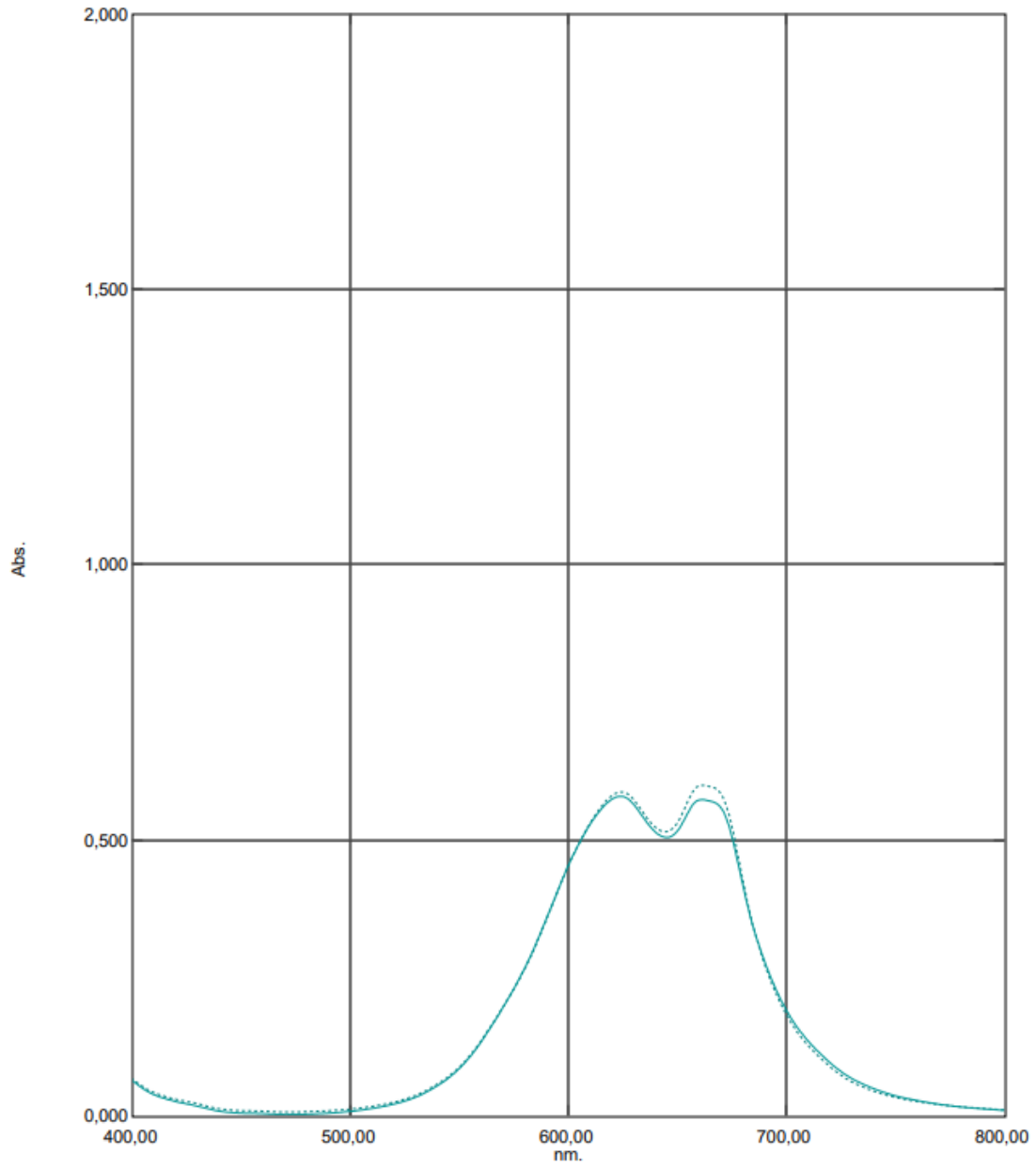
Εικόνα 15 Σύγκριση φασμάτων Red

MagentaCrude.spc - Dataset 112927  
MagentaUF.spc - Dataset 112520



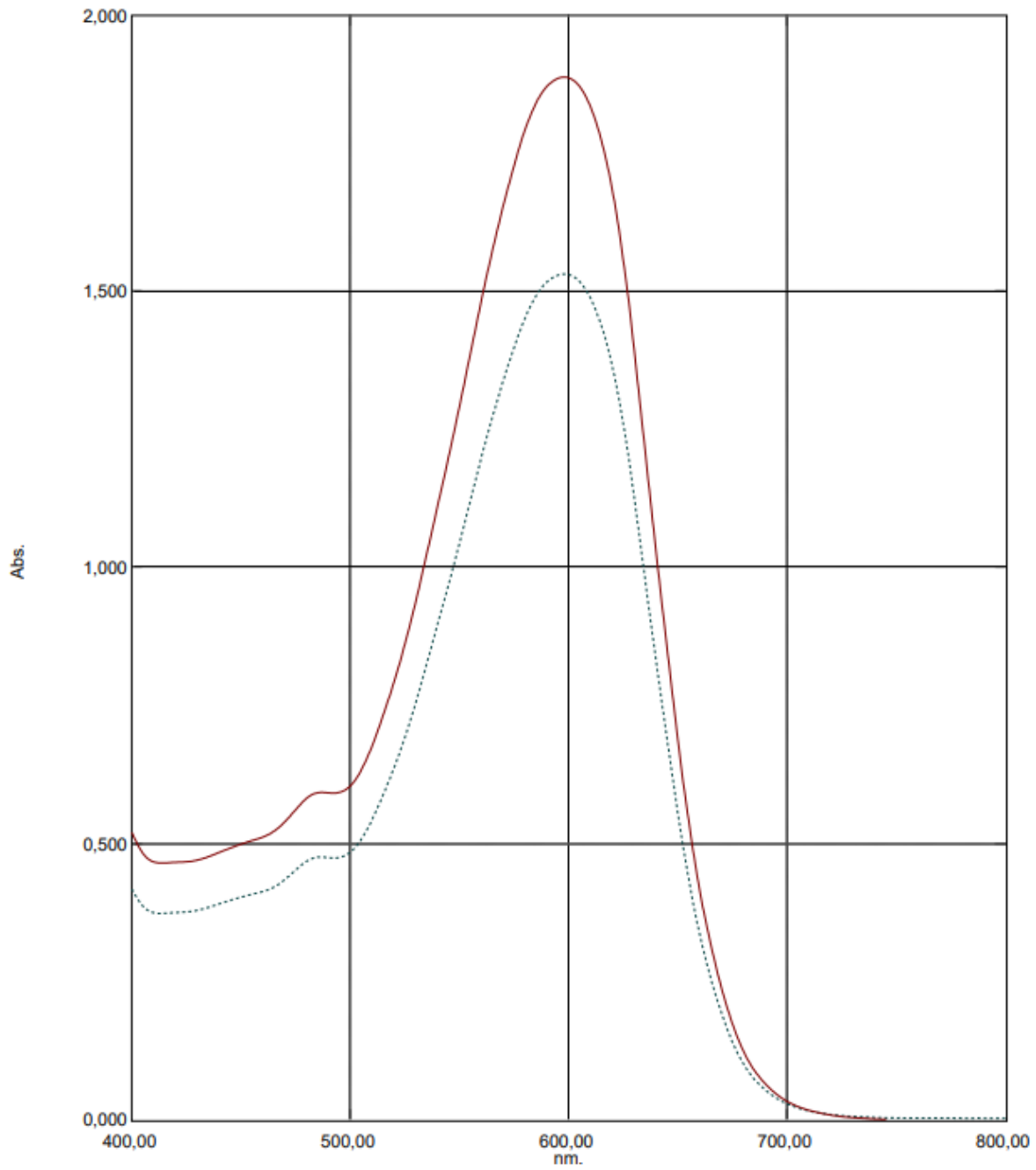
Εικόνα 16 Σύγκριση φασμάτων Magenta

CyanCrude.spc - Dataset 111946  
CyanUF.spc - Dataset 111257



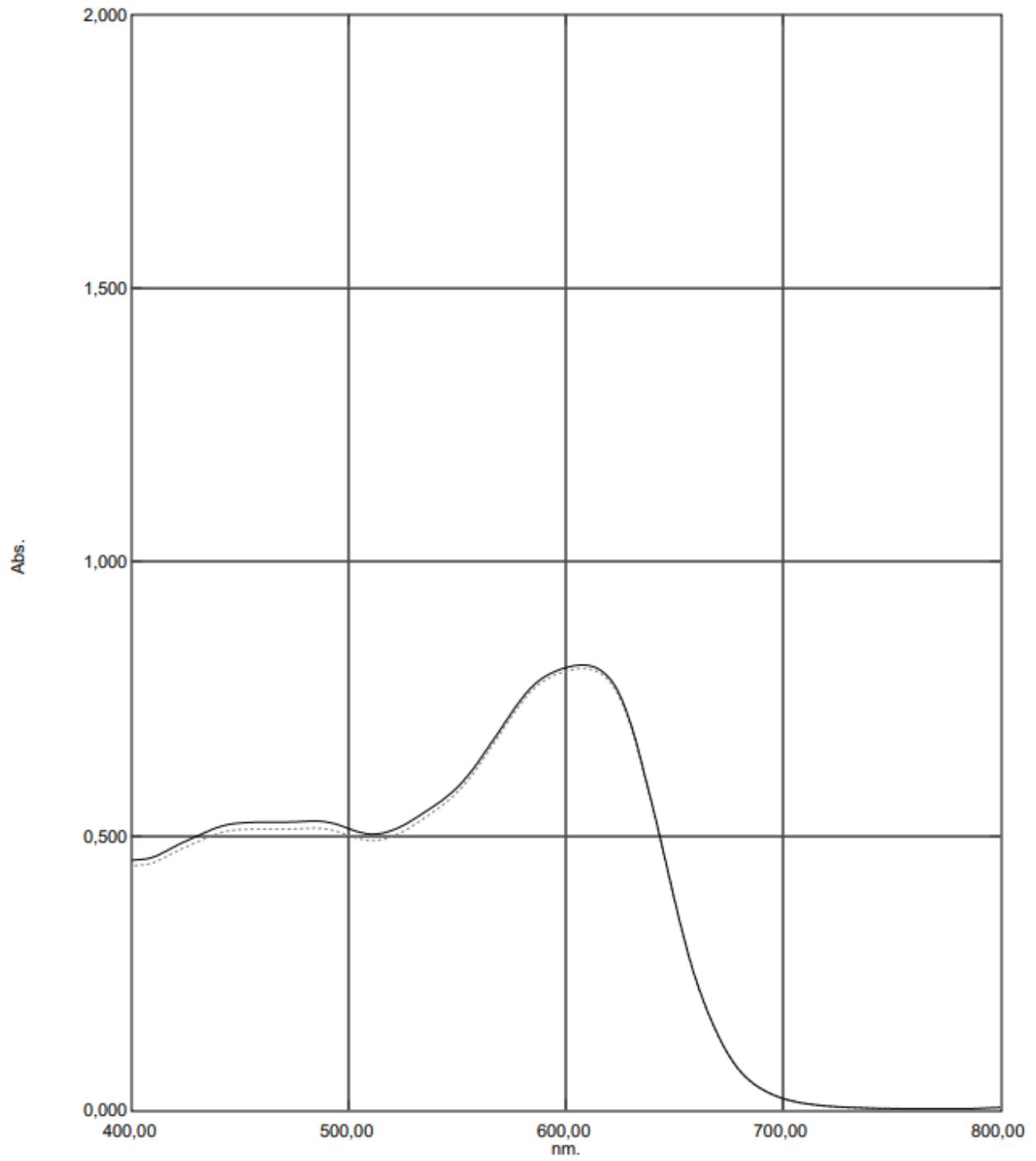
Εικόνα 17 Σύγκριση φασμάτων Cyan

BlueCrude.spc - Dataset 104641  
BlueUF.spc - Dataset 103857



Εικόνα 18 Σύγκριση φασμάτων Blue

BlackCrude.spc - Dataset 114017  
BlackUF.spc - Dataset 113707



Εικόνα 19 Σύγκριση φασμάτων Black



Σε αυτό το σημείο θα ήταν λάθος να πάρουμε μια απόφαση για την χρησιμότητα της διεργασίας της υπερδιήθησης στον εξευγενισμό της χρωστικής καθώς οι μελάνες που θα προκύψουν πρέπει, εκτός από άριστη απορρόφηση στο ορατό φάσμα, να έχουν και άλλα χαρακτηριστικά τα οποία ελπίζουμε να πετύχουμε με την χρήση της υπερδιήθησης.

## Παρασκευή μελανών ψηφιακής εκτύπωσης

Οι μελάνες παρασκευάστηκαν ζυγίζοντας αρχικά 1 γραμμάριο της εκάστοτε χρωστικής και έπειτα αραιώση σε ογκομετρικούς σωλήνες σε 9 μέρη νερό και 1 μέρος ισοπροπυλικής αλκοόλης. Παραλάβαμε λοιπόν συνολικά 12 διαλύματα 1 % w/v από τις μελάνες σε τύπους Ακατέργαστου (Crude) (από χρωστική χωρίς υπερδιήθηση) και UF (Ultrafiltrated) (από χρωστική που έχει εξευγενισθεί με υπερδιήθηση).

Οι μελάνες που παραλάβαμε αντιστοιχούν στις εξής χρωστικές :

- Μελάνη Yellow : Yellow D3R
- Μελάνη Red : Deep Red DD
- Μελάνη Blue : Deep Night SR
- Μελάνη Cyan : Turquoise VG 133%
- Μελάνη Magenta : Red HE3B
- Μελάνη Black (Key) : Black PGRX

Οι περισσότερες χρωστικές διαλύθηκαν σχετικά εύκολα στο νερό με απλή ανάδευση και ελάχιστη θέρμανση. Επίσης παρατηρήσαμε ότι οι χρωστικές τύπου UF διαλύθηκαν πολύ πιο εύκολα από τις ακατέργαστες, αν και οι δεύτερες ήταν κονιοποιημένες από το εργοστάσιο παραγωγής τους. Αυτό μας φέρνει στο συμπέρασμα ότι με την κονιοποίηση των UF χρωστικών θα υπήρχε μια θεαματική διαφορά στην ευκολία παρασκευής των διαλυμάτων τους που οδηγεί σε καλύτερη διατήρηση της ποιότητας και της πιστότητας ανά παρτίδα.

## Μελέτες ιξωδομετρίας

Οι μελέτες ιξωδομετρίας έγιναν κατά την παρασκευή των μελανών και επαναλήφθηκαν λίγο πριν το πέρας των μελετών, δηλαδή πριν την εκτύπωση, επειδή δεν αναμένεται να αλλάξει το ιξώδες του υγρού διαλύματος.

Για την μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο ακριβείας ViscoStar plus H με στέλεχος R3. Σε όλες τις μελάνες είχαμε ρυθμίσει τις στροφές στις 50 RPM. Το αποτέλεσμα παρέμειναν όντως σταθερά και οι μελάνες είχαν ιξώδες 20 cPs κατά την παρασκευή τους αλλά και μέχρι το πέρας των πειραμάτων (περίοδος 12 μηνών).

Αφού το ιξώδες παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως καθαρότητας της μελάνης μπορούμε με ασφάλεια να θεωρήσουμε ότι η ιξωδομετρία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βγουν συμπεράσματα όσον αφορά την απόδοση της διαδικασίας της υπερδιήθησης στην ποιότητα του χρώματος.

Αν και το επιθυμητό ιξώδες για τις μελάνες είναι κάτω των 2 cPs στο συγκεκριμένο πείραμα είχαμε υπέρβαση του μέγιστου. Ο έλεγχος του ιξώδους μπορεί να επιτευχθεί με διάφορα πρόσθετα και διαλύτες.

## Μελέτες επιφανειακής τάσης

Η επιφανειακή τάση μετρήθηκε με το τενσιόμετρο KSV 70 κατά την παρασκευή των μελανών και μετά το πέρας των πειραμάτων. Βρέθηκε σε όλες τις μελάνες ότι η επιφανειακή τάση είναι ελάχιστα κάτω από το όριο των 30 mN/m με τις περισσότερες μελάνες να είναι στο εύρος 29-29,5 mN/m σε θερμοκρασία 25 βαθμών Κελσίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιφανειακή τάση του απιονισμένου νερού είναι ίση με 72 mN/m και της ισοπροπανόλης είναι 23 mN/m (48). Το αποτέλεσμα είναι δικαιολογημένο καθώς η ισοπροπανόλη επιδρά με ιδιαίτερο τρόπο στις διαμοριακές τάσεις των δεσμών υδρογόνου του νερού.

Όπως και το ιξώδες έτσι και η επιφανειακή τάση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βγάλουμε συμπεράσματα για την αποδοτικότητα της τεχνικής της υπερδιήθησης στην ποιότητα του χρώματος.

Και σε αυτήν την περίπτωση μπορούμε να πετύχουμε υψηλότερη επιφανειακή τάση, εάν είναι επιθυμητό, με την χρήση διαλυτών με υψηλότερη επιφανειακή τάση από την ισοπροπανόλη όπως η ισοβουτανόλη και η n-προπανόλη.

## Μετρήσεις σταθερότητας στον χρόνο

Από τις σημαντικότερες μελέτες που πρέπει να κάνουμε όταν παρασκευάζουμε μια μελάνη για εμπορική χρήση είναι η μελέτη της σταθερότητας της χρωστικής εντός της μελάνης με το πέρασ του χρόνου. Τα μεγέθη που μετρούνται κατά την διάρκεια αυτών των πειραμάτων είναι η αγωγιμότητα και το pH των διαλυμάτων.

Με βάση την θεωρία αναμένεται το pH του διαλύματος να αλλάξει και η αγωγιμότητα να αυξηθεί καθώς οι σουλφοομάδες και οι αντιδρώσες ομάδες των μορίων υδρολύονται και απελευθερώνουν ιόντα στο διάλυμα.

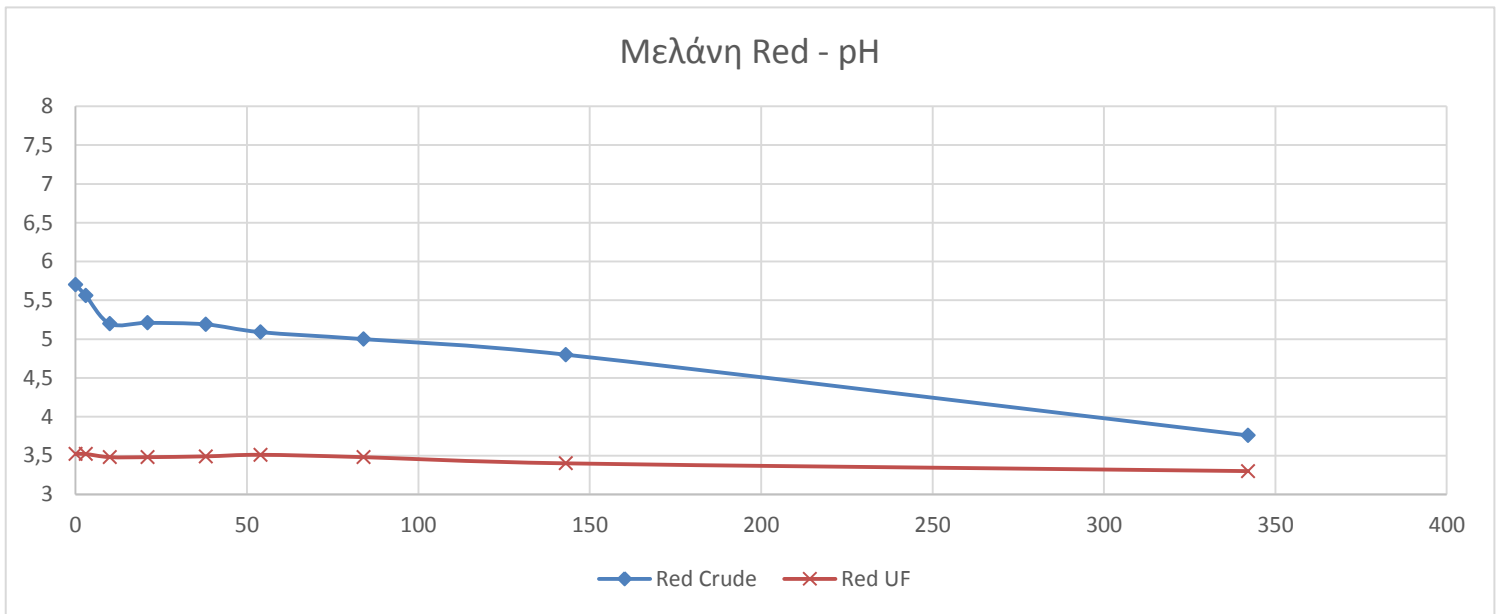
Για τις μετρήσεις σταθερότητας οι μελάνες που παρασκευάσαμε αποθηκεύτηκαν σε σκιερό και δροσερό μέρος για την διάρκεια ενός χρόνου. Παράλληλα πήραμε μετρήσεις των παραμέτρων στην αρχή, κατά την διάρκεια και στο πέρασ του χρονικού διαστήματος για να παρατηρήσουμε εάν οι μελάνες που παρασκευάσαμε είναι όντως εντός των ιδιοτήτων που απαιτούνται θεωρητικά.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Red

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Red με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Red Crude	5,70	5,56	5,20	5,21	5,19	5,09	5,00	4,80	3,76
Red UF	3,52	3,52	3,48	3,48	3,49	3,51	3,48	3,40	3,30

Παρατηρούμε αρχικά ότι οι τιμές pH της ακατέργαστης χρωστικής είναι πολύ υψηλότερα από τις τιμές pH της χρωστικής που έχει υποστεί υπερδιήθηση. Αυτό ίσως να οφείλεται σε τυχόν ιόντα που είναι ελεύθερα και διαλυτοποιούνται αμέσως μετά την παρασκευή των μελανών.



Γράφημα 1 Μετρήσεις pH μελάνης Red

Από το γράφημα είναι εμφανές ένα πρώτο στάδιο σταθεροποίησης των ιόντων το οποίο είναι πολύ πιο έντονο στην περίπτωση της ακατέργαστης χρωστικής (Red Crude). Το στάδιο αυτό διαρκεί για τις πρώτες 10 ημέρες.

Παρατηρούμε ότι η τιμή pH της ακατέργαστης χρωστικής μειώνεται σταθερά με το πέρας του χρόνου ενώ της χρωστικής που έχει υποστεί υπερδιήθηση παραμένει σχετικά σταθερή. Από αυτές τις μετρήσεις προκύπτει ότι υπήρχε κάποιο ιόν με βασικό pH στην ακατέργαστη χρωστική που είναι διαλυτό στο νερό. Έπειτα όμως οδηγεί στην εξουδετέρωση και επιτάχυνση της υδρόλυσης των ιόντων της ίδιας της χρωστικής, δηλαδή των σουλφοομάδων.

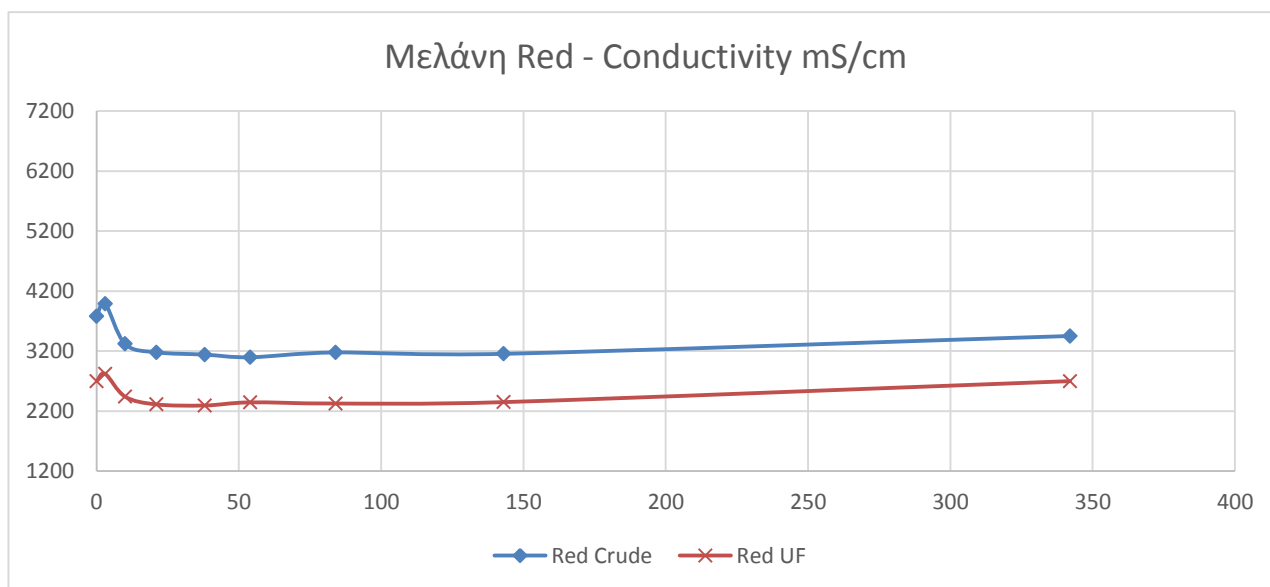
Το γεγονός αυτό είναι που θέλουμε να αποφύγουμε με την υπερδιήθηση διότι έτσι μειώνεται η διαλυτότητα της χρωστικής στο νερό και οδηγεί στην δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα.

## Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Red

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Red με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Red Crude	3780	3990	3320	3180	3142	3098	3178	3155	3452
Red UF	2700	2820	2442	2312	2294	2346	2327	2350	2700

Αρχικά παρατηρούμε ότι οι τιμές αγωγιμότητας και στις δύο χρωστικές είναι υψηλές και έπειτα από μερικές μέρες σταθεροποιούνται. Και πάλι οι τιμές αγωγιμότητας της χρωστικής που έχει υποστεί υπερδιήθηση είναι χαμηλότερες από της ακατέργαστης.



Γράφημα 2 Μετρήσεις αγωγιμότητας μελάνης Red

Από το γράφημα παρατηρούμε και πάλι μια αρχική περίοδο περίπου 10 ημερών κατά την οποία σταθεροποιούνται οι τιμές αγωγιμότητας στο διάλυμα. Εδώ οι μεταβολές και στις δύο καμπύλες είναι παρόμοιες.

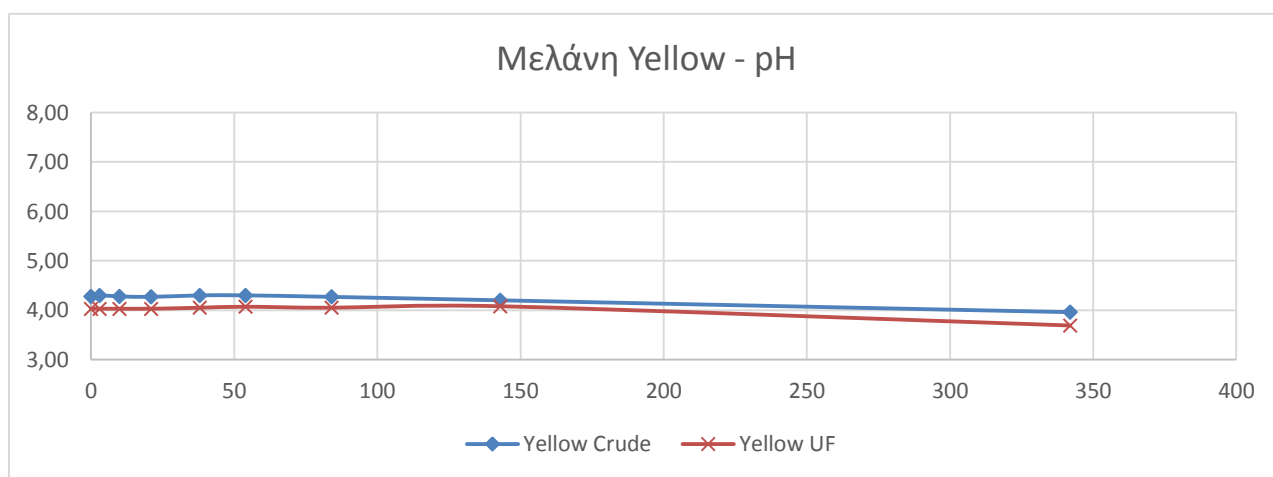
Μπορούμε να συμπεράνουμε με βεβαιότητα, εφόσον είναι εμφανές ότι η μελάνη με την ακατέργαστη χρωστική έχει πολύ υψηλότερη αγωγιμότητα, πως υπάρχουν ιόντα πέραν αυτών της χρωστικής στην ακατέργαστη χρωστική. Τα ιόντα αυτά μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση υδρόλυσης των σουλφοομάδων και επίσης να δημιουργήσουν ιζήματα που να φράσσουν τις κεφαλές εκτύπωσης.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Yellow

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Yellow με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Yellow Crude	4,28	4,30	4,28	4,27	4,30	4,30	4,27	4,20	3,96
Yellow UF	4,03	4,03	4,03	4,03	4,05	4,07	4,05	4,08	3,69

Και στην χρωστική Yellow παρατηρούμε ότι οι τιμές pH της ακατέργαστης χρωστικής είναι υψηλότερες από αυτές της κατεργασμένης με υπερδιήθηση.



Γράφημα 3 Μετρήσεις pH μελάνης Yellow

Στην περίπτωση της μελάνης Yellow δεν παρατηρείται η περίοδος 10 ημερών για να σταθεροποιηθούν τα φορτία ιόντων μέσα στο διάλυμα. Οι τιμές παραμένουν σταθερές καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων με μια μικρή και σταδιακή μείωση του pH με το πέρας του χρόνου.

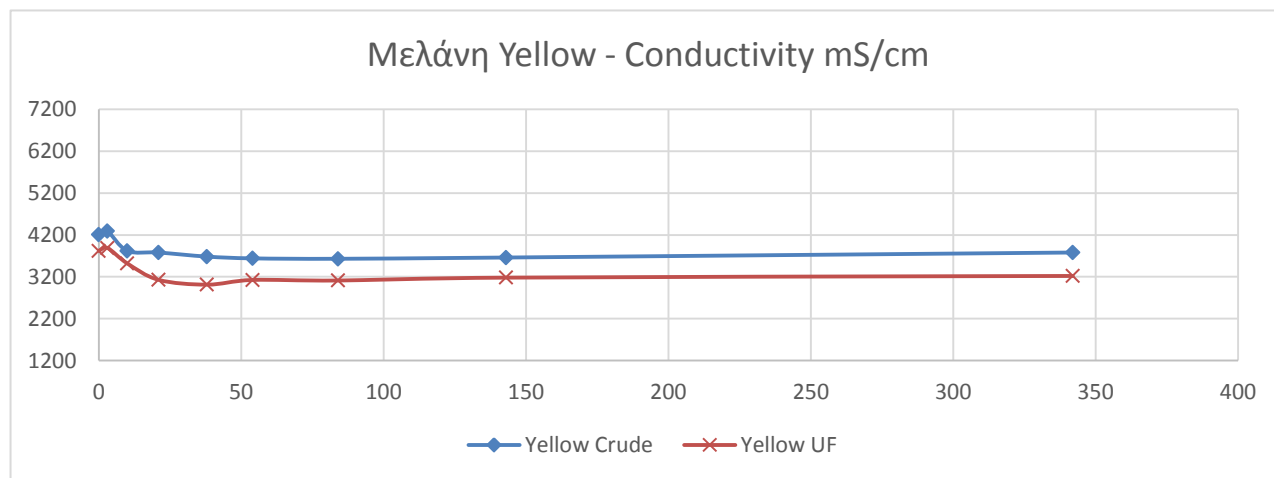
Οι δύο τύποι της μελάνης Yellow έχουν μικρές διαφορές όσον αφορά τις τιμές pH. Παρ' όλα αυτά η ακατέργαστη χρωστική εμφανίζεται και πάλι να έχει ελαφρώς πιο βασικό pH από την υπερδιηθημένη. Από τις μετρήσεις αυτές δεν μπορούμε να βγάλουμε σαφή συμπεράσματα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης στην συγκεκριμένη χρωστική.

### Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Yellow

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Yellow με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Yellow Crude	4210	4290	3820	3780	3682	3640	3630	3660	3780
Yellow UF	3820	3890	3520	3127	3012	3124	3111	3180	3220

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά στις τιμές αγωγιμότητας των δύο διαλυμάτων.



Γράφημα 4 Μετρήσεις αγωγιμότητας μελάνης Yellow



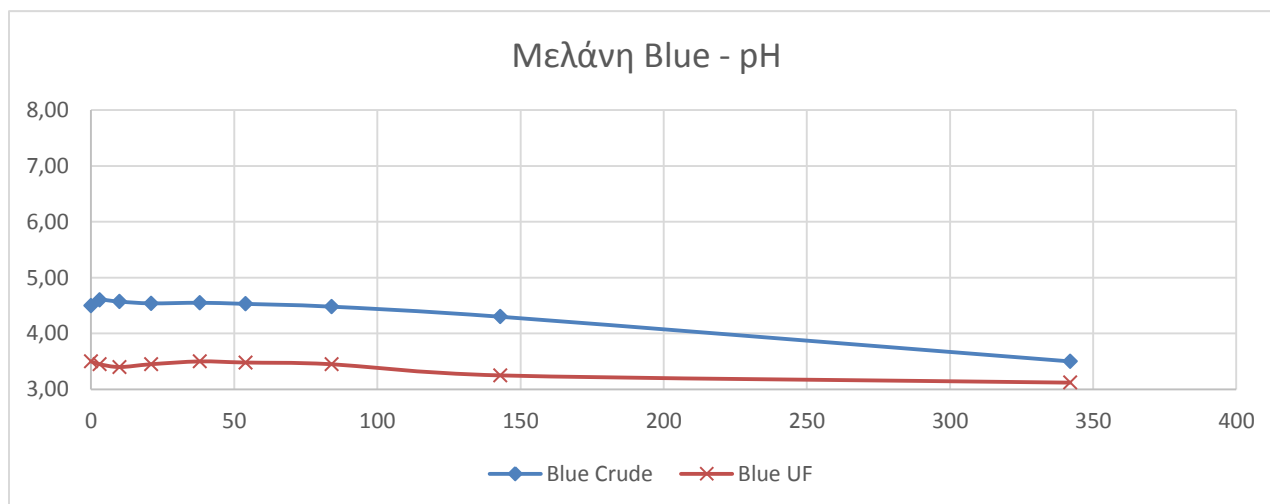
Παρατηρούμε ότι η περίοδος σταθεροποίησης του διαλύματος είναι εμφανής από τις μετρήσεις αγωγιμότητας και δεν υπάρχει καμία ένδειξη της στις μετρήσεις pH. Επίσης όπως αναμέναμε οι μελάνες σταθεροποιούνται ως προς την αγωγιμότητα και έπειτα υπάρχει μια σταθερή και σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας καθώς οι σουλφοομάδες υδρολύονται στο νερό και ελευθερώνουν ιόντα. Όπως έχει ειπωθεί και παραπάνω αυτό σημαίνει ότι η διαλυτότητα της χρωστικής μειώνεται.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Blue

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Blue με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Blue Crude	4,50	4,60	4,57	4,54	4,55	4,53	4,48	4,30	3,50
Blue UF	3,50	3,45	3,40	3,45	3,50	3,48	3,45	3,25	3,12

Παρατηρούμε και πάλι ότι οι τιμές pH της ακατέργαστης χρωστικής είναι αυξημένες σε σχέση με αυτές της χρωστικής που έχει υποστεί υπερδιήθηση.



Γράφημα 5 Μετρήσεις pH της μελάνης Blue

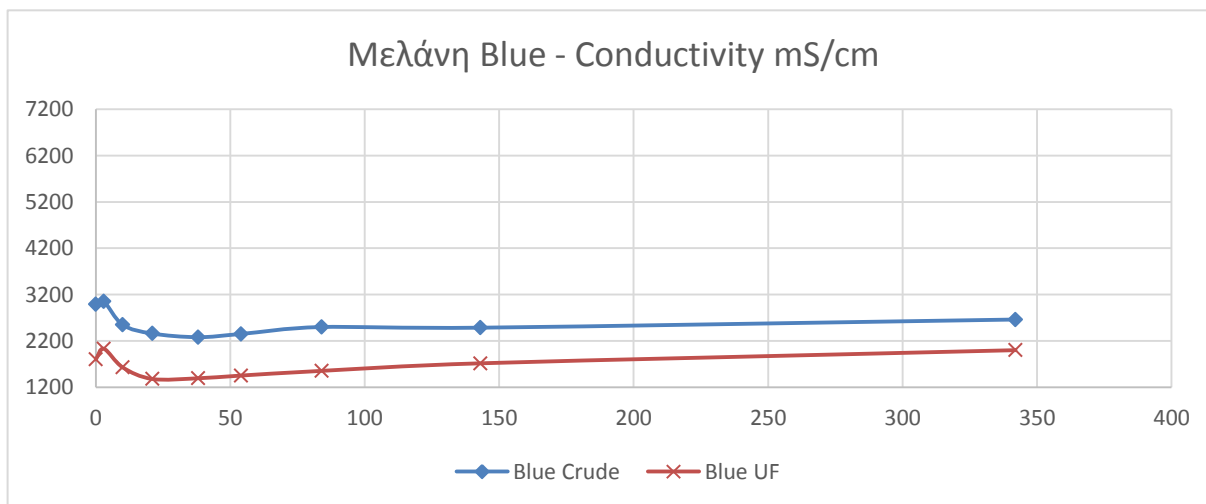
Είναι και πάλι εμφανής η αρχική περίοδος σταθεροποίησης των τιμών pH που κρατάει περίπου 10 ημέρες. Έπειτα οι τιμές pH είναι σχετικά σταθερές και μεταβάλλονται πολύ αργά και σταδιακά. Για την ακατέργαστη χρωστική παρατηρούμε επίσης ότι έχει πιο βασικό pH που συγκλίνει να πλησιάσει έπειτα από έναν χρόνο την τιμή pH της υπερδιηθημένης χρωστικής.

### Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Blue

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Blue με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Blue Crude	2992	3050	2547	2359	2280	2350	2500	2485	2661
Blue UF	1800	2030	1628	1378	1393	1452	1553	1716	2000

Από τον πίνακα είναι εμφανές ότι οι μελάνη με την ακατέργαστη χρωστική έχει αυξημένη αγωγιμότητα εξ αρχής.



Γράφημα 6 Μετρήσεις αγωγιμότητας μελάνης Blue

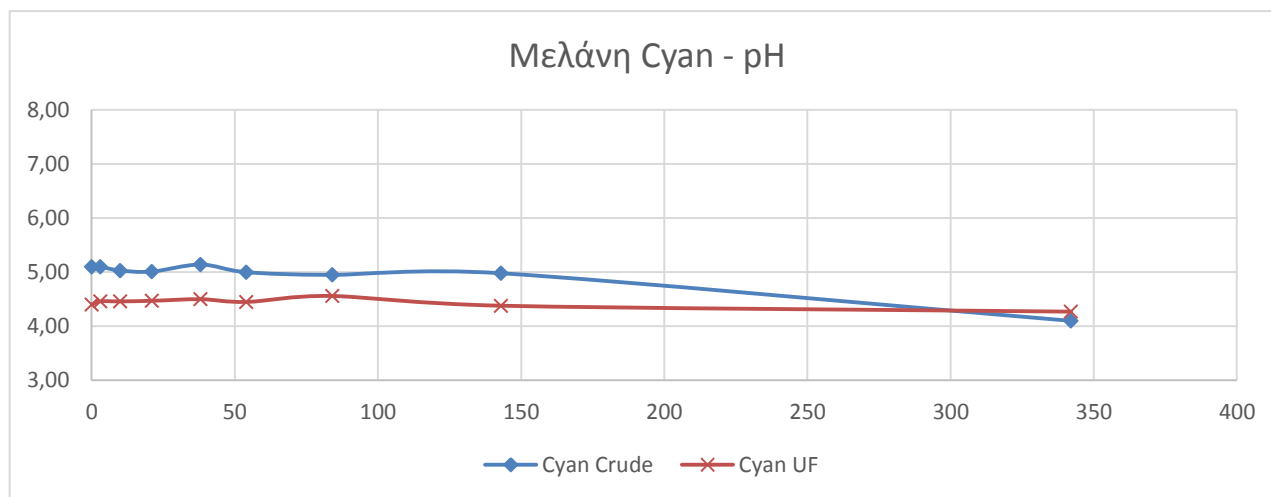
Από το γράφημα φαίνεται η περίοδος περίπου 10 ημερών που χρειάζεται το διάλυμα για να σταθεροποιηθούν οι τιμές αγωγιμότητας. Έπειτα παρατηρούμε την αύξηση της αγωγιμότητας, όπως είναι αναμενόμενο. Η ακατέργαστη μορφή της χρωστικής μας δίνει ένα διάλυμα με αυξημένη αγωγιμότητα.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Cyan

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Cyan με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Cyan Crude	5,10	5,10	5,03	5,01	5,14	5,00	4,95	4,98	4,10
Cyan UF	4,40	4,46	4,46	4,47	4,50	4,45	4,56	4,38	4,27

Παρατηρούμε επίσης ότι οι τιμές pH της ακατέργαστης χρωστικής είναι υψηλότερες από αυτές της χρωστικής που έχει υποστεί καθαρισμό με υπερδιήθηση.



Γράφημα 7 Μετρήσεις pH μελάνης Cyan

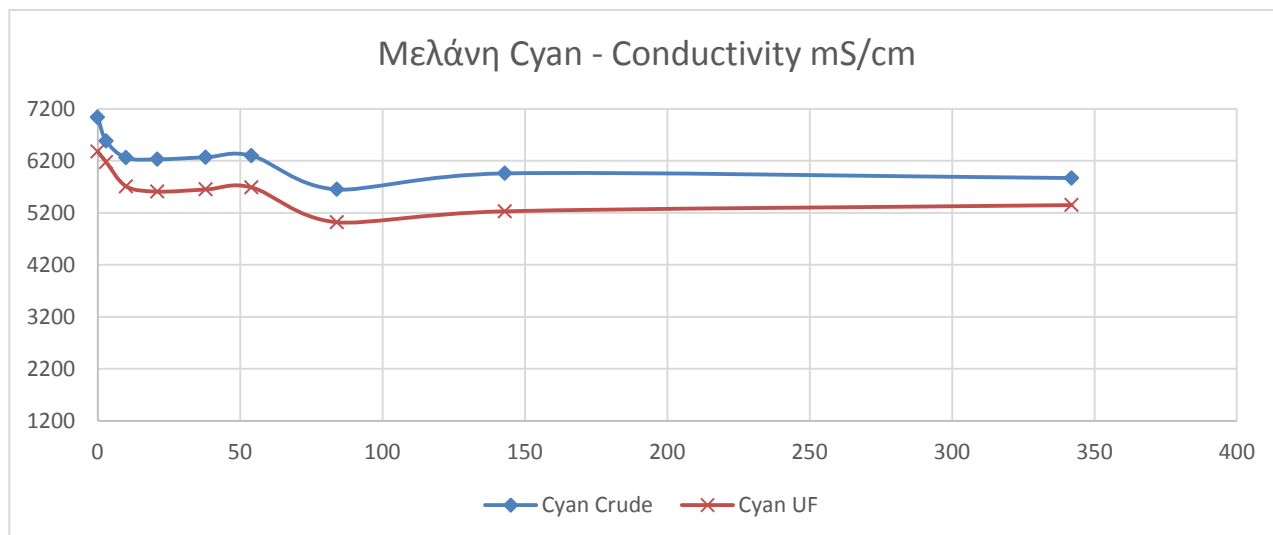
Στην μελάνη Cyan παρατηρείται ότι υπάρχει σχετικά σταθερό pH για την υπερδιηθημένη χρωστική που είναι το pH που φτάνει να αποκτήσει και η ακατέργαστη χρωστική.

## Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Cyan

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Cyan με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Cyan Crude	7040	6580	6260	6230	6270	6300	5650	5960	5870
Cyan UF	6380	6175	5710	5610	5650	5690	5020	5230	5350

Αρχικά μπορούμε να παρατηρήσουμε εύκολα ότι υπάρχει μια αυξημένη αγωγιμότητα στον ακατέργαστο τύπο η οποία είναι αρκετά μειωμένη στον τύπο που έχει υποστεί υπερδιήθηση.



Γράφημα 8 Μετρήσεις αγωγιμότητας μελάνης Cyan

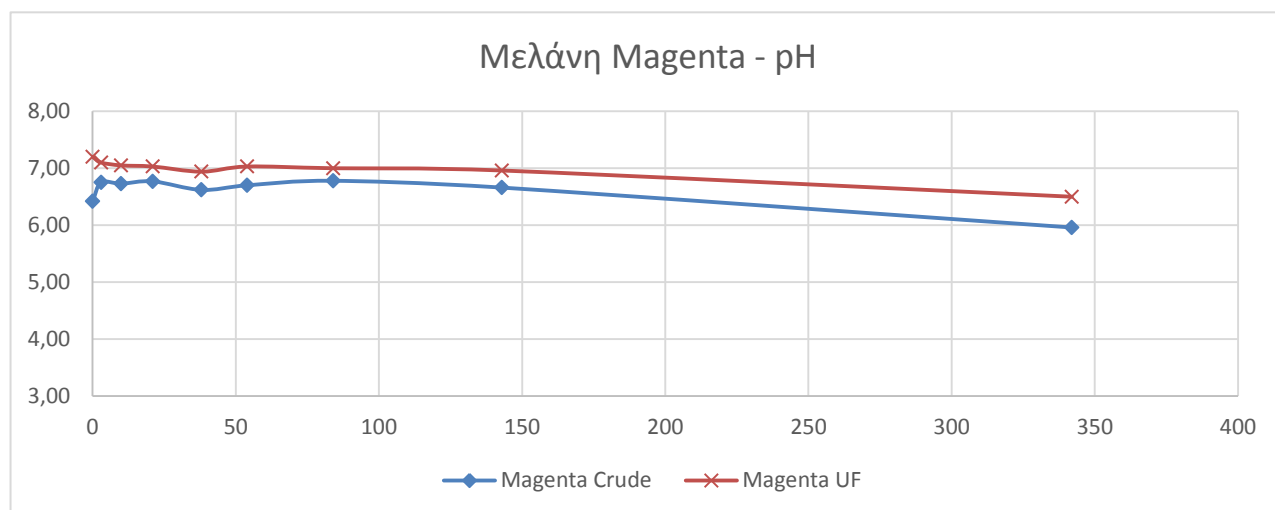
Από το γράφημα μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε τις μεγάλες διαφορές στην αγωγιμότητα και την αρχική περίοδο σταθεροποίησης της μελάνης. Επίσης παρατηρούμε μια απότομη μείωση της αγωγιμότητας λίγο μετά τις 50 ημέρες η οποία σταθεροποιείται μετά από περίπου 30-35 ημέρες και έπειτα η αγωγιμότητα αυξάνεται με σταθερό ρυθμό. Αυτή είναι μια μη-αναμενόμενη πτώση της αγωγιμότητας και παρατηρείται μόνο στην συγκεκριμένη χρωστική. Η συμπεριφορά είναι πολύ πιθανό να οφείλεται σε κάποιο συγκεκριμένο δομικό χαρακτηριστικό της χρωστικής αυτής.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Magenta

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Magenta με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Magenta Crude	6,42	6,75	6,73	6,77	6,62	6,70	6,78	6,66	5,96
Magenta UF	7,20	7,10	7,05	7,03	6,94	7,03	7,00	6,96	6,50

Στις μελάνες Magenta παρατηρούμε ότι το pH της υπερδιηθημένης χρωστικής είναι υψηλότερο από αυτό της ακατέργαστης χρωστικής. Αυτό σημαίνει ότι ίσως υπάρχει κάποιο όξινο ιόν το οποίο αφαιρείται από της διεργασία καθαρισμού.



Γράφημα 9 Μετρήσεις pH μελάνης Magenta

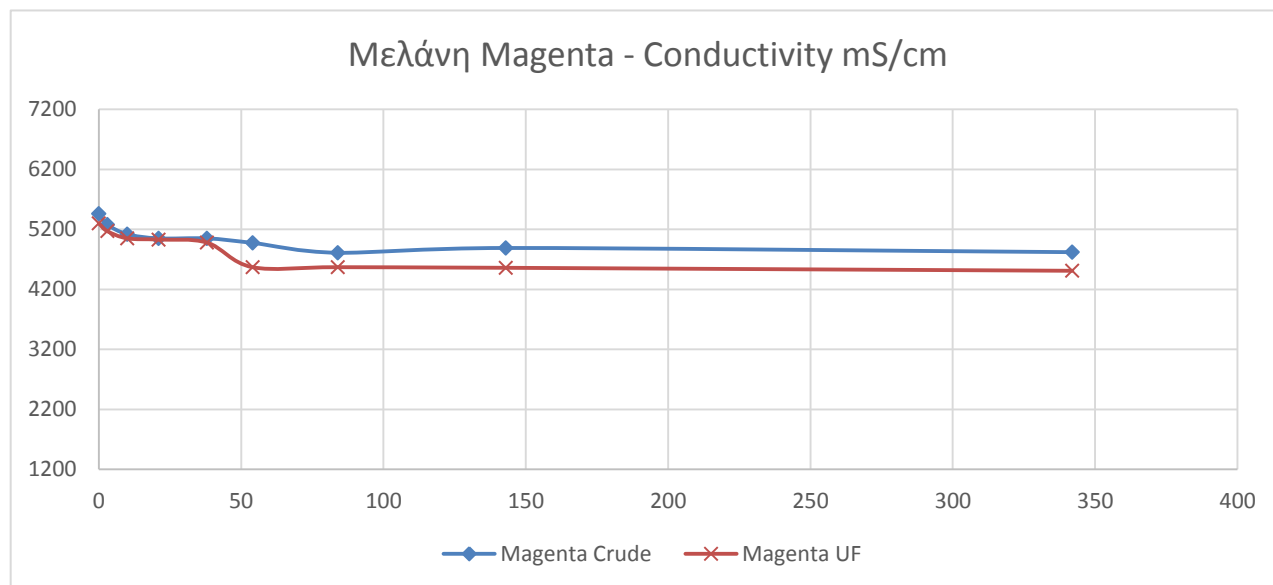
Από το γράφημα είναι επίσης εμφανή η ιδιαίτερη συμπεριφορά της μελάνης Magenta. Όμως παρατηρούμε και πάλι την σταδιακή μείωση του pH με το πέρας του χρόνου.

### Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Magenta

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Magenta με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Magenta Crude	5460	5280	5120	5050	5050	4975	4810	4890	4820
Magenta UF	5300	5170	5050	5030	4980	4570	4570	4560	4510

Στις μετρήσεις αγωγιμότητας παρατηρούμε ότι όντως οι αγωγιμότητες της υπερδιηθημένης χρωστικής είναι χαμηλότερες. Αυτό σημαίνει ότι η διεργασία της υπερδιήθησης όντως μείωσε τα ελεύθερα ιόντα και προσμίξεις που υπήρχαν στην χρωστική και η συμπεριφορά της χρωστικής όσον αφορά το pH είναι φυσιολογική.



Γράφημα 10 Μετρήσεις αγωγιμότητας μελάνης Magenta

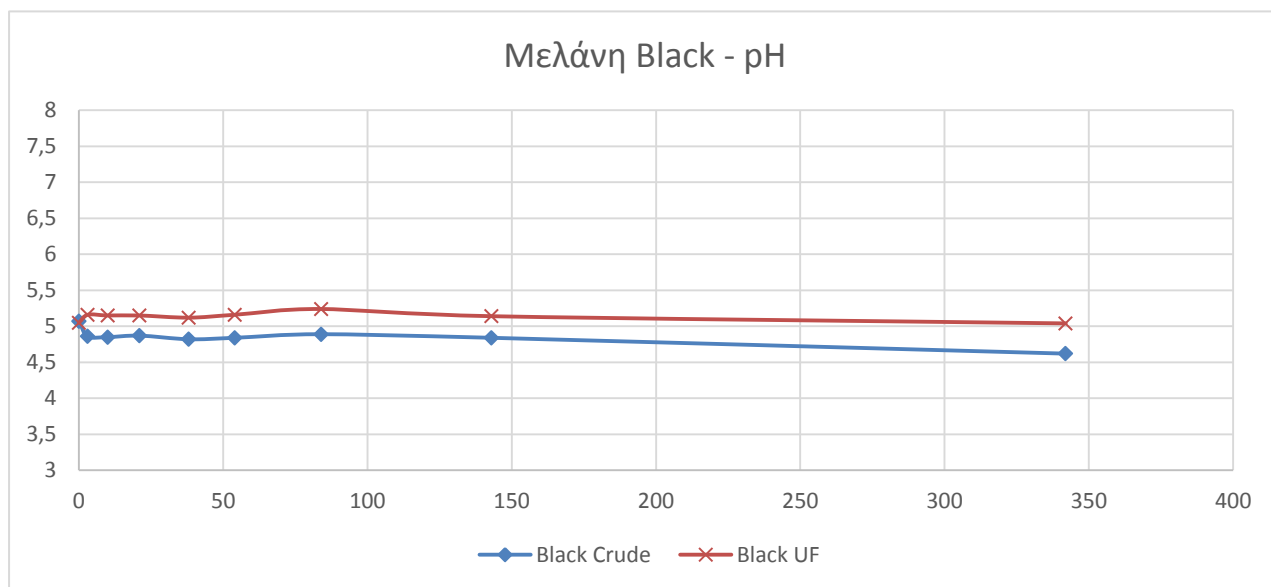
Από το γράφημα είναι εμφανής και στην μελάνη Magenta μια πτώση της αγωγιμότητας που συμβαίνει κοντά στις 40 ημέρες και σταθεροποιείται στις επόμενες 10 ημέρες.

### Σταθερότητα pH της μελάνης Black

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH της μελάνης Black με το πέρας του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών της ιδιότητας αυτής :

Μετρήσεις pH - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Black Crude	5,07	4,86	4,85	4,87	4,82	4,84	4,89	4,84	4,62
Black UF	5,05	5,16	5,15	5,15	5,12	5,16	5,24	5,14	5,04

Στην χρωστική Black επίσης παρατηρούμε ότι οι τιμές pH της ακατέργαστης χρωστικής είναι χαμηλότερες από αυτές της υπερδιηθημένης. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ίσως κάποιο όξινο ιόν το οποίο αφαιρείται από της διεργασία καθαρισμού.



Γράφημα 11 Μετρήσεις pH της μελάνης Black

Από το γράφημα παρατηρούμε ότι η μελάνη έχει αρκετά σταθερό pH με το πέρασ του χρόνου.

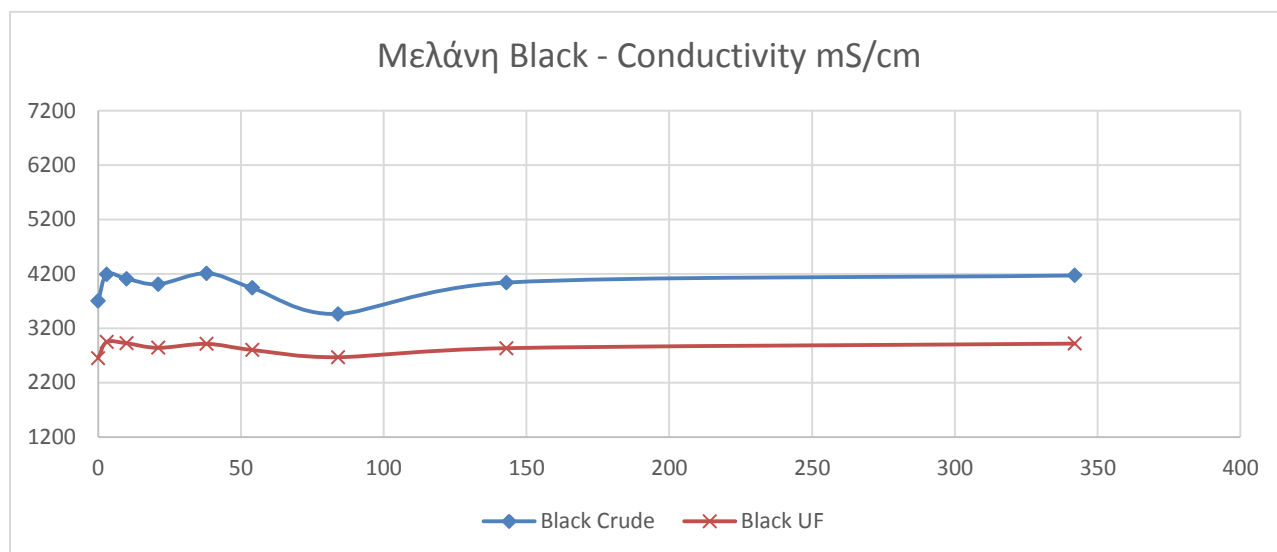
### Σταθερότητα αγωγιμότητας της μελάνης Black

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Black με το πέρασ του χρόνου και γίνεται μια εξήγηση των μεταβολών τα ιδιότητας αυτής :

Αγωγιμότητα mS/cm - Μέρες	0	3	10	21	38	54	84	143	342
Black Crude	3700	4190	4110	4010	4210	3940	3461	4040	4170
Black UF	2650	2946	2923	2840	2912	2800	2667	2833	2917

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων αγωγιμότητας μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σαφώς η διεργασία υπερδιήθησης καθάρισε πολύ αποδοτικά την μελάνη αφού η αγωγιμότητα έχει μειωθεί κατά τουλάχιστον 25%.





Γράφημα 12 Μετρήσεις αγωγιμότητας της μελάνης Black

Από το γράφημα παρατηρούμε και πάλι ότι οι τιμές αγωγιμότητας στην μελάνη που έχει υποστεί υπερδιήθηση είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές της ακατέργαστης χρωστικής.

### Συμπεράσματα από τις μετρήσεις σταθερότητας

Όσον αφορά τις ιδιότητες pH και αγωγιμότητα, όπως έχει παρουσιαστεί και στο τμήμα με τίτλο «Ιδιότητες μελανών» στο θεωρητικό κομμάτι, πρέπει να βρίσκονται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών για να έχουμε τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Συγκεκριμένα οι τιμές pH πρέπει να κυμαίνονται από 6-8 και οι αγωγιμότητες πρέπει να είναι κάτω από 6000 mS/cm.

Το pH των δικών μας χρωστικών είναι ιδιαίτερα χαμηλό, με μόνο την μελάνη Magenta να έχει pH ικανό να θεωρηθεί εντός του εύρους. Αυτό ίσως να οφείλεται εν μέρει στην ιδιαίτερα όξινη συμπεριφορά που έχουν τα χρωστικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς πρόκειται για πολυδραστικά χρωστικά με μεγάλο μοριακό βάρος. Αυτό καθιστά δύσκολη την διαλυτοποίησή τους και επιτακτική την ανάγκη προσθήκης ομάδων που θα αυξήσουν την διαλυτότητα και θα έχουν καλύτερες αντοχές σε υδρόλυση. Αυτό σημαίνει ότι τα χρωστικά θα έχουν σίγουρα πολλαπλές

σουλφοομάδες που θα μειώνουν το pH. Είναι αναμενόμενο λοιπόν ότι το pH θα είναι ιδιαίτερα χαμηλό και αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό που καθιστά ιδιαίτερες αυτές τις πολυδραστικές μελάνες.

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας σε όλες τις μελάνες είναι πολύ καλές και οι μετρήσεις ειδικά στις υπερδιηθημένες χρωστικές είναι όπως τις θέλουμε για τους σκοπούς μας.

## Εκτύπωση σε ύφασμα και αντοχή στην πλύση

Η εκτύπωση σε βαμβακερό ύφασμα έγινε με προκατεργασία του βαμβακερού υφάσματος για την προετοιμασία του για το τύπωμα. Η εκτύπωση έγινε με σκοπό την μελέτη της αντοχής του τυπώματος σε πλύσιμο.

Η προκατεργασία έγινε σε τρία στάδια και χρησιμοποιώντας την εξής τεχνική :

1. Αρχικά έγινε λεύκανση με υπεροξείδιο παρουσία υπερλαμπρυντικού παράγοντα σε υψηλή θερμοκρασία για 30 λεπτά. Το διάλυμα είχε περιεκτικότητα 0.5% σε υπεροξείδιο. Το ύφασμα ξεπλύθηκε και στέγνωσε σε θερμοκρασία 80 βαθμών κελσίου.
2. Έπειτα ακολούθησε ένα στάδιο προκατεργασίας του υφάσματος για βελτίωση της απόδοσης της επόμενης φάσης προκατεργασίας. Το ύφασμα κατεργάστηκε σε θερμοκρασία 90 βαθμών κελσίου με ένα διάλυμα διαβρέκτη και ανθρακικού νατρίου περιεκτικότητας 4% για 30 λεπτά. Έπειτα ξεπλύθηκε και στέγνωσε στους 80 βαθμούς κελσίου.
3. Για το τελευταίο στάδιο προκατεργασίας προστέθηκαν σε μια μεγάλη φιάλη :
  - 100 γ Infapret 7010
  - 200 γ Ουρία
  - 40 γ Ανθρακικό Νάτριο

Στο διάλυμα συμπληρώθηκε νερό ώστε να γίνει συνολικά 1 λίτρο. Θερμάνθηκε στους 50 βαθμούς κελσίου και προστέθηκε σε αυτό το ύφασμα για περίπου 30 λεπτά. Έπειτα χωρίς να ξεπλυθεί το ύφασμα πατήθηκε με κύλινδρο για να γίνει ίσιο και αφέθηκε να στεγνώσει στους 80 βαθμούς.

Για την εκτύπωση χρησιμοποιήθηκε ένας φωτογραφικός εκτυπωτής inkjet ο οποίος μετατράπηκε για τον σκοπό μας ώστε να εκτυπώνει πάνω σε ύφασμα που κολλήσαμε σε ένα φύλλο χαρτί μεγέθους A5 για να διατηρηθεί το ύφασμα επίπεδο. Χρησιμοποιήθηκε η σειρά CMYK των μελανών μας.

Έπειτα από την εκτύπωση το ύφασμα πέρασε στο στάδιο της μετακατεργασίας για να γίνει το φιξάρισμα της χρωστικής στις ίνες με υψηλή θερμοκρασία. Αυτό έγινε

σε φούρνο στους 160 βαθμούς κελσίου με υψηλή υγρασία για 5 λεπτά. Έπειτα από το φιξάρισμα το ύφασμα πλύθηκε για να απομακρυνθεί τυχόν υδρολυμένη χρωστική σε στάδια διαφορετικών θερμοκρασιών 20, 60 και 80 βαθμών κελσίου.

Ακολούθησαν μετρήσεις αντοχής στο πλύσιμο με βάση το πρότυπο BS 1006:1990 οι οποίες ήταν εξαιρετικές (5 στην γκρι κλίμακα) όσον αφορά την απώλεια χρώματος και τον χρωματισμό πολύντου μάρτυρα.

## Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα

Η σύγχρονη βιομηχανία απαιτεί την εξέλιξη των προϊόντων σε όλους τους τομείς. Έτσι και η βιομηχανία ενδυμάτων και υφασμάτων αναπτύσσεται πολύ γρήγορα. Η αγορά τροφοδοτείται με νέα υλικά και καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας.

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν υδατογενείς μελάνες αντίδρασης με νέες χρωστικές οι οποίες είναι διαθέσιμες εμπορικά και μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους. Έπειτα χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία inkjet για την εφαρμογή τους σε φυσικό υπόστρωμα (βαμβάκι).

Οι μελάνες παρασκευάστηκαν ώστε να τηρούν τις προδιαγραφές με μια απόκλιση από τις φυσιολογικές τιμές pH λόγω της φύσης της χρωστικής. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη χρήσης εκτυπωτών με αντοχή σε ελαφρώς όξινα διαλύματα.

Οι μελάνες αυτές επίσης μελετήθηκαν ως προς τις αντοχές τους με το πέρας του χρόνου για μια περίοδο ενός έτους. Αποτιμήθηκε έτσι η σταθερότητα της μελάνης και η συμβατότητα των συστατικών της. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά καλά καθώς οι τιμές παρέμειναν σχετικά σταθερές μετά από το ένα έτος.

Για την ρύθμιση της επιφανειακής τάσης περίπου στα 29-30 mN/m χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες, διασπορείς και επιφανειοδραστικές ουσίες γενικότερα. Η αγωγιμότητα ρυθμίστηκε με την χρήση της υπερδιήθησης για την μείωση των ιόντων του διαλύματος. Το ιξώδες ρυθμίστηκε με προσθήκη διαλυτών και διασπορέων στο διάλυμα.

Έπειτα από την ψηφιακή εκτύπωση έγινε έλεγχος ιδιοτήτων αντοχής στην πλύση, τα αποτελέσματα του οποίου ήταν άριστα για όλες τις χρωστικές.

## Περίληψη

Περιγράφεται μια μέθοδος παρασκευής υδατογενών μελανών αντίδρασης με χρήση πατενταρισμένων τριδραστικών χρωστικών σε τεχνητό και φυσικό ύφασμα.

Οι υδατογενείς μελάνες περιέχουν επίσης έναν οργανικό διαλύτη που είναι πλήρως αναμίξιμος με το νερό καθώς και την χρωστική. Χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένα ισοπροπυλική αλκοόλη για την παρασκευή. Οι μελάνες ετοιμάστηκαν με βάση τα συστήματα CMYK και RBY. Συνολικά παρασκευάστηκαν έξι μελάνες.

Οι ιδιότητες του pH, ιξώδους, αγωγιμότητας και επιφανειακής τάσης μελετήθηκαν για την περίοδο ενός χρόνου. Η σύσταση των μελανών ήταν σταθερή για αυτήν την περίοδο.

Έπειτα χρησιμοποιήσαμε τις μελάνες για εκτύπωση με συμβατικό εκτυπωτή inkjet σε βαμβακερό ύφασμα. Το τύπωμα έπειτα σταθεροποιήθηκε με χρήση θερμότητας και πλύθηκε. Επίσης εκτιμήθηκε η σταθερότητα του χρώματος έπειτα από πολλούς κύκλους πλύσης με βάση την μέθοδο BS 1006:1990. Τα αποτελέσματα ήταν άριστα.

## **Summary**

### **Reactive inks with tri-functional reactive dyes for digital printing on artificial and natural fabric**

The preparation of water based inks which contain proprietary tri-functional reactive dyes for digital printing on artificial and natural fabric is described.

Water based inks containing a miscible organic solvent and a colorant were prepared. The organic solvent of choice was isopropyl alcohol. The inks were prepared with both CMYK and RBY systems in mind. Therefore six inks were prepared for use with digital printers.

Properties of pH, viscosity, conductivity and surface tension were monitored for a period of one year. The formulation was found to be stable for that period of time.

The inks were used to print with a conventional ink-jet printer on cotton fabric. The printed fabric was then thermostabilized and washed. Determination of color fastness after multiple wash cycles was done using the BS 1006:1990 standard method. The results were excellent.

## Βιβλιογραφία – Πηγές

1. **Ιωάννης Ελευθεριάδης, Ευφορία Τσατσαρώνη, Νικόλαος Νικολαΐδης.** *Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος*. Θεσσαλονίκη : ΣΕΑΒ, 2015.
2. **A., Thornton.** *International Dyer's Index to Textile Auxiliaries*. West Yorkshire : World Textile Publications Ltd., 1994.
3. **Allen, R.** *Colour Chemistry*. Bath : Pitmann Press, 1971.
4. **Zollinger, H.** *Color Chemistry, Synthesis, Properties and applications of Organic Dyes and Pigments*. Weihheim, Federal Republic of Germany : VCH Verleagsgesellschaft, 1987.
5. **Duff, D. G. και Sinclair, R. S.** *Gilles 's Laboratory course in dyeing 4th Edition*. Bradford : The Society of dyers and Colourists, 1989.
6. **Βασιλειάδης, Α. Π.** *Σημειώσεις Βαφικής- Τυποβαφικής*. Αθήνα : Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1984.
7. **Griffiths, J.** *Colour and Constitution of Organic Molecules*. s.l. : Academic Press, 1976. σσ. σελ. 81-82. 1976.
8. **The Society of Dyers and Colourists.** *Colour Index*. 3η έκδοση. Bradford : American Association of Textile Chemists and Colourists, 1975.
9. **Κεχαγιόγλου, Αριστείδης Χ. Ι.** *Αρωματικές Ενώσεις. Βιομηχανική Οργανική Χημεία*. Θεσσαλονίκη : s.n., 1984, σσ. 274-293.
10. **Παπαγεωργίου, Β.** *Κυκλικές Ενώσεις. Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία*. Θεσσαλονίκη : s.n., 1986, σ. 117.
11. **K. Hunger, P. Mische, W. Rieper , R. Raue, Ed. F. Thomas Campell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville.** *Ulmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A3*. 1985. σσ. 247-250.



12. **J.M.Tedder.** *The Chemistry of Synthetic Dyes Vol III.* New York and London : K. Venkataraman, 1970.
13. **K.Venkataraman.** *The Chemistry of Synthetic Dyes Vol. I.* New York : Academic Press Inc., 1952.
14. **Sinclair, David G. Duff & Roy S.** *Giles's Laboratory course in dyeing.* Fourth Edition. s.l. : Society of Dyers and Colourists. σ. 24.
15. **Lewis, David M.** Colour and Textile Chemistry - A Lucky Career Choice. *American Association of Textile Chemists and Colorists Review.* 2009, 9.
16. **G., Hoechst A.** *EP 624630* 1993.
17. **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.* 2002, 53.
18. **Forgacs E, Cserhati T, Oros G.** Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ Int.* 2004, 30.
19. **J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J.** *Journal of Photochemistry and Photobiology.* 2006, 180, σ. 196.
20. **Zeman, L.J Zydney, A.L.** *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications.* New York : Marcel Dekker Inc., 1996.
21. **Seader, J.D. & Henley, E.J.** *Separation Process Principles.* New York : John Wiley & Sons, Inc, 1998.
22. **Humphrey, J.M. & Keller II G.E.** *Separation Process Technology: Performance, Selection, Scale up.* New York : McGraw-Hill, 1997.
23. **Μαρκόπουλος, Ν. Ι.** *Διεργασίες Διαχωρισμού με μεμβράνες.* Θεσσαλονίκη : University Studio Press, 2002. σσ. 85-87.
24. **Μ., Μήτρακας.** *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού.* s.l. : Εκδόσεις Τζιόλα, 2001.

25. **M., Cheryan.** *Membrane chemistry, structure and function in Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.* Lancaster, Pennsylvania, U.S.A : Technomic Publishing Inc., 1998.

26. **A.J., Merry.** Membrane equipment and plant design. [συγγρ. βιβλίου] Hughes R. Scott K. *Industrial Membrane Separation Technology.* Glasgow : Springer, Dordrecht, 1996.

27. **Moyers C.G., Newman J., Pohl H.A., Pollock K.** Alternative Separation Processes. [συγγρ. βιβλίου] D.W. Green, J.O. Maloney R.H Perry. *Perry's Chemical Engineers Handbook.* New York : Mc Graw Hill, 1999.

28. **Koros J.W., Na H.Y., Shimidzu T.** Terminology for Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996). *Journal of Membrane Science.* 1996, 120, σσ. 149-159.

29. **S. Šostar-Turk, M. Simonič, I. Petrinic.** Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes and Pigments.* 2005, Τόμ. 2, 64, σσ. 147-152.

30. **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.* 2001, 138, σσ. 75-82.

31. **Le, H. P.** Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology.* 1998, 42, σσ. 49-62.

32. **L. Lin, X. Bai.** Ink-jet technology: status quo and future – relevance to surface coatings. *Pigment and Resin Technology.* 4, 2004, 33, σσ. 238-244.

33. *A Comparison of the Image Stability of Digital Photographic prints Produced by Various Desktop Output Technologies.* **D. E. Bugner, P. Artz.** San Diego, California : s.n., 29 Sept.- 4 Oct 2002. IS & T's NIP 18 International Conference on Digital Printing Technologies.

34. **Hudd, A.** *Print & Image Quality.* London, England : Imperial College, 2008.

35. **D. Sarma, S. Liker.** Water-based Inks for Textile Printing. *21st International Conference on Digital Printing Technologies.* 2005.

36. **M. Holbrook, B. Meyrick.** *Aqueous Ink Compositions*. W.O. 1998014524 1998.
37. **A. Umada, K. Azuma, N. Tanaka, N. Takizawa, T. Tsutsumi.** *Water-Based Ink For Inkjet Printing*. WO2006046759 2006.
38. **Phillips, T.** *DOD Printhead Considerations*. London, England : Imperial College, 2008.
39. **Rolf G. Kuehni, Andreas Schwarz.** *Color Ordered: A Survey of Color Systems from Antiquity to the Present*. s.l. : Oxford University Press, 2008.
40. **Gurney, James.** *Color and Light: A Guide for the Realist Painter*. Kansas City : Andrews McMeel Publishing, 2010.
41. **European Color Initiative.** *ECI-Guidelines*. 1.1. s.l. : European Color Initiative, 1999.
42. **X-Rite Incorporated.** *The Color Guide and Glossary*. Grandville, MI : s.n., 2004.
43. **Loser E., Tobler H.P., Ujiie H.** *ICC Color Management for Digital Ink Jet Textile Printing*. Cambridge : Woodhead Publishers, 2006.
44. **Nobbs, A. Gilchrist and J. J.** *Soc. Dyers and Colorists*. 115, 1999, 4-7.
45. **Chong, T. F.** *Review of Progress in Coloration*. 1988, 18, σσ. 47-55.
46. **Ward, S. M. Jaeckel and C. D.** *Journal of the Society of Dyers and Colorists*. 1976, 92, σσ. 353-363.
47. **C. Teodosiu, M. C. Petronela.** Experimental Assesment of Nanofiltration for the Removal of Chlorophenols from Aqueous Effluents. *Environmental engineering and management journal* . 2017.
48. **Lide, David R.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. s.l. : CRC Press, 2003. ISBN 9780849304842.

49. **Z. L.Liu, Z.L.Cui, Z.K.Zhang.** *Materials Characterization*. 2005, 53, σ. 123.
50. **J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006, 62, σ. 329.
51. **J.T., Pearce Col. Lloyd. J.R. and Guthrie.** The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A Review. *Dyes and Pigments*. 2003, Τόμ. 3, 58, σσ. 179-196.
52. **Allen S.J., and Koumanova B.** Decolorization of water/wastewater using adsorption. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2005, 40, σσ. 175-192.
53. **Philippe C, Roberto B, Willy V.** Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chemical Technology Biotechnology*. 1998, 72, σσ. 289-302.
54. **Seshardi S, Bishop PL, Agha AM.** Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in waste water. *Waste Management*. 1994, 15, σσ. 127-137.
55. **R.A., Isaac.** Disinfection chemistry. *Waste environmental technology*. 1996, 8, σσ. 47-51.
56. **Hitchcock D.R., Law S.E., Wu J., Williams P.L.** Determining toxicity trends in the ozonation of synthetic dye wastewaters using the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1998, 34.
57. **Ciardelli G, Ranieri N.** The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*. 2001, 35, σσ. 567-572.
58. **Ganesh R, Boardman G, Micheslen D.** Fate of azo dyes in sludges. *Water Research*. 1994, 28, σσ. 1367-1376.
59. **A.H., Konsowa.** Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation and electroflocculation. *Water Research*. 2001, 35, σσ. 567-572.

60. **Papic S, Koprivanac N, Loncaric Bozic A, Metes A.** Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*. 2004, 62, σσ. 291-308.

61. **P.K., Malik.** Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, 113, σσ. 81-108.