



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας 3

Εφαρμογή Μη Τοξικών Χρωστικών σε Γραμμικά Ινοποιήσιμα Πολυμερή

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Γκοχάρ Α. Σανγκογιάν

ΑΘΗΝΑ 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας 3

Εφαρμογή Μη Τοξικών Χρωστικών σε Γραμμικά Ινοποιήσιμα Πολυμερή

Application of Non-Toxic Dyes in Linear Spinnable Polymers

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Γκοχάρ Α. Σανγκογιάν

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Παναγιώτα Γ. Φραγκούλη

ΑΘΗΝΑ 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας 3

Εφαρμογή Μη Τοξικών Χρωστικών σε Γραμμικά Ινοποιήσιμα Πολυμερή

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Γκοχάρ Α. Σανγκογιάν

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Παναγιώτα Γ. Φραγκούλη

Αλέξανδρος Α. Βασιλειάδης

Νικόλαος Καραπέτης

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας 3

Δήλωση Συγγραφέα Διπλωματικής Εργασίας

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Γκοχάρ Σανγκογιάν του Αβετίς, με αριθμό μητρώου 70147291, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής, δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

Γκοχάρ Α. Σανγκογιάν

Η παρούσα πτυχιακή εργασία είναι αφιερωμένη στον παππού μου Σπυρίδι Διλιγησιλι

Ευχαριστίες

Ανεξάρτητα από τις προσπάθειές μου να διατυπώσω τα συναισθήματά μου, τα λόγια μου μπορεί να μην εκφράζουν επαρκώς την ευγνωμοσύνη μου προς τα άτομα της ζωής μου. Καταρχάς, εκτιμώ βαθύτατα την αγαπημένη μου οικογένεια και τους φίλους, που είναι σταθερά δίπλα μου και με στηρίζουν ολόψυχα σε κάθε απόφαση και κατεύθυνση που επιδιώκω. Επιπλέον, σε περιόδους δυσκολίας, μου παρέχουν αταλάντευτη καθοδήγηση, φωτίζοντας το μονοπάτι που προσπαθώ να ακολουθήσω και υπενθυμίζοντάς μου τις φιλοδοξίες μου. Ευχαριστώ θερμά την εταιρεία ABIO και την Helen Garginyan για την παροχή των χρωστικών, χωρίς τις οποίες δεν θα ήταν δυνατή η παρούσα διπλωματική εργασία. Οφείλω, επίσης, ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Α. Α. Βασιλειάδη για τις ανεκτίμητες συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγησή του σε όλη αυτήν την ερευνητική προσπάθεια.

Τελευταίο, αλλά σίγουρα όχι λιγότερο σημαντικό, θα ήθελα να εκφράσω την εγκάρδια εκτίμησή μου στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου Παναγιώτα Φραγκούλη. Της είμαι βαθύτατα ευγνώμων, διότι μου εμπιστεύτηκε αυτό το θέμα της διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την ακλόνητη υπομονή, την καθοδήγηση και τις υποδείξεις της. Η βαθιά γνώση και η καθοδήγησή της όχι μόνο διαμόρφωσαν τις ερευνητικές μου δεξιότητες, αλλά με βοήθησαν να συνειδητοποιήσω την αγάπη μου για την έρευνα.

Περίληψη

Οι φυσικές χρωστικές, ως τα πρώτα χρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ιστορία, έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στις τεχνολογικές εξελίξεις και στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η ανάπτυξη, τόσο των φυσικών, όσο και των συνθετικών χρωμάτων, έχει οδηγήσει σε επανάσταση διαφόρων βιομηχανιών, επηρεάζοντας τη λειτουργικότητα και την αισθητική τους. Λόγω των αυστηρών προδιαγραφών στη χρήση συνθετικών χρωστικών, έχει υπάρξει υψηλός βαθμός έρευνας και ενδιαφέροντος για την εξερεύνηση των φυσικών χρωστικών ως εναλλακτικής λύσης. Για να εξασφαλιστεί ότι οι ειδικές απαιτήσεις είναι κατάλληλες για ειδικές εφαρμογές, είναι ουσιώδες να διαθέτουν οι χρωστικές ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά, όπως απόχρωση, αντοχή στο φως, θερμική σταθερότητα, μη τοξικότητα, αντοχές χρωματισμού, ικανότητα διασποράς, διαφάνεια ή αδιαφάνεια χρωματισμού και αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια. Στην παρούσα εργασία στόχος είναι η διερεύνηση των ειδών και των χημικών δομών φυσικών μη τοξικών χρωστικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται στη βαφή γραμμικών ινοποιήσιμων πολυμερών. Συνοψίζοντας το κύριο σημείο εδώ, στην έρευνα αυτή θα αναφερθεί η σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς μέσω της μεθόδου γραμμής υψηλού κενού, η διεργασία βαφής του πολυμερούς με τη χρήση φυσικών χρωστικών και ο χαρακτηρισμός του προκύπτοντος βαμμένου πολυμερούς. Η εξέταση της διεργασίας βαφής πολυμερών με τη χρήση φυσικών χρωστικών παρέχει πολύτιμες γνώσεις για τη συμβατότητα και την απόδοσή τους σε διάφορες εφαρμογές.

Synopsis

Natural colourants, as the first dyestuffs used historically, have played a significant role in technological advancements and human activities. The development of both natural and synthetic dyes has revolutionized various industries by impacting their functionality and aesthetic appeal. Due to strict regulations on the use of synthetic colourants, there has been a considerable amount of research and interest in exploring natural colourants as an alternative. To ensure that the specific requirements are suitable for specific applications, it is essential that colourants possess certain basic characteristics such as hue, lightfastness, thermal stability, non-toxicity, fastness properties, dispersion capability, transparency or opacity of colouration, and resistance to chemical reagents. This thesis aims to investigate the types and chemical structures of natural non-toxic dyes used in dyeing applications of linear spinnable polymers. To recapitulate the main point here, in this research the synthesis of a diblock copolymer through the high vacuum line method, the dyeing process of the polymer using natural colourants, and the characterization of the resulting-coloured polymer will be reported. Examining the dyeing process of polymers using natural colourants provides valuable insights into their compatibility and performance in different applications.

Κατάλογος Συντομογραφιών

Σύντμηση	Αγγλική Ορολογία	Ελληνική Ορολογία
EMR	E lectro M agnetic R adiation	Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία
¹H NMR	¹H Nuclear M agnetic R esonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός Πρωτονίου
I	I soprene	Ισοπρένιο
IR	I nfra R ed	Υπέρυθρο
MO	M embrane O smometry	Ωσμομετρία Μεμβράνης
NMR	N uclear M agnetic R esonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
PI	P oly I soprene	Πολυισοπρένιο
PPTA	P oly- <i>p</i> - P henylene T erephthalamide	Πολυ-π-Φαινυλενοτερεφθαλαμίδιο
PS	P oly S tylene	Πολυστυρένιο
PS-<i>b</i>-PI	P oly S tylene- <i>block</i> - P oly I soprene	Δισυσταδικό Συμπολυμερές Πολυστυρενίου– Πολυισοπρενίου
S	S tylene	Στυρένιο
<i>s</i>-BuLi	<i>sec</i> - B utyl l ithium	Δευτεροταγές Βουτυλλίθιο
SEC	S ize E xclusion C hromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
UV-vis	U ltra V iolet- v isible	Υπεριώδες–Ορατό

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	σελ.
1. Αντίδραση π-φαινυλενοδιαμίνης και τερεφθαλοϋλοχλωριδίου (παραγωγή Kevlar®)	23
2. Απεικόνιση αλυσωτής αντίδρασης	23
3. Γενική περιγραφή των διαδικασιών πολυμερισμού	24
4. Ανιοντικός πολυμερισμός	26
5. Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου	27
6. Γραμμή κενού	29
7. Βασική αρχή της μεθόδου UV-vis	32
8. Καμπύλη βαθμονόμησης απορρόφησης-συγκέντρωσης	33
9. Είδη μεταπτώσεων	35
10. Οργανολογία φασματοφωτομέτρου μονής και διπλής δέσμης	36
11. Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων φθορισμού και φωσφορισμού	38
12. Απομάκρυνση θειοφαινίου και τολουενίου από το βενζένιο του εμπορίου με επίδραση πυκνού H_2SO_4	45
13. Μοριακή δομή στυρενίου	46
14. Μοριακή δομή ισοπρενίου	46
15. Βαθμονομημένοι περιέκτες με εύθραυστους υάλινους υμένες για τον καθαρισμό των μονομερών στυρενίου και ισοπρενίου	47
16. Αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο	47
17. Συσκευή σύνθεσης εκκινητή <i>s</i> -BuLi	48
18. Διάταξη για την απόσταξη εξανίου (διαλύτης) από το τμήμα καθαρισμού στην κυρίως συσκευή	48
19. Σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-πολυισοπρενίου	49
20. Συσκευή σύνθεσης γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-πολυισοπρενίου	50
21. Τελικός αντιδραστήρας πολυμερισμού	51
22. Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης βαφής	55
23. Κλάδος πολυστυρενίου και PS- <i>b</i> -PI στα χρωματογραφήματα SEC για την πορεία σύνθεσης του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυισοπρενίου	60
24. Φάσμα 1H NMR του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS- <i>b</i> -PI	60
25. Βαμμένο δείγμα με 100% ακατέργαστη χρωστική (εκχυλισμένη αιματεΐνη) επί του βάρους του πολυμερούς	63

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας	σελ.
1. Χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες των χρωστικών ουσιών	14
2. Τα συνήθη μονομερή που χρησιμοποιούνται για κάθε αντίδραση	25
3. Χαρακτηριστικά απορρόφησης κοινών χρωμοφόρων και αυξόχρωμων ομάδων	35
4. Οι κύριες δραστικές ομάδες του καμπεχιανού αιματόξυλου	40
5. Οι κύριες δραστικές ομάδες του ξύλου Sappan	43
6. Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS- <i>b</i> -PI	59
7. Είδος και αριθμός των πρωτονίων και χημική μετατόπιση σε ομοπολυμερή (PS, PI)	62
8. Αποτελέσματα βαμμένου πολυμερούς PS- <i>b</i> -PI	65

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 ΘΕΩΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	14
1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	15
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	15
2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	15
2.1.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	17
2.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	18
2.2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	19
2.2.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	20
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	22
3.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ	22
3.1.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	22
3.1.2 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ.....	25
3.1.3 ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ	26
3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ.....	30
3.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ–ΟΡΑΤΟΥ.....	31
3.2.2 ΕΙΔΗ ΜΕΤΑΠΤΩΞΕΩΝ	34
3.2.3 ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ.....	36
3.2.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ UV–vis	36
3.2.5 ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ.....	37
3.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ <i>HAEMATOCXYLUM CAMPECHIANUM</i>	39
3.3.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΜΠΕΧΙΑΝΟΥ ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟΥ	40
3.3.2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ pH ΣΤΟ ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ.....	41
3.4 ΧΡΩΣΤΙΚΗ <i>CAESALPINIA SAPPAN</i>	42
3.4.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΞΥΛΟΥ SAPPAN	43
3.4.2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ pH ΣΤΟ ΞΥΛΟ SAPPAN	44
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	58
5.1 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ PS- <i>b</i> -PI	58
5.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	61
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ <i>HAEMATOCXYLUM CAMPECHIANUM</i> ΚΑΙ <i>CAESALPINIA SAPPAN</i> ΣΕ ΔΕΙΓΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ–ΠΟΛΥΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ (PS- <i>b</i> -PI)...	63
6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	67
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

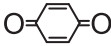
Οι χρωστικές παίζουν σημαντικό ρόλο στη ζωή του ανθρώπου και χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλους τους τομείς. Τα χρώματα χρησιμοποιούνται από την αρχαϊκή εποχή και ήταν ένας από τους τρόπους έκφρασης των σκέψεων και συναισθημάτων των ανθρώπων. Μία από τις παλαιότερες τεχνικές που χρησιμοποιούσαν στους αρχαίους πολιτισμούς ήταν η βαφή ενός υλικού με φυσικές χρωστικές [1]. Αρκετές ιστορικές καταγραφές έχουν δείξει πως ο άνθρωπος ενδιαφερόταν για την εφαρμογή του χρώματος με διάφορους τρόπους, συμπεριλαμβανομένης της διακόσμησης και της ζωγραφικής των σπηλαίων, της βαφής σώματος και των υφασμάτων. Αρχαίοι πολιτισμοί (Αιγυπτιακός, Ινδικός, Κινεζικός, Ελληνικός, Ρωμαϊκός, της Μεσοποταμίας, των Αζτέκων) χρησιμοποιούσαν τις χρωστικές αυτές ουσίες [2–4]. Στην αρχαία Ελλάδα γνώριζαν για τις αιγυπτιακές μεθόδους βαφής, γι' αυτό ήταν τόσο εξοικειωμένοι με αυτήν. Εκτός αυτού, η Ρώμη είχε εμπορικές σχέσεις με την Κίνα και την Αίγυπτο. Το Ινδικό (Indigo), ίσως η αρχαιότερη φυσική χρωστική που χρησιμοποιήθηκε από την ανθρωπότητα, ήταν γνωστή στην Ινδία περίπου πριν από 4000 χρόνια [5,6]. Από το 2500 π.Χ. έως το 800 π.Χ., δηλαδή την εποχή του Χαλκού, στη βόρεια Ευρώπη χρησιμοποιούσαν ως κυανό χρώμα το φυτό Ισάτις (*Isatis Tinctoria*) [7,8]. Εκείνη την εποχή επίσης, η ιώδης χρωστική ήταν περιζήτητη. Ένας τρόπος για την παραγωγή της πορφυρής χρωστικής ήταν η χρήση των κελυφών των οστρακοειδών του γένους *Murex* [9]. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος η χρωστική αυτή ήταν αρκετά ακριβή, διότι για κάθε γραμμάριο χρωστικής χρειάζονταν περίπου 9000 έως 10000 κοχύλια. Για κίτρινες αποχρώσεις το παλαιότερο μέσο βαφής ήταν το άνθος του φυτού κρόκος (*Crocus Sativus*) [8,10], ενώ για ερυθρές αποχρώσεις το φυτό Ριζάρι (*Rubia Tinctorum*), της οικογένειας *Rubiaceae* [8], ήταν η βασική χρωστική του μεσαίωνα στην Ευρώπη. Μια άλλου είδους γνωστή φυσική χρωστική εκείνη την περίοδο ήταν επίσης οι χρωστικές από κοχενίλλη (*Cochineal*), με την οποία μπορούσαν να παράγουν ερυθρό χρώμα. Υποστηρίζεται ότι το έντομο προέρχεται από το Μεξικό και εισήχθη στην Ευρώπη στις αρχές του 16^{ου} αιώνα από τους Ισπανούς μετά την ανακάλυψη της Αμερικής [10]. Ωστόσο, ανακαλύφθηκε ότι υπήρχαν έντομα κοχενίλλης και στις πεδιάδες του Αραράτ, καθώς βρέθηκε να χρησιμοποιείται η χρωστική κοχενίλλης σε χειρόγραφα, ειδώλια και υφάσματα κατά την ελληνιστική και την βυζαντινή περίοδο [11–14]. Μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα χρησιμοποιούνταν οι φυσικές χρωστικές, ώσπου το 1856 ανακαλύφθηκε από τον William Perkin η πρώτη συνθετική χρωστική, δηλαδή η μωβείνη [15]. Η ανακάλυψη αυτή

κέντρισε το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών και αποφάσισαν να βρουν τρόπους και να τελειοποιήσουν τις ιδιότητες των συνθετικών χρωστικών, ώστε να ικανοποιήσουν τις υψηλές απαιτήσεις της καταναλωτικής αγοράς.

1.1 ΘΕΩΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Προκειμένου να καταστούν σαφέστερα όσα θα αναφερθούν παρακάτω, κρίνεται απαραίτητο να διευκρινιστεί ο χαρακτηρισμός των χρωμάτων. Το χρώμα είναι μία μέθοδος κωδικοποίησης από το ανθρώπινο νευρικό σύστημα για να διαφοροποιήσει τα μήκη κύματος του φωτός που προσπίπτουν στον οφθαλμό. Τα μήκη κύματος που μπορούν να διακριθούν από τον άνθρωπο κυμαίνονται μεταξύ 400–700 nm, γι' αυτό και ονομάζεται ορατή περιοχή του φάσματος. Δεν υπάρχει στη φύση χρώμα, αλλά υπάρχει χρωματική εντύπωση που «παράγεται» από τον εγκέφαλο [1]. Στη σύγχρονη εποχή η πλειονότητα των χρωμάτων παρασκευάζεται με βάση την αρχή της διαζώτωσης και της σύζευξης [16]. Το χρώμα χαρακτηρίζεται από την παρουσία ορισμένων χημικών ομάδων στο μόριό του. Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως χρώμα, είναι απαραίτητο να υπάρχει η δυνατότητα να προσδίδει χρώμα στο προς βαφή υλικό. Αυτές οι δραστικές ομάδες ταξινομούνται σε χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες.

Πίνακας 1. Χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες των χρωστικών ουσιών

ΧΡΩΜΟΦΟΡΕΣ ΟΜΑΔΕΣ		ΑΥΞΟΧΡΩΜΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	
Νιτρομάδα	–NO ₂	Υδροξυλομάδα	–OH
Νιτρωδομάδα	–NO	Αμινομάδα	–NH ₂
Αζωομάδα	–N=N–	Καρβοξυλομάδα	–COOH
Καρβονυλομάδα	>C=O	Σουλφονομάδα	–SO ₃ H
Βινυλομάδα	>C=C<	Κυανομάδα	–CN
Κινοειδής Δακτύλιος		Αλογονομάδα	–Cl, –Br

Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία χρωματικής αίσθησης (ορατού χρωματισμού) στις ενώσεις που περιέχονται, ενώ η παρουσία των αυξόχρωμων ομάδων είναι υπεύθυνη στην ενίσχυση του χρωματικού αποτελέσματος [15]. Μια χρωστική ουσία αποτελείται από χρωμοφόρες ομάδες και αυξόχρωμες ομάδες, οι κυριότερες από τις οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι χρωστικές εφαρμόζονται σε διάφορα υλικά και σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών και γενικά στους εξής τομείς [17]:

1. Κλωστοϋφαντουργίας
2. Τροφίμων και Ποτών
3. Φαρμάκων
4. Καλλυντικών
5. Χρωμάτων, Βερνικιών και Μελανιών.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Ως φυσικά χρώματα ορίζονται οι χρωστικές που απομονώνονται από ζώα, φυτά και ορυκτά με καθόλου ή ελάχιστες χημικές επεξεργασίες. Οι χρωστικές αυτές χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, στα υφάσματα, στα φάρμακα, στα καλλυντικά και σε άλλα παρόμοια προϊόντα που απαιτούν χρωματισμό [5,6].

2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι φυσικές χρωστικές ταξινομούνται κυρίως σε 3 είδη [2,7], με βάση:

➤ Την Πηγή Προέλευσης:

1. Φυτικής Προέλευσης: Χρησιμοποιούνται φυτά για την εξαγωγή των φυσικών χρωστικών. Η χρωστική ύλη μπορεί να ληφθεί από οποιοδήποτε τμήμα του φυτού.
2. Ζωικής Προέλευσης: Η κύρια πηγή ήταν τα έντομα και παρείχαν το ερυθρό χρώμα.

3. Ορυκτής Προέλευσης: Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα ανόργανα άλατα και τα οξείδια μετάλλων.

➤ Τον Τρόπο Σύνδεσης:

1. Όξινα χρώματα (Acid Dyes)
2. Βασικά χρώματα (Basic Dyes)
3. Απευθείας βάφοντα χρώματα (Direct Dyes)
4. Χρώματα αναγωγής (Vat Dyes)
5. Χρώματα διασποράς (Disperse Dyes)
6. Χρώματα προστύψεως (Mordant Dyes).

➤ Τη Χημική Δομή: Η ταξινόμηση των φυσικών χρωστικών με βάση τη χημική τους δομή είναι το καταλληλότερο και ευρύτερα αποδεκτό σύστημα ταξινόμησης, διότι επιτρέπει τον εύκολο εντοπισμό χρωστικών που ανήκουν σε μια συγκεκριμένη χημική κατηγορία με συγκεκριμένες ιδιότητες [5,18].

1. Ινδικό (Indigo): Θεωρείται μία από τις κυριότερες και σημαντικές χρωστικές, καθώς είναι από τις αρχαιότερες χρωστικές που έχει χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο. Η ινδικοτίνη βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φύλλα ορισμένων ειδών ινδικοφόρου (Indigofera) [5,8].
2. Ανθρακινόνη (Anthraquinone): Οι χρωστικές που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία έχουν δομή ανθρακινόνης και λαμβάνονται από φυτά και έντομα [18].
3. Φλαβονοειδή (Flavonoids): Τα φλαβονοειδή παρέχουν τη μεγαλύτερη ομάδα φυτικών χρωστικών ουσιών που τα χρώματα κυμαίνονται σε ανοιχτό κίτρινο, σκούρο κίτρινο, πορτοκαλί, ερυθρό και κυανό [7,18].
4. Καροτενοειδή (Carotenoids): Το όνομα της κατηγορίας προέρχεται από την πορτοκαλί χρωστική ουσία που βρίσκεται στα καρότα. Τα καροτενοειδή βρίσκονται σχεδόν σε όλες τις οικογένειες φυτών και σε ορισμένους άλλους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Μόνο τα φυτά, οι μύκητες και οι προκαρυώτες

είναι σε θέση να συνθέτουν καροτενοειδή. Το χρώμα των καροτενοειδών οφείλεται στην παρουσία μακρών συζευγμένων διπλών δεσμών. Απορροφούν το φως στην περιοχή 400–500 nm του φάσματος και αυτό δημιουργεί το κίτρινο, πορτοκαλί και ερυθρό χρωματικό αποτέλεσμα [7].

2.1.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι φυσικές χρωστικές διαθέτουν ποικίλα πλεονεκτήματα που συνοψίζονται κατωτέρω.

- **Φυσική Προέλευση:** Οι πόροι των φυσικών χρωστικών προέρχονται από τη φύση, οπότε οι περισσότερες από αυτές τις χρωστικές θεωρούνται λιγότερο τοξικές και επιβλαβείς για το περιβάλλον αλλά και για την υγεία του ανθρώπου [2,19]. Προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους, είναι βιοαποικοδομήσιμες, ελαφρώς τοξικές, μη αλλεργιογόνες και μη καρκινογόνες [18,20]. Είναι φανερό ότι, με τη χρησιμοποίηση των φυσικών χρωστικών, τα επίπεδα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μπορούν να μειωθούν από την ατμόσφαιρα και να αυξηθούν τα επίπεδα του οξυγόνου (O₂) [21].
- **Λειτουργικές Ιδιότητες:** Από τα αποτελέσματα αρκετών πειραματικών διαδικασιών έχει αποδειχθεί πως οι χρωστικές εμφανίζουν θεραπευτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές ιδιότητες [22–25]. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται άμεσα με την παρουσία ενεργών φωτοχημικών όπως για παράδειγμα, τα φλαβονοειδή, τις σαπωνίνες, τις τανίνες, τις ανθοκυανίνες και τους γλυκοζίτες [26–28]. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, με βάση μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2018 από τους Farhana et al., αναφέρεται ότι έγιναν συγκριτικές αναλύσεις αντιμικροβιακής δραστηριότητας σε βαμβακερά δείγματα [29]. Τα δείγματα αυτά είχαν βαφεί με χρώματα αντιδράσεως (Reactive) και με χρωστική που εξάχθηκε από το γένος Ακακία. Παρατηρήθηκε ότι παράχθηκε μια αποικία βακτηρίων στο βαμμένο με χρώμα αντιδράσεως δείγμα, ενώ στο βαμμένο δείγμα Ακακίας δεν μπορούσαν να αναπτυχθούν βακτήρια.
- **Ασφάλεια:** Είναι γεγονός ότι έχοντας υψηλή συμβατότητα με τη φύση, οι φυσικές χρωστικές προστατεύουν το περιβάλλον και είναι ασφαλείς για την υγεία του ανθρώπου [19]. Πιο συγκεκριμένα, έχουν υψηλότερη απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας [21,30], είναι υποαλλεργικές, παράλληλα λόγω ύπαρξης δραστικών ομάδων παρουσιάζουν διάφορες επιθυμητές και χρήσιμες ιδιότητες [18,31].

- Αύξηση Περιβαλλοντικής Συνείδησης: Υποστηρίζεται από πολλούς ότι, λόγω των περιβαλλοντικών ζητημάτων αυτήν την περίοδο, αρκετοί καταναλωτές είναι «εμποτισμένοι» με περιβαλλοντική συνείδηση [32–35]. Πραγματοποιήθηκε δειγματοληπτική έρευνα από τους Pickett-Baker και Ozaki, το 2008 [32] και οι ερωτηθέντες απάντησαν ότι ήταν πιο πιθανό να επιλέξουν προϊόντα που γνώριζαν ότι κατασκευάζονταν από εταιρείες τα οποία ήταν πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Αναλυτικότερα, αισθάνονται πως είναι ευσυνείδητοι άνθρωποι με την αγορά επωνυμιών που είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον [34]. Παράλληλα, με την αύξηση της ευαισθητοποίησης για φιλικά προς το περιβάλλον υλικά από βιώσιμους πόρους, οι φυσικές χρωστικές προσέλκυσαν τους ερευνητές σε παραδοσιακές και διαφοροποιημένες εφαρμογές για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον και καθαρότερων διαδικασιών [19].
- Νέες Θέσεις Εργασίας: Υπάρχουν κάποια στάδια για την παρασκευή των φυσικών χρωστικών, όπως είναι η συλλογή, η ξήρανση και η άλεση των υλικών αυτών [31] και αργότερα με μεθόδους διαχωρισμού να απομονώσουν τις ενώσεις των χρωμάτων [21,31]. Για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί όλη αυτή η διαδικασία αποτελεί αναγκαιότητα αύξησης εργατικού δυναμικού. Επομένως, παρέχονται ευκαιρίες απασχόλησης σε όλους όσους ασχολούνται με την καλλιέργεια, την εκχύλιση και την εφαρμογή των χρωστικών αυτών [5,19].

Τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τις φυσικές χρωστικές θα αναφερθούν στο τελευταίο κεφάλαιο.

2.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Οι συνθετικές χρωστικές ορίζονται ως οι οργανικές ή ανόργανες χρωστικές που παρασκευάζονται στο εργαστήριο. Τα μόρια των συνθετικών χρωμάτων έχουν σχεδιαστεί με κατευθυνόμενη αλληλουχία χημικών αντιδράσεων, ώστε να επιτυγχάνουν ζωηρούς χρωματισμούς και αντοχή στο φως και στο νερό [17,42].

2.2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι συνθετικές χρωστικές ταξινομούνται κυρίως σε τρία είδη [15], με βάση

➤ Τη Διαλυτότητα:

1. Τα διαλυτά στο νερό χρώματα, τα οποία είναι τα χρώματα απευθείας βάφοντα, τα χρώματα αντιδράσεως, τα βασικά και τα όξινα χρώματα.
2. Τα αδιάλυτα στο νερό χρώματα, τα οποία είναι τα χρώματα αναγωγής, τα χρώματα διασποράς, τα θειοχρώματα και τα αζωχρώματα.

➤ Τον Τρόπο Σύνδεσης:

1. Όξινα ή ανιοντικά χρώματα
2. Βασικά ή κατιοντικά χρώματα
3. Απευθείας βάφοντα χρώματα
4. Χρώματα αντιδράσεως (Reactive Dyes)
5. Αζωχρώματα (Azo Dyes)
6. Θειοχρώματα (Sulphur Dyes)
7. Χρώματα αναγωγής
8. Χρώματα διασποράς

➤ Τη Χημική Δομή: Μέσω των χημικών δομών καθορίζονται τα χρώματα, οι ιδιότητες και οι χρήσεις των χρωστικών ουσιών. Πολλές ομάδες χρωστικών λαμβάνουν την ονομασία με βάση το είδος των δακτυλίων που υπάρχουν στο μόριό τους [42].

1. Νιτρο-χρώματα (Nitro Dyes): η χρωμοφόρος ομάδα που διαθέτουν είναι η νιτρομάδα ($-\text{NO}_2$) και η αυξόχρωμη ομάδα είναι η υδροξυλομάδα ($-\text{OH}$).
2. Νιτρωδο-χρώματα (Nitroso Dyes): η χρωμοφόρος ομάδα που διαθέτουν είναι η νιτρωδομάδα ($-\text{NO}$) και η αυξόχρωμη ομάδα είναι η υδροξυλομάδα ($-\text{OH}$).

3. Αζωχρώματα (Azo Dyes): η χρωμοφόρος ομάδα που διαθέτουν είναι η αζωομάδα ($-N=N-$) και οι αυξόχρωμες ομάδες που μπορούν να υπάρχουν σε αυτές τις χρωστικές είναι η υδροξυλομάδα ($-OH$) και η αμινομάδα ($-NH_2$) [43].
4. Τριαρυλομεθονικά χρώματα (Triarylmethane Dyes): Το άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με τρεις αρωματικές ενώσεις, όπου μία από αυτές τις ενώσεις είναι σε κινουειδή (quinoid) μορφή.
5. Χρώματα ανθρακινόνης (Anthraquinone Dyes): η χρωμοφόρος ομάδα που διαθέτουν είναι η καρβονυλομάδα ($>C=O$) και οι αυξόχρωμες ομάδες είναι η υδροξυλομάδα ($-OH$), η αμινομάδα ($-NH_2$) και η σουλφονομάδα ($-SO_3H$).
6. Ινδικό (Indigo): η χρωμοφόρος ομάδα που διαθέτει είναι η καρβονυλομάδα ($>C=O$). Θεωρείται μία από τις πιο παλιές φυσικές χρωστικές που μπορεί να παραχθεί και στο εργαστήριο.

2.2.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Τα συνθετικά χρώματα παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα.

- Βάση Πετρελαίου: Οι περισσότερες συνθετικές χρωστικές προέρχονται από το πετρέλαιο [2]. Εφόσον είναι ανθεκτικές και δε διαλύονται εύκολα στο νερό, τις καθιστά δύσκολες στην επεξεργασία καθαρισμού όταν βρίσκονται στο υδάτινο οικοσύστημα [48]. Ακόμα κι αν εντοπίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις, επειδή παραμένουν στο νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορούν να προκαλέσουν αρκετές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, αναστέλλεται η φωτοσύνθεση των υδρόβιων φυτών, αυξάνεται το βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand), επηρεάζεται το pH, αλλά και το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand). Αυτό έχει ως επακόλουθο χαμηλή βιοδιασπασιμότητα από αερόβιους μικροοργανισμούς και επιβλαβείς επιπτώσεις στην τροφική αλυσίδα [44,49]. Η παρουσία των βλαβερών χημικών ουσιών μπορεί να οδηγήσει σε μεταλλάξεις στα υδρόβια ζώα. Ωστόσο, η Οικολογική και Τοξικολογική Ένωση Κατασκευαστών Χρωστικών και Οργανικών Χρωμάτων Επιστρώσεως (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers) δημιούργησε

δελτία δεδομένων ασφαλείας με κατάλληλες πληροφορίες σχετικώς με τους κινδύνους των χρωστικών ουσιών. Στόχος της έρευνας αυτής είναι η προσπάθεια βελτίωσης της προστασίας του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Μέχρι στιγμής οι τρεις κυριότεροι φορείς παγκοσμίως είναι το ευρωπαϊκό ευρετήριο των χημικών ουσιών που κυκλοφορούν στο εμπόριο (European Inventory of Existing Commercial Substances), ο νόμος περί ελέγχου των τοξικών ουσιών (Toxic Substances Control Act) στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και το Υπουργείο Τεχνολογίας και Βιομηχανίας (Ministry of Technology and Industry) στην Ιαπωνία. Πολλές χώρες έχουν επίσης αναπτύξει τα δικά τους περιβαλλοντικά πρότυπα για την πρόληψη της ρύπανσης. Να σημειωθεί ότι, λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις που προκαλούν οι χρωστικές, πραγματοποιούνται αρκετές έρευνες και δοκιμές πριν αυτές κυκλοφορήσουν στην αγορά. Επιπλέον, αναζητούνται άλλες εναλλακτικές λύσεις [2], όπως

- 1) Χρωστικές νέας γενιάς που έχουν καλύτερη επεξεργασιμότητα, υψηλότερη εξάντληση, διατηρώντας τις επιθυμητές ιδιότητες βαφής, ανθεκτικότητας, κόστους και θα απαιτούν λιγότερα βοηθητικά βαφής.
- 2) Βαφή σε μικρότερη αναλογία λουτρού.
- 3) Επεξεργασίες καθαρισμού.

Η επεξεργασία καθαρισμού πραγματοποιείται με [46,47]

- 1) Φυσικό καθαρισμό
- 2) Βιολογικό καθαρισμό
- 3) Χημικό καθαρισμό.

Χρειάζεται, επίσης, να τονιστεί ότι ενώ οι διαδικασίες καθαρισμού είναι αποδοτικές, όμως αποδεικνύονται μη οικονομικές και δεν είναι εύκολες στον χειρισμό.

- **Επιβλαβείς:** Λόγω της πολύπλοκης χημικής δομής τους και των ιδιοτήτων τους [25], πολλές από τις χρωστικές είναι τοξικές, μη βιοαποικοδομήσιμες, καρκινογόνες, μεταλλαξιόγόνες και πολύ πιθανό να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στον άνθρωπο. Διακρίνονται δύο είδη τοξικότητας [2,45].
 - I. **Οξεία τοξικότητα:** Στη συγκεκριμένη περίπτωση προκαλούνται ερεθισμοί και αλλεργικές αντιδράσεις στο δέρμα.

II. Χρόνια τοξικότητα ή Γονιδιοτοξικότητα: Προέρχεται από καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες χημικές ουσίες που βλάπτουν το DNA.

Αποκαλύφθηκε ότι συγκεκριμένοι τύποι χρωστικών συνδέονται με την καρκινογένεση, όπως η βενζιδίνη ($C_{12}H_{12}N_2$). Συγκεκριμένα, από σχετικές έρευνες έχει διαπιστωθεί πως τα αζωχρώματα με δομές που περιλαμβάνουν ελεύθερες ομάδες αρωματικών αμινών μπορούν να οξειδωθούν και να προκαλέσουν τοξικότητα [2,45]. Αν και ορισμένες αζωχρωστικές είναι από τις πρώτες οργανικές ενώσεις που σχετίζονται με τον καρκίνο στον άνθρωπο, πολλές από αυτές δεν είναι καρκινογόνες [45].

Τα πλεονεκτήματα που σχετίζονται με τις συνθετικές χρωστικές θα αναφερθούν στο τελευταίο κεφάλαιο.

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πολυμερή είναι συνήθως οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρά μόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Τα μικρά επαναλαμβανόμενα μόρια είναι γνωστά ως μονομερή. Η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιείται από μονομερή με τη βοήθεια αντιδράσεων πολυμερισμού [50]. Λόγω των πολλών πιθανών συνδυασμών μονομερών, είναι σαφές ότι μπορούν να προκύψουν διαφορετικοί τύποι μακρομορίων και συνεπώς διαφορετικοί τύποι πολυμερών [51]. Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερή υλικά έχουν γνωρίσει ραγδαία ανάπτυξη, λόγω των εξαιρετικών –και σε ορισμένες περιπτώσεις μοναδικών– ιδιοτήτων τους.

3.1.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Τα πολυμερή κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στα φυσικά πολυμερή και στα συνθετικά πολυμερή. Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν εν συνεχεία να χωριστούν με βάση τη χημική τους δομή, τη συμπεριφορά τους όταν θερμαίνονται και τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη χρησιμότητά τους [50,52]. Σύμφωνα με τους Carothers και Flory τα

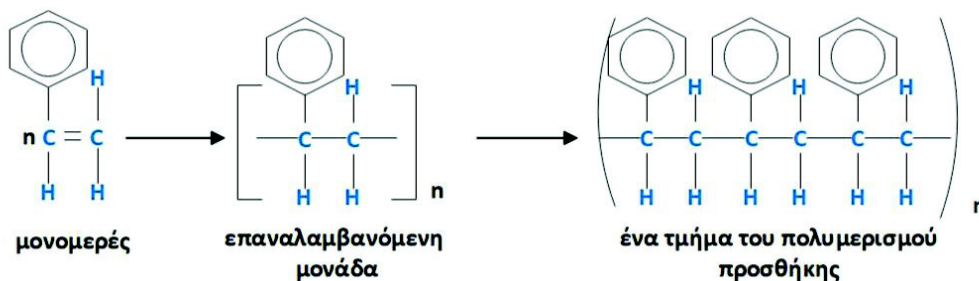
πολυμερή ταξινομούνται επίσης και βάσει της μεθόδου πολυμερισμού τους. Κατά τον Carothers, οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορούν να διακριθούν σε αντιδράσεις συμπύκνωσης και αντιδράσεις προσθήκης, ενώ κατά το Flory διακρίνονται σε σταδιακές αντιδράσεις και αλυσωτές αντιδράσεις [51,53].

Αντιδράσεις Σταδιακές ή Συμπύκνωσης: Στις αντιδράσεις συμπύκνωσης, οι δραστικές ομάδες δύο μονομερών αντιδρούν μεταξύ τους απελευθερώνοντας ένα μικρό μόριο για να σχηματίσουν ένα πολυμερές. Για να συνεχιστεί ο πολυμερισμός, είναι αναγκαία η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων στα μονομερή, όπως $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-Cl$. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται, ενδεικτικά, τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες. Χαρακτηριστικά των αντιδράσεων αυτών είναι ότι: α) το μονομερές εξαφανίζεται με πολύ γρήγορο ρυθμό μετά την έναρξη της αντίδρασης, β) η μοριακή μάζα αυξάνεται σταδιακά όσο προχωράει η αντίδραση [50–52]. Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται ο σχηματισμός του προϊόντος πολυ(π-φαιθυλενοτερεφθαλαμίδιο) ή αλλιώς Kevlar® (PPTA, Poly-*p*-Phenylene Terephthalamide) από δύο διαφορετικά μονομερή [50].



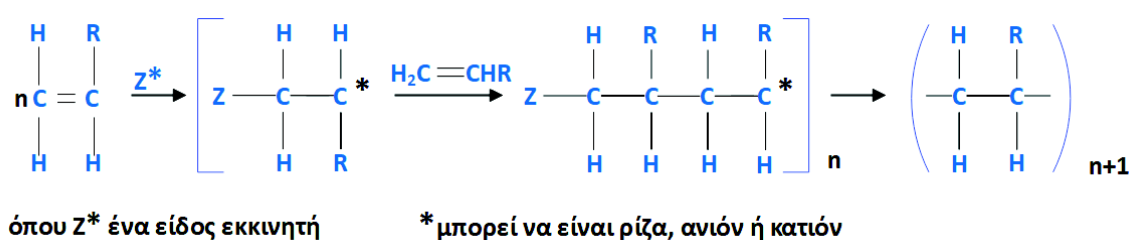
Σχήμα 1. Αντίδραση π-φαιθυλενοδιαμίνης και τερεφθαλοϋλοχλωριδίου (παραγωγή Kevlar®)

Αντιδράσεις Αλυσωτές ή Προσθήκης: Ένα πολυμερές διαμορφώνεται με τη συνένωση πολυάριθμων όμοιων μορίων μέσω αντιδράσεων προσθήκης [52] (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Απεικόνιση αλυσωτής αντίδρασης

Για να προκύψουν αυτές οι αντιδράσεις, τα μονομερή είναι απαραίτητο να έχουν τουλάχιστον ένα διπλό ή τριπλό δεσμό. Συνήθως ο εκκινητής, μια ουσία που παράγει ελεύθερες ρίζες, προκαλεί τον πολυμερισμό. Οι εκκινητές έχουν τη δυνατότητα να οδηγήσουν τα π-ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού είτε σε μια ομολυτική ανόρθωση (όπου ένα π-ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε κάθε άνθρακα διπλού δεσμού) είτε σε μια ετερολυτική ανόρθωση (όπου και τα δύο π-ηλεκτρόνια βρίσκονται σε έναν από τους δύο άνθρακες του διπλού δεσμού) και, στη συνέχεια, εκκινεί η διαδικασία του πολυμερισμού [50–52], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Γενική περιγραφή των διαδικασιών πολυμερισμού

Χαρακτηριστικά των αντιδράσεων αυτών είναι ότι: α) Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες προστίθενται διαδοχικά, β) Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται με ρυθμό σταθερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, γ) Η υψηλή μοριακή μάζα και το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (\bar{M}_w) σχηματίζονται ακαριαία, δ) Το μοριακό βάρος μεταβάλλεται ελάχιστα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Να σημειωθεί ότι, στην περίπτωση που ο χρόνος πολυμερισμού είναι μεγαλύτερος, δεν αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης.

Οι αλυσωτές αντιδράσεις ταξινομούνται περαιτέρω ως: α) ριζικού πολυμερισμού, β) κατιοντικού πολυμερισμού, γ) ανιοντικού πολυμερισμού. Αποτελούνται από τρία στάδια, την έναρξη (εκκινεί η διαδικασία του πολυμερισμού), τη διάδοση (αφορά την ανάπτυξη της αλυσίδας) και τον τερματισμό (διακοπή επέκτασης αλυσίδας) [50,52,54]. Στον πολυμερισμό ελεύθερων ριζών οι αντιδράσεις είναι απλές και χρησιμοποιούνται σχεδόν όλα τα είδη μονομερών του βινυλίου. Ένα πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία μονομερών, καθιστώντας αυτόν τον τύπο πολυμερισμού μια από τις σημαντικότερες μεθόδους για την παραγωγή των περισσότερων εμπορικών πολυμερών.

Αντιθέτως, στην περίπτωση του ιοντικού πολυμερισμού (κατιοντικός και ανιοντικός) οι αντιδράσεις είναι σύνθετες, ταχείες και χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα είδη μονομερών.

Πίνακας 2. Τα συνήθη μονομερή που χρησιμοποιούνται για κάθε αντίδραση

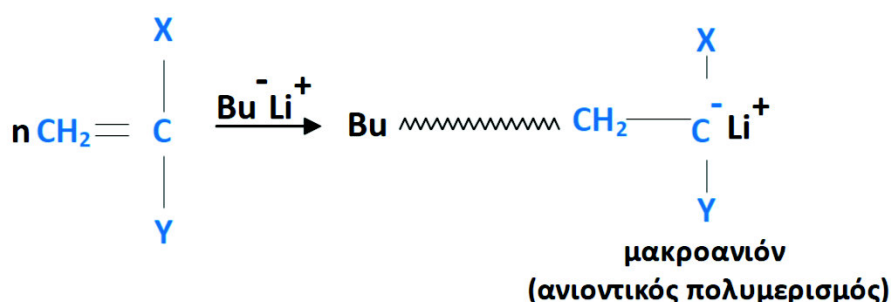
Μονομερές	Πολυμερισμός		
	Ριζικός	Ανιοντικός	Κατιοντικός
Αιθυλένιο	✓	–	✓
Προπυλένιο	–	–	–
1-Βουτένιο	–	–	–
Ισοβουτυλένιο	–	–	✓
1,3-Βουταδιένιο	✓	✓	–
Ισοπρένιο	✓	✓	–
Στυρένιο	✓	✓	✓
Βινυλοχλωρίδιο	✓	–	–
Ακρυλονιτρίλιο	✓	✓	–
Μεθακρυλικοί Εστέρες	✓	✓	–

Ο ιοντικός πολυμερισμός είναι πολύ ευαίσθητος και πρέπει να πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες [51,52,54]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα συνήθη μονομερή που χρησιμοποιούνται για κάθε είδους αντίδραση.

3.1.2 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Η διαδικασία εκκίνησης μιας αλυσιδωτής αντίδρασης και διεξαγωγής της μέσω ενός αρνητικά φορτισμένου ενδιάμεσου είναι γνωστή ως ανιοντικός πολυμερισμός. Προέρχεται από τον όρο «ανιόν», το οποίο είναι ένα άτομο ή μια ομάδα ατόμων που έχουν αρνητικό φορτίο και ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων [52,56]. Η τεχνική αυτή ονομάζεται ανιοντικός πολυμερισμός, διότι κατά την αντίδραση τα μονομερή πολυμερίζονται εύκολα με την παρουσία ανιόντων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ανιόντα ως εκκινητές πολυμερισμού που μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο στο μονομερές με αποτέλεσμα, στη συνέχεια, να σταθεροποιείται το αρνητικό φορτίο στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα [52]. Τυπικοί δότες ηλεκτρονίων είναι τα μέταλλα των αλκαλίων, όπως το λίθιο ή το νάτριο (Σχήμα 4). Η αποτελεσματικότητα ενός εκκινητή εξαρτάται από τη βασικότητά του και την οξύτητα του μονομερούς [54].

Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται συνήθως στον ανιοντικό πολυμερισμό κατατάσσονται σε δύο είδη: α) ολεφίνες, μονομερή όπως το στυρένιο, το ισοπρένιο και το βουταδιένιο, αλλά και μονομερή πολικά, όπως ο βουταδιενικός ακρυλεστέρας, η βινυλοπυριδίνη και τα μονομερή της βινυλοκετόνης και β) κυκλικά μονομερή, όπως είναι το αιθυλενοξείδιο, το κυκλοσιλοξάνιο, οι λακτόνες και οι λακτάμες [56].



Σχήμα 4. Ανιοντικός πολυμερισμός

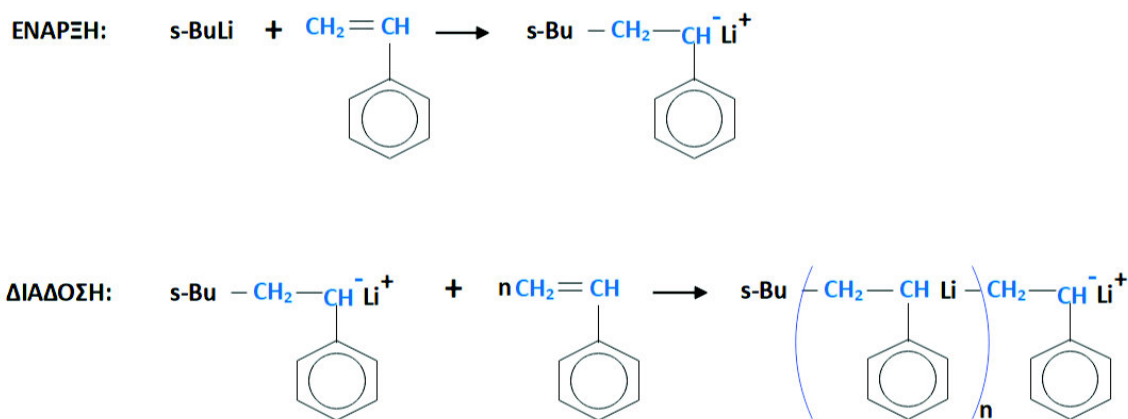
Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι η πιο ευέλικτη τεχνική για την παραγωγή συμπολυμερών. Η ανιοντική διεργασία έχει την ευελιξία να διαχειρίζεται την κατανομή της αλληλουχίας μονομερών, καθώς καμία άλλη γνωστή διαδικασία πολυμερισμού δεν είναι ικανή να το πραγματοποιήσει σε ανάλογο βαθμό. Επιπλέον, ο ανιοντικός πολυμερισμός μπορεί να ρυθμίσει εύκολα τη μακρομοριακή δομή και την κατανομή μοριακών βαρών (molecular weight distribution) [51,52].

Συχνά, με αυτό το είδος πολυμερισμού παράγονται καουτσούκ από πολυβουταδιένιο και στυρένιο, αλλά και θερμοπλαστικά ελαστομερή στυρενίου στις βιομηχανίες. Ακόμη και σήμερα, προκύπτουν νέα προϊόντα και νέες εφαρμογές με βάση τον ανιοντικό πολυμερισμό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, με την τροποποίηση της μακρομοριακής δομής μπορούν να ληφθούν νέα προϊόντα με διαφορετικά φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά [51,52,54].

3.1.3 ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ

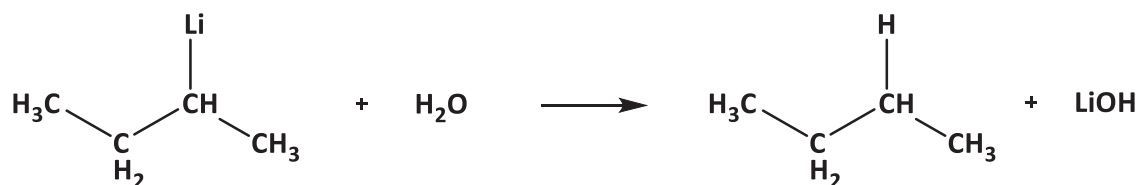
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε σύγκριση με το ριζικό πολυμερισμό, ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι πιο δύσκολο να ελεγχθεί, επομένως, χρησιμοποιείται μόνο όταν το εν λόγω μονομερές δεν πολυμερίζεται με άλλους μηχανισμούς ή όταν απαιτούνται πολυμερή με συγκεκριμένη δομή, σύνθεση και πολύ στενή πολυδιασπορά. Το 1956, μία από τις

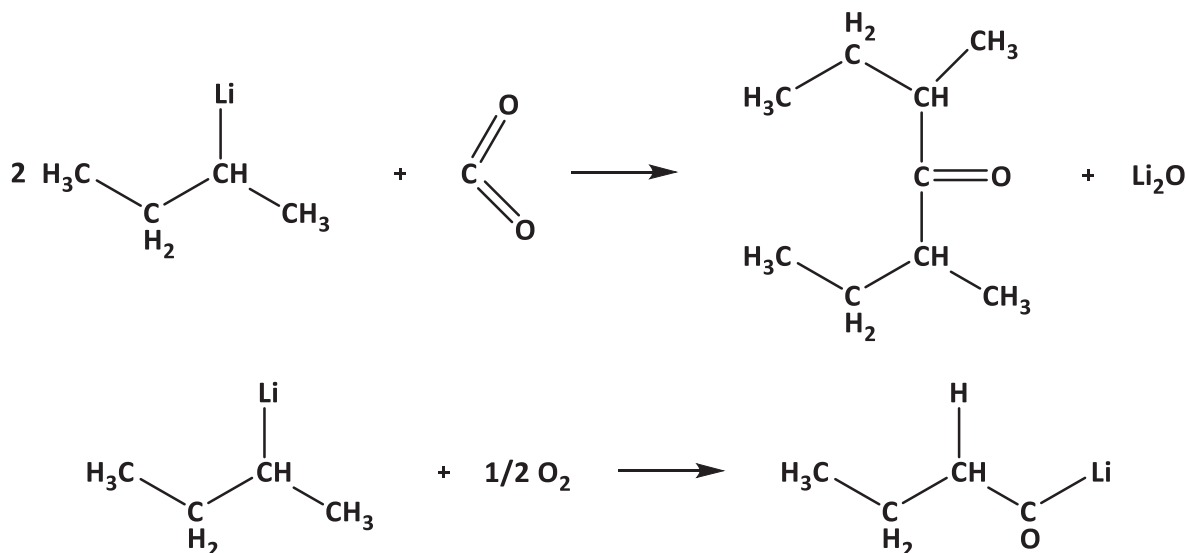
σπουδαιότερες ανακαλύψεις πραγματοποιήθηκε από τον Michael Szwarc και τους συναδέλφους του, οι οποίοι περιέγραψαν τις ιδιότητες του ζωντανού πολυμερισμού [52,57]. Στο ζωντανό πολυμερισμό δεν υπάρχει το στάδιο τερματισμού και η αντίδραση συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί πλήρως το μονομερές (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου

Στην προκειμένη περίπτωση, το πολυμερές που προκύπτει ονομάζεται «ζωντανό» πολυμερές [56]. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι, το μακρομόριο είναι ενεργό και μπορεί να συνεχίσει να πολυμερίζεται όταν προστεθεί νέα ποσότητα μονομερούς στο σύστημα. Λόγω της στενής κατανομής μοριακών βαρών, όλες οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται με την ίδια ταχύτητα την ίδια στιγμή και επιτυγχάνουν το ίδιο μήκος την ίδια στιγμή [51,54]. Για την επίτευξη του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού, είναι απαραίτητη η απαλλαγή από προσμείξεις, όπως η υγρασία, το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο και άλλα μόρια. Ένα από τα πιο συνηθισμένα μέσα εκκίνησης στον ανιοντικό πολυμερισμό είναι το δευτεροταγές βουτυλλίθιο (*sec*-Butyllithium, *s*-BuLi). Ως ισχυρή βάση, το βουτυλλίθιο παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα έναντι διαφόρων προσμείξεων που μπορεί να υπάρχουν στο μείγμα της αντίδρασης [50,58].



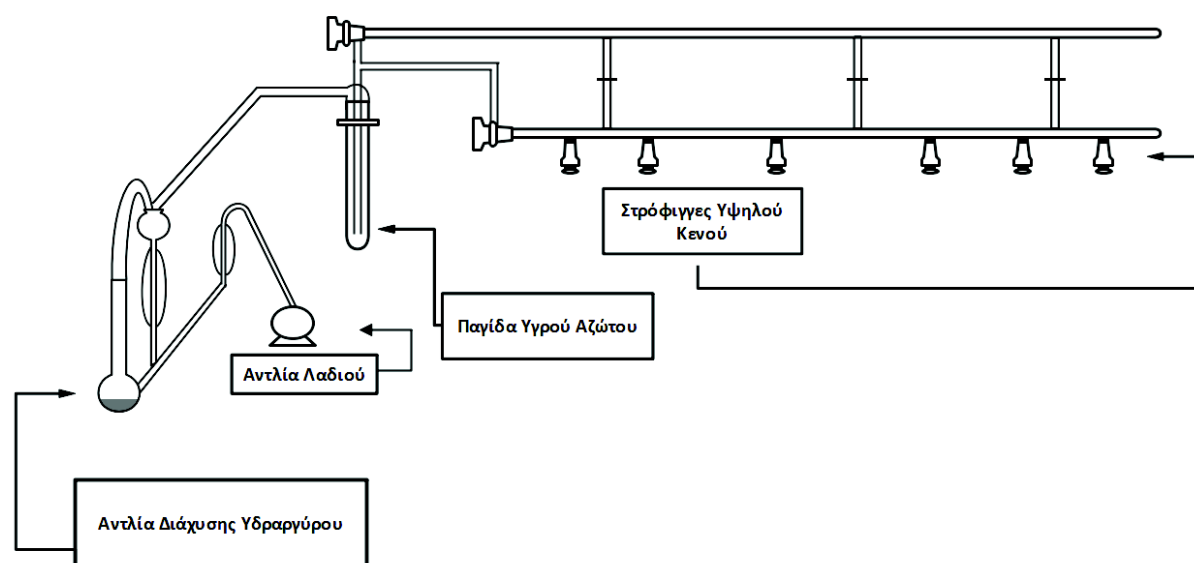


Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, στην περίπτωση παρουσίας νερού σχηματίζονται παραπροϊόντα –τα οποία έχουν τη δυνατότητα να τροποποιήσουν, τόσο τη σύνθεση, όσο και τις ιδιότητες των συμπολυμερών, επηρεάζοντας αρνητικά τη δραστικότητά τους-. Η αντίδραση αυτή είναι ισχυρώς εξώθερμη και μπορεί να προκαλέσει πρόωρη έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Μια άλλη πρόσμειξη που αντιδρά με το *s*-BuLi είναι το οξυγόνο, το οποίο παράγει υπεροξείδιο του λιθίου και άλλα δραστικά είδη. Αυτό μπορεί να προκαλέσει την αποσύνθεση του εκκινητή και το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Το διοξείδιο του άνθρακα μειώνει, επιπλέον, την δραστικότητα του *s*-BuLi και, πιθανότατα, θα τερματίσει πρόωρα τον πολυμερισμό. Για την αποφυγή αυτών των ανεπιθύμητων αντιδράσεων χρησιμοποιείται η τεχνική υψηλού κενού [50,59–63] (Σχήμα 6).

Το σύστημα έχει σχεδιαστεί για να δημιουργεί και να διατηρεί ένα περιβάλλον χαμηλής πίεσης, συνήθως στην περιοχή των 10^{-2} έως 10^{-6} Torr (1 Torr = 1 mmHg) [58,63]. Τα κύρια εξαρτήματα της γραμμής υψηλού κενού είναι η αντλία ελαίου, η αντλία διαχύσεως υδραργύρου, η παγίδα υγρού αζώτου, οι άνω και κάτω υάλινοι πυράντοχοι σωλήνες και οι στρόφιγγες υψηλού κενού από πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) [59,61].

Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξεως των 10^{-2} Torr και λειτουργεί παγιδεύοντας μόρια αερίου μέσα σε ένα θάλαμο και, στη συνέχεια, μέσω μιας σειράς σταδίων με σταδιακά χαμηλότερη πίεση, η αντλία υδραργύρου επιτυγχάνει το επιθυμητό κενό. Ένας θερμαντικός μανδύας θερμαίνει τον υδράργυρο για τη δημιουργία περιβάλλοντος υψηλού

κενού στην αντλία διαχύσεως υδραργύρου. Ταυτοχρόνως, για την αποφυγή εκρήξεων και τη διατήρηση της πίεσης, το άνω μέρος της αντλίας υδραργύρου παραμένει υπό ψύξη.



Σχήμα 6. Γραμμή κενού

Η παγίδα υγρού αζώτου διατηρεί το σύστημα καθαρό και τη λειτουργία ομαλή [61–63]. Αυτό επιτυγχάνεται με την ψύξη τυχόν αερίων ή υγρών που μπορεί να ρυπάνουν τις αντλίες, με αποτέλεσμα να εγκλωβίζονται στην παγίδα και να προστατεύουν την αντλία ελαίου και την αντλία διαχύσεως υδραργύρου [59,60]. Το κενό που δημιουργείται από την αντλία ελαίου μειώνει την τάση ατμών του Hg που υπάρχει στην αντίστοιχη αντλία διαχύσεως και, καθώς αυτός αποστάζει, συμπυκνώνεται σε ειδικό χώρο όπου δημιουργείται υψηλό κενό (περίπου 10^{-6} Torr), ίσο με την τάση ατμών του Hg. Οι άνω και κάτω υάλινοι σωλήνες αποτελούν σημαντικό μέρος της συσκευής. Οι υάλινοι σωλήνες προτιμώνται στη γραμμή υψηλού κενού, διότι είναι ένα σχετικά αδρανές υλικό που είναι σχεδόν αδύνατο να αντιδράσει με το δείγμα ή να εισάγει ακαθαρσίες στο περιβάλλον κενού. Επιπλέον, επειδή το γυαλί είναι διαφανές, το δείγμα και η πειραματική διαδικασία μπορούν να παρατηρηθούν εύκολα. Οι στρόφιγγες χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση και τον έλεγχο υψηλού κενού, την απομόνωση διαφόρων τμημάτων του συστήματος και την εισαγωγή και απομάκρυνση αερίου [50,59]. Η ρύθμιση των συσκευών πολυμερισμού ή καθαρισμού αντιδραστηρίων και η απαέρωσή τους με την αντλία κενού για την απομάκρυνση κάθε ίχνους αέρα και υγρασίας είναι συνήθως το πρώτο βήμα για την εκτέλεση μιας αντίδρασης με την τεχνική της γραμμής υψηλού κενού [50]. Στη συνέχεια, οι

διαλύτες, τα μονομερή και οποιοδήποτε αντιδραστήριο μεταφέρονται σε υάλινες φιάλες οι οποίες σφραγίζονται από το υπόλοιπο σύστημα μέσω των στροφίγγων υψηλού κενού. Οι ενώσεις εντός των αντιδραστήρων μπορούν μετά να ελεγχθούν με διάφορες τεχνικές, όπως την προσθήκη ή την αφαίρεση αντιδραστηρίων, την ανάδευση του μείγματος αντίδρασης ή τη διαδοχική θέρμανση και ψύξη της φιάλης αντίδρασης. Αν και η πίεση είναι εξαιρετικά χαμηλή στο θάλαμο κενού, μπορεί να υπάρχουν ακόμη κάποια υπολειπόμενα μόρια αερίου στο θάλαμο. Αυτά τα μόρια είναι δυνατό να επηρεάσουν ορισμένες διαδικασίες ή πειράματα που απαιτούν πολύ υψηλό κενό [61–63].

Οι ερευνητές μπορούν να χρησιμοποιήσουν τον σπινθηριστή Tesla για να επιβεβαιώσουν την ποιότητα του υψηλού κενού ανιχνεύοντας, τόσο την ύπαρξη και την ποσότητα των υπολειπόμενων μορίων αερίου, όσο και τις τυχόν οπές στα υάλινα μέρη του αντιδραστήρα [50,59]. Απαιτούνται, συνεπώς, ιδιαίτερα εξειδικευμένες δεξιότητες, όπως η κατανόηση συμπεριφοράς των ενώσεων σε περιβάλλον κενού και η ικανότητα μορφοποίησης γυαλιού, ώστε να εργαστεί ένας ερευνητής με την τεχνική υψηλού κενού [60]. Για την εφαρμογή της τεχνικής υψηλού κενού πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις, οι οποίες είναι [59,60,64]:

- Καθαρισμός διαλυτών
- Καθαρισμός μονομερών
- Σύνθεση εκκινητή
- Καθαρισμός αντιδραστηρίου τερματισμού.

3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η φασματοσκοπία αποτελεί ένα σύνολο μεθόδων μέτρησης της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [EMR–Electromagnetic Radiation] με τα μόρια για την ανάλυση χημικών στοιχείων και ενώσεων, την εξέταση μοριακών δομών και τον προσδιορισμό της σύνθεσης ενός υλικού [65,66]. Ασχολείται με τη μέτρηση και την ερμηνεία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται όταν τα μόρια ή τα άτομα ή τα ιόντα ενός δείγματος μετακινούνται από μια επιτρεπόμενη ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Κάθε άτομο, ιόν ή μόριο έχει μια μοναδική και χαρακτηριστική σχέση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή μια μορφή ενέργειας

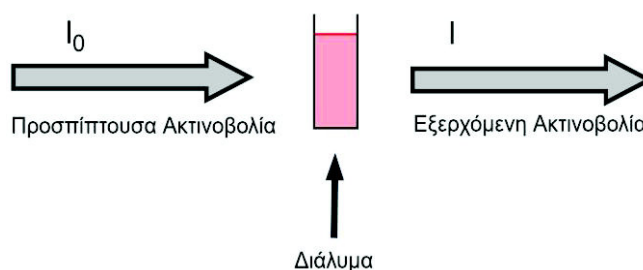
(ακτινοβολούμενη ενέργεια) με κυματικές ιδιότητες [65,67]. Αναλυτικότερα, πρόκειται για τη ροή ενέργειας με την ταχύτητα του φωτός μέσω του ελεύθερου χώρου ή μέσω ενός υλικού μέσου με τη μορφή των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων που συνθέτουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα (για παράδειγμα, το ορατό φως και οι ακτίνες Χ) [66]. Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα χαρακτηρίζεται από την έντασή του και τη συχνότητα του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου. Η φασματοσκοπική τεχνική είναι εξαιρετικά αξιόπιστη. Μπορούν να ανιχνευθούν μεμονωμένα άτομα, ακόμη και διαφορετικά ισότοπα του ίδιου ατόμου, μεταξύ 10^{20} ή περισσότερων ατόμων διαφορετικών ειδών. Η ανίχνευση μολυσματικών ουσιών γίνεται συχνά πιο αποτελεσματικά με φασματοσκοπικές τεχνικές. Οι τεχνικές φασματοσκοπίας εφαρμόζονται σε ποικίλους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοσκοπίας, αλλά η αρχή από την οποία εξαρτώνται όλες είναι η ακτινοβολία του δείγματος με μια συγκεκριμένη δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία στη συνέχεια παρατηρείται ως προς τις επιδράσεις ή τα αποτελέσματά της στο δείγμα. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες φασματοσκοπικές μέθοδοι περιγράφονται [50,68] κατωτέρω.

1. UV-vis (UltraViolet-visible, Υπεριώδους-Ορατού). Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αυτής της περιοχής συχνοτήτων προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας.
2. IR (InfraRed, Υπερύθρου) Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αυτής της περιοχής συχνοτήτων προκαλεί διεγέρσεις δονήσεως, παραμορφώσεως και περιστροφής των μορίων.
3. NMR (Nuclear Magnetic Resonance, Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού). Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, σε συνδυασμό με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, επιτρέπει την παρατήρηση ιδιοτήτων των πυρήνων.

3.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) είναι μία από τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη χημική έρευνα για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται εκτενώς και χρησιμοποιείται γενικά για τον προσδιορισμό ενώσεων σε πολύ μικρές ποσότητες [68]. Η

φασματοσκοπία προτιμάται κυρίως από βιομηχανίες μικρής κλίμακας, καθώς το κόστος του εξοπλισμού είναι μικρότερο και τα προβλήματα συντήρησης είναι ελάχιστα. Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ενός μονοχρωματικού φωτός από άχρωμες ενώσεις στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος (200–400 nm) και έγχρωμες στην ορατή περιοχή. Η βασική αρχή της μεθόδου φασματοφωτομετρίας UV–vis στηρίζεται στο γεγονός ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία διέρχεται από την ουσία που περιέχεται στο διάλυμα, απορροφάται μέρος της και εξέρχεται με χαμηλότερη ένταση (Σχήμα 7).

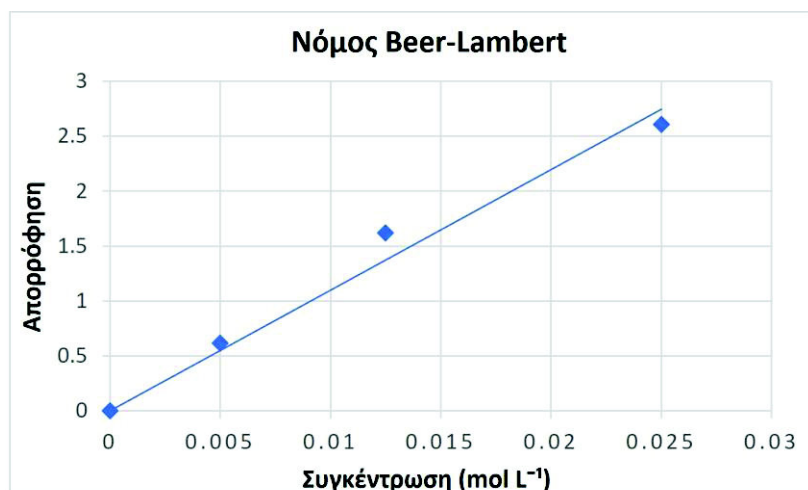


Σχήμα 7. Βασική αρχή της μεθόδου UV–vis

Βασίζεται στο νόμο Beer–Lambert, ο οποίος εκφράζεται από την εξίσωση $A = \log_{10} I_0/I = -\log T$, όπου

- A η απορρόφηση,
- I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,
- I η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας,
- T η διαπερατότητα που εκφράζεται επί τοις εκατό (%T).

Σε απλούστερη μορφή γράφεται ως $A = \epsilon \times b \times C$, όπου ϵ η μοριακή απορροφητικότητα ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$), b είναι το εσωτερικό πάχος κυψελίδας (cm) και C η συγκέντρωση (mol L^{-1}). Η μοριακή απορροφητικότητα (ϵ) αναφέρεται συχνά στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}). Στο διάγραμμα απεικονίζεται ο τρόπος εξάρτησης της συγκέντρωσης μιας χημικής ένωσης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος του φωτός που απορροφά (Σχήμα 8) για την περιοχή συγκεντρώσεων που ισχύει ο νόμος Beer–Lambert. Το διάγραμμα επιτρέπει τον υπολογισμό μιας τυχαίας συγκέντρωσης ενός αγνώστου διαλύματος αφού πραγματοποιηθεί η μέτρηση της απορρόφησης της έγχρωμης ένωσης [50] σε επιλεγμένο μήκος κύματος, εντός των ορίων γραμμικότητας της εξίσωσης.



Σχήμα 8. Καμπύλη βαθμονόμησης απορρόφησης–συγκέντρωσης

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας προκαλεί τη μετάπτωση (από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση) ηλεκτρονίων των δραστικών ομάδων του μορίου της χρωστικής που ονομάζονται χρωμοφόρες. Οι χρωμοφόρες ομάδες μπορούν να προκαλέσουν απορρόφηση του φωτός. Δραστικές ομάδες, όπως οι καρβονυλικές, οι νιτρώδεις, εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές και συχνά μπορούν να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την παρουσία ή την απουσία τέτοιων ομάδων στο μόριο [69]. Το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης μιας ζώνης εκφράζεται ως λ_{\max} . Τα μόρια που περιέχουν μία χρωμοφόρο ομάδα μπορούν να υποστούν τροποποίηση του μήκους κύματος μέγιστης απορρόφησης. Το χρώμα ενός μορίου μπορεί να ενισχυθεί από ομάδες που ονομάζονται αυξόχρωμες, οι οποίες δεν απορροφούν σημαντικά στην περιοχή μηκών κύματος 200–800 nm, αλλά επηρεάζουν το φάσμα της χρωμοφόρου ομάδας, στην οποία είναι συνδεδεμένες. Αυτά τα στοιχεία απορρόφησης ανιχνεύονται από τη φασματοφωτομετρία UV–vis με τη μορφή τιμών διαπερατότητας ή απορρόφησης, οι οποίες μπορούν να αποτυπωθούν από το φασματοφωτόμετρο ως φάσμα UV–vis [68]. Η διέγερση των ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα καταγράφεται στη φασματοφωτομετρία UV–vis με τη μορφή φάσματος που εκφράζεται ως μήκος κύματος σε συνάρτηση με την απορρόφηση, ανάλογα με τον τύπο των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στο αναλυόμενο μόριο. Όσο πιο εύκολα πραγματοποιείται διέγερση των ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος της απορρόφησης, όσο περισσότερα ηλεκτρόνια διεγείρονται, τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση. Η φασματοφωτομετρία UV–vis μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό δειγμάτων με τη μορφή διαλυμάτων, αερίων ή ατμών. Το δείγμα πρέπει να μετατραπεί σε διαφανές

διάλυμα. Οι απαιτήσεις του διαλύτη που χρησιμοποιείται στο προς μέτρηση δείγμα είναι ότι η διαλυτοποίηση πρέπει να πραγματοποιείται πλήρως, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται οφείλει να μην έχει συζυγιακούς διπλούς δεσμούς και να είναι άχρωμος, να μην εμφανίζει αλληλεπίδραση με τα μόρια της ένωσης προς ανάλυση και να έχει υψηλή καθαρότητα. Γενικά, το νερό, η αιθανόλη, η μεθανόλη και το *n*-εξάνιο είναι οι πιο συνηθισμένοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις έρευνες, διότι είναι διαφανείς στην περιοχή UV–vis [68,69].

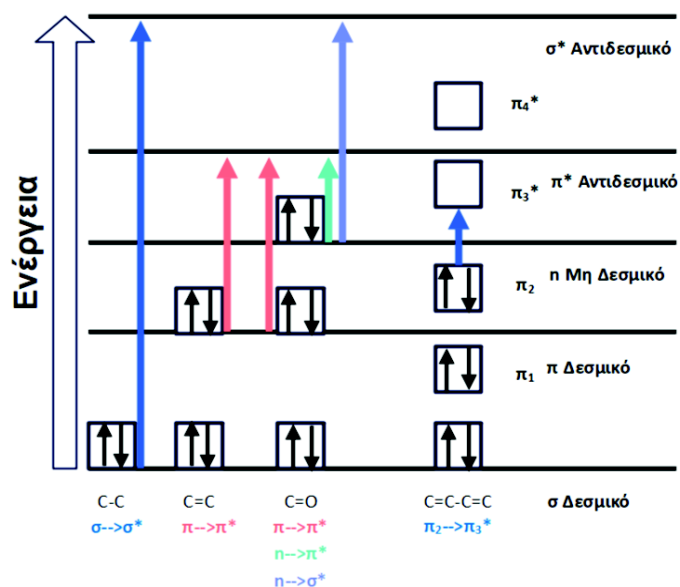
3.2.2 ΕΙΔΗ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΝ

Στις οργανικές ενώσεις εμφανίζονται τρία διαφορετικά είδη ηλεκτρονίων και είναι τα ακόλουθα [68,69]:

1. *σ*-ηλεκτρόνια: Εμφανίζονται σε πρωτοταγείς δεσμούς που ονομάζονται *σ* δεσμοί.
2. *π*-ηλεκτρόνια: Εμφανίζονται στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Συνήθεις ενώσεις με δεσμούς *π* είναι τα διένια, τα τριένια και οι αρωματικές ενώσεις.
3. *n*-ηλεκτρόνια: Δε μετέχουν στους χημικούς δεσμούς του μορίου και εμφανίζονται σε οργανικές ενώσεις που περιέχουν, άζωτο, οξυγόνο ή αλογόνα.

Υπάρχουν διάφορα είδη μεταπτώσεων σε ένα μόριο (Σχήμα 9), συμπεριλαμβανομένων:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Τα αλκάνια έχουν απλούς δεσμούς (C–H), μπορούν να υποστούν μόνο $\sigma \rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις και παρατηρείται μέγιστη απορρόφηση στα 125 nm. Οι *σ* δεσμοί είναι πολύ ισχυροί και η διάσπασή τους απαιτεί ιονίζουσα UV ακτινοβολία.
- $\pi \rightarrow \pi^*$: Οι ακόρεστες ενώσεις (όπως τα αλκένια, τα αλκίνια, οι καρβονυλικές ενώσεις, τα νιτρίλια, οι αρωματικές ενώσεις), οι οποίες συνήθως περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες υφίστανται μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$. Τα αλκένια απορροφούν στην περιοχή των 170–205 nm. Οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ απαιτούν λιγότερη ενέργεια από τις μεταβάσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$.
- $n \rightarrow \sigma^*$: Οι κορεσμένες ενώσεις που περιέχουν άτομα με μονήρη ζεύγη είναι ικανές για $n \rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις. Χρειάζονται λιγότερη ενέργεια σε σύγκριση με τις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις. Οι κορυφές $n \rightarrow \sigma^*$ στην περιοχή UV κυμαίνονται από 150–250 nm.
- $n \rightarrow \pi^*$: Τέτοιες μεταπτώσεις δέχονται ενώσεις που περιέχουν διπλό δεσμό μεταξύ άνθρακα και ετεροατόμου. Οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ απαιτούν το χαμηλότερο ποσό ενέργειας από τις υπόλοιπες μεταπτώσεις.



Σχήμα 9. Είδη μεταπτώσεων

Να σημειωθεί ότι οι χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες δέχονται $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά απορρόφησης κοινών χρωμοφόρων και αυξόχρωμων ομάδων

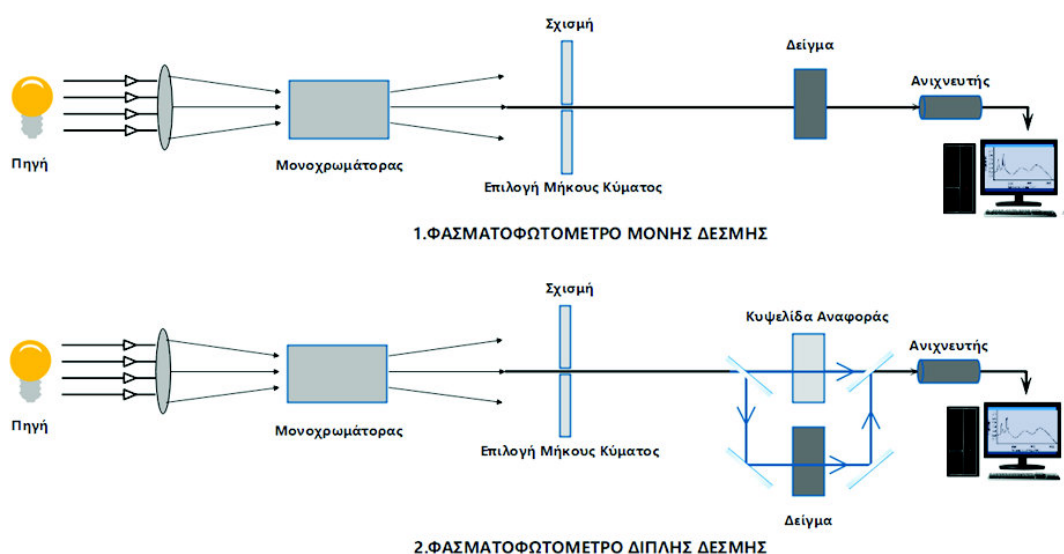
Χρωμοφόρες και Αυξόχρωμες Ομάδες	Είδος Μετάπτωσης
Αλκένιο <chem>C=C</chem>	$\pi \rightarrow \pi^*$
Αλκίνιο <chem>C#C</chem>	$\pi \rightarrow \pi^*$
Καρβονυλομάδα <chem>C=O</chem>	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Καρβοξυλομάδα <chem>COOH</chem>	$n \rightarrow \pi^*$
Αμινομάδα <chem>CN</chem>	$n \rightarrow \pi^*$
Αζωμάδα <chem>NN</chem>	$n \rightarrow \pi^*$
Νιτρομάδα <chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>	$n \rightarrow \pi^*$
Νιτρωδομάδα <chem>NO</chem>	$n \rightarrow \pi^*$

3.2.3 ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ

- ❖ Λαμπτήρας (φωτεινή πηγή): Μπορεί να παράγει φως σε διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ανάλογα με το σκοπό της έρευνας.
- ❖ Διάταξη παραγωγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας: Η δέσμη ή οι ακτίνες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πρέπει να έχουν ένα ορισμένο μήκος κύματος, ώστε να μετρηθεί με ακρίβεια η απορρόφηση από την ουσία που εξετάζεται. Αυτό το μήκος κύματος μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χρήσης ειδικών διατάξεων, όπως μονοχρωμάτορες, ηθμοί, πρίσματα και φράγματα περίθλασης.
- ❖ Κυψελίδες: Η κυψελίδα είναι ένας μικρός κυλινδρικός ή ορθογώνιος υάλινος σωλήνας που περιέχει το προς μέτρηση διάλυμα. Έχει συγκεκριμένο πάχος και διάμετρο και κατασκευάζεται από διαφορετικά υλικά ανάλογα με τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται. Η κυψελίδα πρέπει να διατηρείται καθαρή, καθώς ακόμη και μια μικρή ποσότητα ακαθαρσίας μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στις τιμές μέτρησης και να προκαλέσει σφάλματα μετρήσεων.
- ❖ Ανιχνευτής: Μετράει την ακτινοβολία που έχει περάσει από το διάλυμα [66,67].

3.2.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ UV–vis

Υπάρχουν δύο είδη φασματοφωτομέτρου, μονής και διπλής δέσμης (Σχήμα 10).



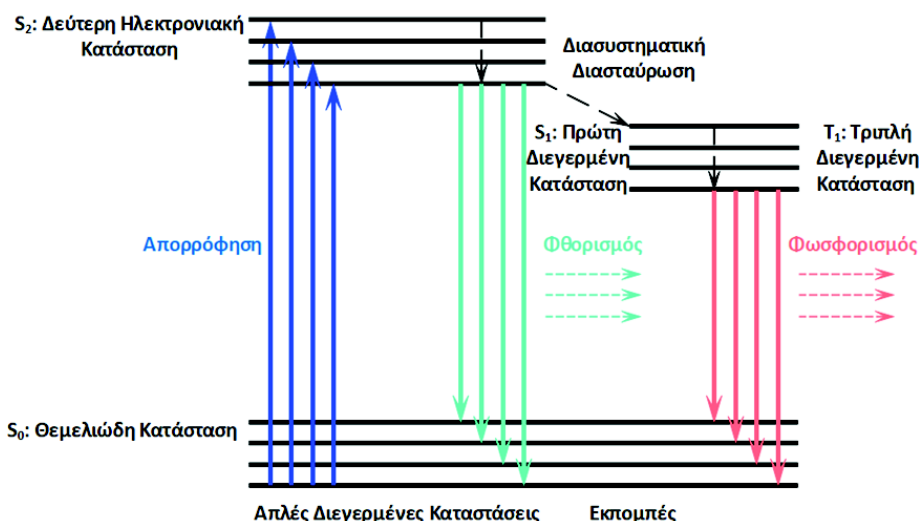
Σχήμα 10. Οργανολογία φασματοφωτομέτρου μονής και διπλής δέσμης

Τα φασματοφωτόμετρα μονής δέσμης έχουν μία οπτική διαδρομή, δηλαδή περνάει μόνο μια δέσμη ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτόν υπάρχει μια θέση κυψελίδας, στην οποία τοποθετούνται, τόσο η κυψελίδα του τυφλού διαλύματος (χωρίς την απορροφώσα ουσία), όσο και η κυψελίδα με το έγχρωμο δείγμα. Αρχικά, πραγματοποιείται μηδενισμός της ένδειξης και στη συνέχεια τοποθετείται η κυψελίδα του δείγματος, ώστε να μετρηθεί η απορρόφηση. Αντιθέτως, ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης έχει δύο διαφορετικές διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει η ακτινοβολία και δύο θέσεις κυψελίδων. Η κυψελίδα του τυφλού και η κυψελίδα δείγματος μπορούν να τοποθετηθούν ταυτόχρονα σε δύο θέσεις και να διαβαστούν οι φασματικές απορροφήσεις. Από αυτήν τη λειτουργία, το όργανο ανιχνεύει και δείχνει τη διαφορά μεταξύ της απορρόφησης του δείγματος και της απορρόφησης της τυφλής κυψελίδας. Η δέσμη της ακτινοβολίας που εξέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα χωρίζεται σε δύο δέσμες από ένα ειδικό κάτοπτρο που ανακλά ένα μέρος της ακτινοβολίας και επιτρέπει να περάσει το υπόλοιπο [65–67].

3.2.5 ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ

Για την κατανόηση λειτουργίας της φθορισμομετρίας απαιτείται η περιγραφή των φαινομένων φθορισμού και φωσφορισμού. Τα ηλεκτρόνια των μορίων απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος και διεγείρονται, μετακινούμενα παροδικά σε υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα (S_2-S_1). Η κατάσταση αυτή είναι ενεργειακώς ασταθής οπότε, αμέσως μόλις διακοπεί η ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τα ηλεκτρόνια αποδιεγείρονται και μετά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη κατάσταση (S_0), εκπέμπεται ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φθορισμός (Σχήμα 11).

Μερικές φορές τα ηλεκτρόνια αντί να μεταβούν από την πρώτη ηλεκτρονιακή κατάσταση (S_1) στη βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου (S_0), υπάρχει η πιθανότητα να μεταβούν απευθείας στην πρώτη διεγερμένη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση (T_1), όπου παραμένουν εκεί για κάποιο χρονικό διάστημα πριν επιστρέψουν πάλι στη θεμελιώδη κατάσταση (S_0). Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από εκπομπή φωτός και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωσφορισμός [70] (Σχήμα 11).



Σχήμα 11. Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων φθορισμού και φωσφορισμού

Η μελέτη αυτών, όπως και άλλων σχετικών φαινομένων, πραγματοποιείται μέσω της φθορισμομετρίας. Η διαφορά των δύο φαινομένων εντοπίζεται στο χρόνο που απαιτείται για να εξελιχθούν. Συγκεκριμένα, φθορισμός είναι η άμεση επανεκπομπή απορροφημένων ακτινοβολιών (σε χρόνο 10^{-9} – 10^{-12} s), ενώ ο φωσφορισμός αντιστοιχεί σε αργοπορημένη επανεκπομπή απορροφημένης ακτινοβολίας (σε χρόνο 10^{-3} – 10^{-2} s) [53]. Προϋπόθεση για την εμφάνιση φθορισμού είναι η παρουσία στο μόριο δομών, οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία στην υπεριώδη ή ορατή περιοχή. Οι ενώσεις με πυρήνες αρωματικούς ή πολλαπλούς συζευγμένους διπλούς δεσμούς συνήθως φθορίζουν. Οι δότες ηλεκτρονίων, όπως $-NH_2$, $-OH$, οδηγούν σε αύξηση του φθορισμού (για τη διευκόλυνση των μεταβάσεων S_1 , S_0). Χημικές ομάδες, όπως $-COOH$, $-NO_2$, οδηγούν σε μείωση ή εξάλειψη του φθορισμού. Επιπλέον, η παρουσία ξένων μορίων μεταβάλλει την ένταση του φθορισμού όταν αυτά τα ίδια φθορίζουν ή όταν απορροφούν ακτινοβολία διέγερσης ή φθορισμού. Εκτός αυτού, με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αυξημένη κατά τυχαίο τρόπο κίνηση των μορίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας διαμοριακών συγκρούσεων, προκαλώντας αποδιέγερση των μορίων μέσω θερμικής εκπομπής, μειώνοντας έτσι την ένταση του φθορισμού. Το οξυγόνο μπορεί, επίσης, να μετατρέψει ουσίες σε μη φθορίζοντα προϊόντα μέσω της οξειδωσης που προκαλεί [68–70]. Η φθορισμομετρία έχει πλεονεκτήματα ως προς τη μεγάλη ευαισθησία και την εκλεκτικότητα και μπορούν να πραγματοποιηθούν ποιοτικές αναλύσεις (τα φάσματα είναι χαρακτηριστικά των μορίων) και ποσοτικές αναλύσεις (μέτρηση της έντασης φθορισμού). Μερικά από τα μειονεκτήματα

της μεθόδου είναι: α) η ανεπιθύμητη αλληλεπίδραση διεγερμένων μορίων β) η σχετικά χαμηλή ακρίβεια γ) ο περιορισμένος αριθμός αναγνωρίσιμων ουσιών, διότι λίγες ουσίες φθορίζουν. Τα φασματοφωτόμετρα και τα φασματοόμετρα φθορισμού είναι σημαντικές αναλυτικές συσκευές [70]. Η κύρια διαφορά μεταξύ του φασματοφωτόμετρου και του φασματοόμετρου φθορισμού είναι ότι το φασματοφωτόμετρο ορατού αφορά τη μέτρηση απορρόφησης, ενώ το φθορισμόμετρο αφορά την εκπομπή φωτονίων κατά τη μετάβαση πολυατομικών φθορίζοντων μορίων από υψηλότερες ενεργειακές στάθμες στη βασική κατάσταση (μέσω της μείωσης των ενεργειακών τους επιπέδων) [69,70].

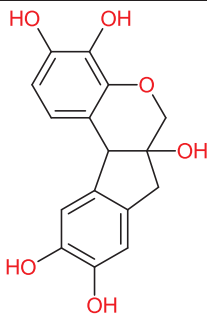
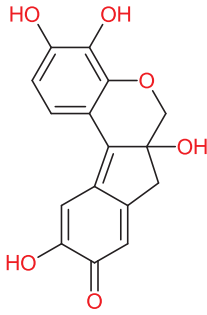
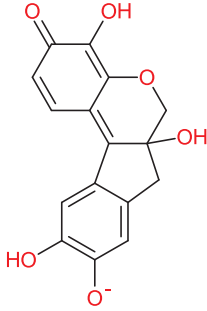
3.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ *HAEMATOCXYLUM CAMPECHIANUM*

Το καμπεχιανό αιματόξυλο (Logwood) ή Haematoxylin Campechianum είναι μια φυσική χρωστική που χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες για τη βαφή υφασμάτων και άλλων υλικών και μπορεί να βρεθεί σε περιοχές όπως η Νότια Αμερική, η Κεντρική Αμερική και η Καραϊβική, διότι τα δέντρα αυτά αναπτύσσονται σε τροπικά και υγρά κλίματα. Λαμβάνεται από τον καρπό των δέντρων του αιματόξυλου και ανάλογα με το πρόστυμμα που θα χρησιμοποιηθεί (στυπτηρία, κασσίτερος, χαλκός, χρώμιο) παράγει μια σειρά αποχρώσεων, όπως κυανό, ιώδες, φαιό και μαύρο [71,72]. Προκειμένου να ληφθεί η πλειονότητα των φυσικών χρωστικών φυτικής προέλευσης, απαιτείται μια διαδικασία εκχύλισης, όπου οι χρωστικές ουσίες διαχωρίζονται από το φυτό [73]. Μια κοινή τεχνική που χρησιμοποιείτο για την εκχύλιση της χρωστικής από το καμπεχιανό αιματόξυλο ήταν, είτε η γαλλική, είτε η αμερικανική διαδικασία, η οποία περιλάμβανε το βρασμό και την εμβάπτιση των τεμαχίων ξύλου σε νερό για την απελευθέρωση των χρωστικών συστατικών [71,74]. Σε παλαιότερες εποχές, το καμπεχιανό αιματόξυλο αποτελούσε μια φυσική χρωστική για τη βαφή σε υφάσματα, δέρμα και χαρτί [1,2,71,72]. Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} και στις αρχές του 20^{ού} αιώνα ανακαλύφθηκε ότι, κατά την περίοδο παραμονής του στη Γαλλία, ο Van Gogh χρησιμοποίησε μελάνι προερχόμενο από το καμπεχιανό αιματόξυλο, τόσο για τις επιστολές του, όσο και για τα σχέδιά του [74]. Σε αντίθεση με τις συνθετικές χρωστικές το καμπεχιανό αιματόξυλο δεν απελευθερώνει επιβλαβείς χημικές ουσίες στο περιβάλλον κατά την πραγματοποίηση της διαδικασίας βαφής. Επιπλέον, το καμπεχιανό αιματόξυλο μπορεί να συλλεχθεί από δάση με αειφορική διαχείριση, καθιστώντας το ανανεώσιμο πόρο [1,75].

3.3.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΜΠΕΧΙΑΝΟΥ ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟΥ

Τα κυριότερα χρωστικά συστατικά του καμπεχιανού αιματόξυλου είναι η αιματοξυλίνη (haematoxylin) και η αιματεΐνη (haematein) (Πίνακας 4), τα οποία συνδέονται με τις ίνες παρουσία ενός προστύμματος όπως της στυπτηρίας (alum) ή στυπτηρίας σιδήρου [71,72]. Η αιματοξυλίνη έχει χημικό τύπο $C_{16}H_{14}O_6$. Διαθέτει πέντε ομάδες υδροξυλίου (-OH) συνδεδεμένες με έναν αρωματικό δακτύλιο, καθιστώντας τη φαινολική ένωση [76]. Αυτές οι δραστικές ομάδες επιτρέπουν στην αιματοξυλίνη να σχηματίζει σύμπλοκα ιόντων μετάλλων και να ενισχύει το χρώμα ενώ, παράλληλα, βελτιώνει την ανθεκτικότητα στο φως σε βαφικές εφαρμογές. Όταν οξειδώνεται, η αιματοξυλίνη μετατρέπεται σε αιματεΐνη ($C_{16}H_{12}O_6$), μια ένωση κινσοειδούς μορφής [77] που περιέχει μια καρβονυλική ομάδα στον ίδιο αρωματικό δακτύλιο, όπως προηγουμένως.

Πίνακας 4. Οι κύριες δραστικές ομάδες του καμπεχιανού αιματόξυλου

Χρωστική	Μοριακή Δομή	λ_{max} (nm)
Αιματοξυλίνη ($C_{16}H_{14}O_6$)		292
Αιματεΐνη ($C_{16}H_{12}O_6$)		445
Ανιόν Αιματεΐνης ($C_{16}H_{11}O_6$) ⁻		560

Η παραπάνω διαδικασία οξείδωσης περιλαμβάνει την αφαίρεση δύο ατόμων υδρογόνου από το μόριο [78]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των ομάδων υδροξυλίου της αιματοξυλίνης σε ομάδες καρβονυλίου της αιματεΐνης, η οποία μεταβάλλει το χρώμα του μορίου από κίτρινο ή ανοιχτό καστανό σε κυανοπράσινο ή κυανό [1,2,71,72]. Η αιματεΐνη έχει διαφορετική μοριακή δομή από την αιματοξυλίνη, εντονότερο χρώμα και μεγαλύτερη απορρόφηση στο ορατό φάσμα [78]. Ως αποτέλεσμα αυτού, στο καμπεχιανό αιματόξυλο εμφανίζεται η χαρακτηριστική αχνή κίτρινη ή καστανή απόχρωση [79]. Η σχέση μεταξύ των επιπέδων pH και της αλλοίωσης του χρώματος αποτελεί αντικείμενο σημαντικής έρευνας, όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αιματοξυλίνης, της αιματεΐνης και των ιόντων μετάλλων. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει λόγω των αλλαγών στις μοριακές δομές που προκαλούνται από την αποπρωτονίωση σε διαφορετικά επίπεδα pH [75]. Όταν εκτίθεται σε θερμότητα, η αιματοξυλίνη χάνει πρωτόνια και μετατρέπεται σε ένα αρνητικά φορτισμένο ιόν αιματεΐνης [80], δημιουργώντας πιο σκοτεινές αποχρώσεις. Σε αλκαλικό περιβάλλον, η αιματοξυλίνη υφίσταται επίσης αποπρωτονίωση (που σημαίνει απώλεια ενός ιόντος υδρογόνου, H⁺) και παράγει την κυανοϊώδη αιματεΐνη [77,79]. Επιπροσθέτως, η χρωστική Logwood έχει λάβει ιδιαίτερη ακαδημαϊκή προσοχή για τις αξιοσημείωτες οπτικές, χημικές, αντιβακτηριακές και ανθεκτικές στο φως ιδιότητές της, οι οποίες την καθιστούν ανθεκτική στον αποχρωματισμό όταν εκτίθεται στο ηλιακό φως ή σε άλλες πηγές φωτός, γεγονός που την καθιστά ιδανική επιλογή για εφαρμογές που απαιτούν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής υπό ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες [71,75].

3.3.2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ pH ΣΤΟ ΑΙΜΑΤΟΞΥΛΟ

Το καμπεχιανό αιματόξυλο έχει μελετηθεί ως προς την απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας, έχει πραγματοποιηθεί φασματοφωτομετρική ανάλυση και προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές απορρόφησης σε διαφορετικές τιμές pH. Η ένωση αιματοξυλίνης είναι άχρωμη και απαιτεί χημικές τροποποιήσεις για την παραγωγή μιας χρωστικής ικανής να συνδεθεί σε μια επιφάνεια (Πίνακας 4).

Μόλις η αιματοξυλίνη υποστεί οξείδωση, σχηματίζεται η αιματεΐνη (που παρέχει ένα αχνό κίτρινο ή καστανό χρώμα), η οποία είναι υπεύθυνη για τις χρωματικές ιδιότητες του καμπεχιανού αιματόξυλου. Το χρώμα της αιματεΐνης αλλάζει ανάλογα με το πόσο όξινο ή αλκαλικό είναι το περιβάλλον της, γεγονός που εξηγεί τις ποικίλες αποχρώσεις των βαφών

με καμπεχιανό αιματόξυλο. Σε ισχυρώς όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα, η απόδοση του χρώματος μειώνεται λόγω χημικής αστάθειας της αιματεΐνης. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται σε ένα εύρος pH που είναι ελαφρώς αλκαλικό και δεν είναι χαμηλότερο από 5. Καθώς αυξάνεται η τιμή pH, η ένταση απορρόφησης της ουδέτερης αιματεΐνης μειώνεται και το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης της (445 nm, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4) αυξάνεται.

Το μονοανιόν της αιματεΐνης (το μόριο αιματοξυλίνης με μία υδροξυλομάδα που έχει μετατραπεί σε αρνητικά φορτισμένη ομάδα) απορροφά ισχυρότερα και το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης μετατοπίζεται γύρω στα 560 nm (Πίνακας 4). Η απόχρωση του διαλύματος μεταβάλλεται από ερυθροκίτρινη σε ιώδη. Τα δεδομένα απορρόφησης για την εκχυλισμένη χρωστική του καμπεχιανού αιματόξυλου υποδηλώνουν ότι το χρώμα και το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες pH.

3.4 ΧΡΩΣΤΙΚΗ *CAESALPINIA SAPPAN*

Το ξύλο Sappan (Sappanwood) ή αλλιώς *Caesalpinia Sappan* (παρόμοιο συγγενικό φυτό *Haematoxylum Brasiletto*), είναι ένα φυτό που προέρχεται από τη Νοτιοανατολική Ασία, συγκεκριμένα από την Ιαπωνία, την Κίνα, την Ταϊλάνδη, την Ινδονησία και τις Φιλιππίνες [81]. Έχει μια εκτεταμένη ιστορία χρήσης για σκοπούς παραδοσιακής ιατρικής και παραγωγής φυσικής ερυθρής χρωστικής [82] ενώ εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα στην έρευνα.

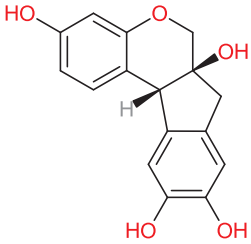
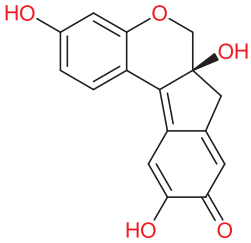
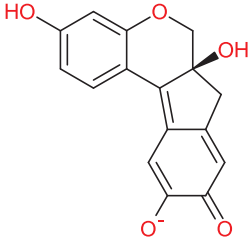
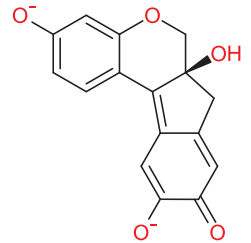
Όταν η βαφή γίνεται χωρίς προστύμματα, προκύπτουν ερυθρές και καστανές αποχρώσεις. Αντίθετα, με τη χρήση διαφόρων ενώσεων, όπως στυπτηρία, θειικό σίδηρο και θειικό χαλκό, επιτυγχάνεται μια σειρά αποχρώσεων που κυμαίνονται από το ιωδέρυθρο έως το σκοτεινό ιώδες [81,83]. Αρχαίοι πολιτισμοί έβαφαν τα υλικά τους (κυρίως σε μετάξι και μαλλί) [83] με φύλλα, ρίζες και φλοιούς φυτών, συνήθως με βρασμό, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή απόχρωση.

Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι τα εκχυλίσματα του ξύλου Sappan διαθέτουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες και ενδέχεται να έχουν πιθανές θεραπευτικές εφαρμογές στους τομείς της ιατρικής και της κοσμητολογίας [81,84,85].

3.4.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΞΥΛΟΥ SAPPAN

Τα κυριότερα χρωστικά συστατικά του ξύλου Sappan (Πίνακας 5) είναι η βραζιλίνη (Brazilin) που παρουσιάζει όμοια μοριακή δομή με την αιματοξυλίνη και η βραζιλεΐνη (Brazilein), η οποία παρουσιάζει παρεμφερείς ιδιότητες με την αιματεΐνη [82,86,87].

Πίνακας 5. Οι κύριες δραστικές ομάδες του ξύλου Sappan

Χρωστική	Μοριακή Δομή	λ_{\max} (nm)
Βραζιλίνη (C ₁₆ H ₁₄ O ₅)		292
1 ^η Μορφή Βραζιλεΐνης (C ₁₆ H ₁₂ O ₅)		450
2 ^η Μορφή Βραζιλεΐνης (C ₁₆ H ₁₂ O ₅)		510
3 ^η Μορφή Βραζιλεΐνης (C ₁₆ H ₁₂ O ₅)		544

Η βραζιλίνη, που προσομοιάζει με την αιματοξυλίνη, είναι μια άχρωμη ένωση, αλλά όταν υφίσταται οξείδωση μετατρέπεται σε βραζιλεΐνη [81], η οποία παρέχει στο προς βαφή υλικό κιτρινωπή προς πορτοκαλέρυθρη απόχρωση [87]. Το ξύλο Sappan χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες ως παραδοσιακή πηγή φυσικής χρωστικής, διότι προσδίδει ζωηρές ερυθρές

αποχρώσεις στα υφάσματα. Η βραζιλεΐνη, σε σύγκριση με την αιματεΐνη, είναι πιο ευαίσθητη σε όξινες συνθήκες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απουσία μιας δεύτερης ελεύθερης υδροξυλομάδας στη βραζιλεΐνη [87,88]. Σύμφωνα με τους Lewis και Brønsted-Lowry, η αιματεΐνη και η βραζιλεΐνη δε χαρακτηρίζονται ως «όξινες» χρωστικές, αλλά συμπεριφέρονται ως ανιοντικές βάσεις που παρέχουν ηλεκτρόνια [88]. Φαίνεται ότι οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες και συμπεριφορές σε εφαρμογές που αφορούν διαδικασίες βαφής ή χρώσης βιολογικών ιστών [81,86,87].

3.4.2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ pH ΣΤΟ ΞΥΛΟ SAPPAN

Το ξύλο Sappan περιέχει μια φυσική χρωστική που παρουσιάζει μεταβολές απορρόφησης, οι οποίες εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και το pH. Υψηλές συγκεντρώσεις της εκχυλισμένης χρωστικής ξύλου Sappan έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών απορρόφησης και τα χαμηλά επίπεδα pH μετατοπίζουν την απορρόφηση σε υψηλότερες συχνότητες. Για την ακρίβεια, όταν η βραζιλεΐνη παραμένει σε όξινο περιβάλλον εμφανίζει κίτρινη απόχρωση ενώ, καθώς το pH αυξάνεται προς την αλκαλική περιοχή, το χρώμα μετατρέπεται σε ερυθρό [87]. Συνεπώς, οι μεταβολές της απορρόφησης στα εκχυλισμένα διαλύματα του ξύλου Sappan μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη της βραζιλεΐνης (όπως φαίνεται στον Πίνακα 5, όπου απεικονίζονται τρεις διαφορετικές μορφές βραζιλεΐνης) και στην εξάρτησή της, τόσο από το pH του διαλύματος, όσο και από τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

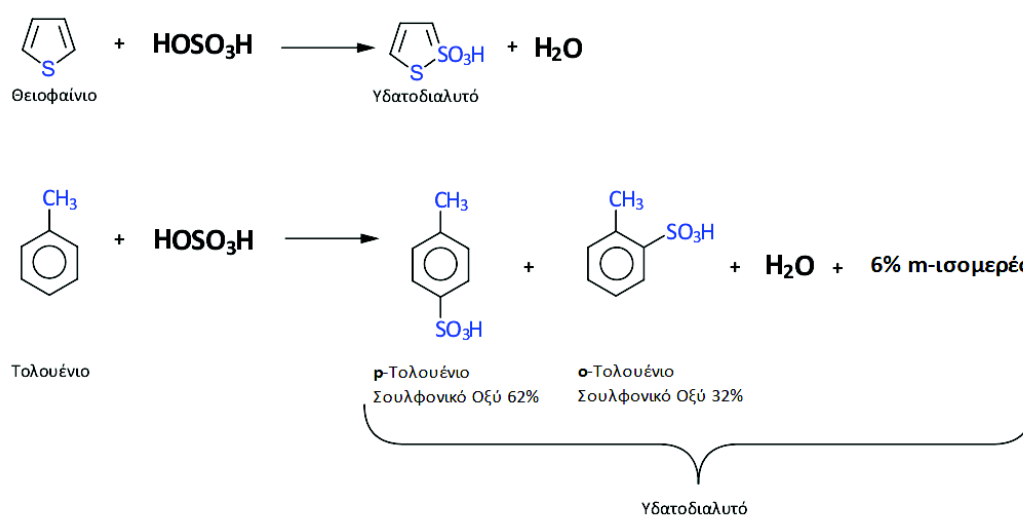
1. Διαδικασία Σύνθεσης Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου και Πολυϊσοπρενίου (PS-*b*-PI)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μια εξαιρετικά ευέλικτη μέθοδος για τη σύνθεση συμπολυμερών αποτελεί ο ανιοντικός πολυμερισμός που διεξάγεται μέσω γραμμής υψηλού κενού. Στην προκείμενη περίπτωση, εφαρμόστηκε αυτή η προσέγγιση για τη σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του πολυστυρενίου και του πολυϊσοπρενίου (PS-*b*-PI) [89].

Η ζωντανή διαδικασία του ανιοντικού πολυμερισμού επιτρέπει την πλήρη μετατροπή των μονομερών και εξασφαλίζει τη σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ακριβή έλεγχο στη σύσταση, όσον αφορά το μέγεθος και τη διασπορά κάθε συστάδας. Η σύνθεση του συμπολυμερούς PS-*b*-PI κρίνεται χρήσιμη, καθώς επιτρέπει τη διαδικασία παραγωγής υλικών με προσαρμοσμένες ιδιότητες και χαρακτηριστικά που μπορούν να είναι χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές. Στη συνέχεια, θα αναλυθεί η διαδικασία της σύνθεσης του συμπολυμερούς PS-*b*-PI για την εξατομίκευση των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του συμπολυμερούς [89].

II. Καθαρισμός Διαλυτών

Βενζένιο: Το εμπορικά διαθέσιμο βενζένιο παραμένει για μία τουλάχιστον εβδομάδα υπό ανάδευση με πυκνό H₂SO₄, ώστε να απομακρυνθούν –ως παραπροϊόντα– οι περιεχόμενες ακόρεστες ενώσεις (Σχήμα 12). Ακολουθεί η μεταφορά του σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) και παραμονή του μια ημέρα υπό συνεχή ανάδευση, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Για την πλήρη απομάκρυνση των ακαθαρσιών, πραγματοποιείται απόσταξη σε φιάλη με *n*-BuLi και παραμονή υπό συνεχή ανάδευση για ακόμη μία ημέρα. Τέλος, το βενζένιο αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιέχει πολυστυρενυλολίθιο. Η χαρακτηριστική πορτοκαλί απόχρωση που παρατηρείται μετά την προσθήκη βενζενίου αποδεικνύει τη μη ύπαρξη προσμείξεων στο διαλύτη που θα ήταν δυνατό να αντιδράσουν με τα μακροανιόντα, δηλαδή, τα ενεργά κέντρα τους [61–63].



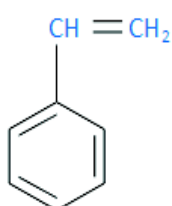
Σχήμα 12. Απομάκρυνση θειοφαίνιου και τολουενίου από το βενζένιο του εμπορίου με επίδραση πυκνού H₂SO₄

Εξάνιο: Ο διαλύτης για τη σύνθεση του εκκινητή, το εξάνιο, υφίσταται επεξεργασία με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου και, στη συνέχεια, πραγματοποιείται απόσταξη σε κύλινδρο βαθμονομημένο που περιέχει *n*-BuLi. [89,90] Η διατήρηση κίτρινης απόχρωσης στο διάλυμα αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του αντιδραστηρίου.

III. Καθαρισμός του Αντιδραστηρίου Τερματισμού

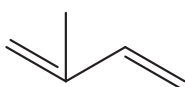
Μεθανόλη: Το αντιδραστήριο (μεθανόλη) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και μεταφέρεται στη γραμμή κενού. Απαερώνεται δύο φορές και πραγματοποιείται απόσταξη σε ειδικά διαμορφωμένη υάλινη συσκευή (υπό κενό) με περιέκτες που διαθέτουν εύθραυστους υάλινους υμένες [89,90].

IV. Καθαρισμός Μονομερών



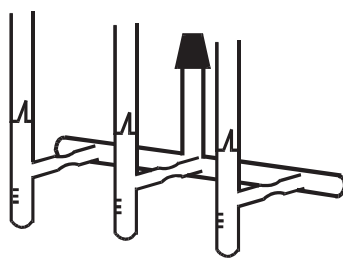
Σχήμα 13.
Μοριακή δομή
στυρενίου

Στυρένιο: Ο καθαρισμός του περιλαμβάνει αρχικά επεξεργασία του με CaH₂, στη συνέχεια απόσταξη σε διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου (*n*-C₄H₉)₂Mg σε επτάνιο και παραμονή υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Τέλος, αποστάζεται σε βαθμονομημένους περιέκτες με εύθραυστους υάλινους υμένες (Σχήμα 15) και το άχρωμο πλέον μονομερές φυλάσσεται στους -20 °C για περίπου έξι μήνες [89,90].



Σχήμα 14.
Μοριακή δομή
ισοπρενίου

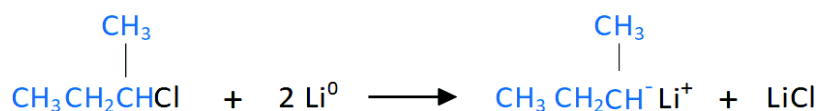
Ισοπρένιο: Ο καθαρισμός του περιλαμβάνει αρχικά επεξεργασία του με CaH₂, στη συνέχεια απόσταξη από διάλυμα *n*-BuLi σε εξάνιο και παραμονή του για 1 h σε θερμοκρασία 0 °C, υπό συνεχή ανάδευση. Η αντίδραση πραγματοποιείται δύο ακόμη φορές, ώστε να παραμείνει το κίτρινο χρώμα λόγω του *n*-BuLi, ένδειξη καθαρότητας του ισοπρενίου. Τέλος, το ισοπρένιο αποστάζεται σε ειδικά σχεδιασμένη και διαμορφωμένη υάλινη συσκευή που περιλαμβάνει βαθμονομημένους περιέκτες με εύθραυστους υάλινους υμένες, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 15, όπου το άχρωμο πλέον μονομερές φυλάσσεται στους -20 °C μέχρι την ημέρα χρήσης του [89,90].



Σχήμα 15. Βαθμονομημένοι περιέκτες με εύθραυστους υάλινους υμένες για τον καθαρισμό των μονομερών στυρενίου και ισοπρενίου

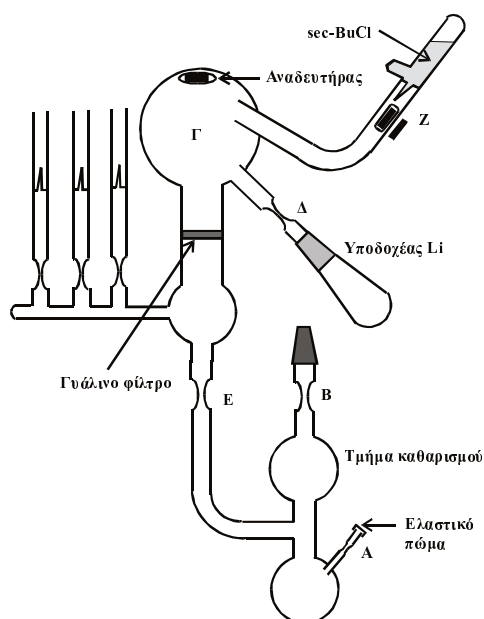
V. Καθαρισμός Εκκινητή

Δευτεροταγές Βουτυλολίθιο (*s*-BuLi): Ο εκκινητής προκύπτει (Σχήμα 16) όταν μεταλλικό λίθιο αντιδράσει, υπό κενό, με δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο (*s*-BuCl) [91,92].



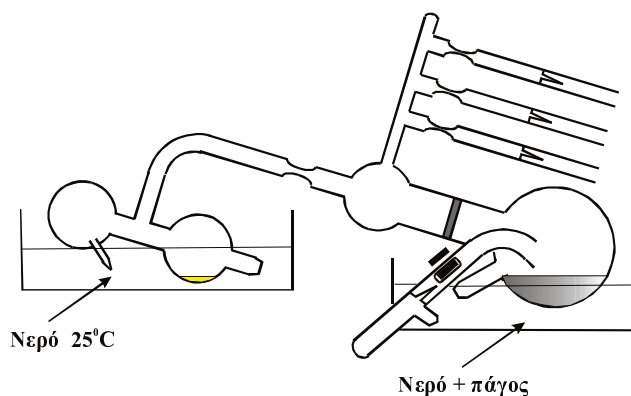
Σχήμα 16. Αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο

Η προσθήκη του μεταλλικού λιθίου στη συσκευή (Σχήμα 17) πραγματοποιείται μέσω του υποδοχέα. Τοποθετώντας τη συσκευή αυτή στη γραμμή κενού, πραγματοποιείται απαέρωση και, ακολούθως, εισαγωγή –με σύριγγα από το ελαστικό πώμα– διαλύματος *n*-BuLi (σε διαλύτη εξάνιο) συγκεντρώσεως 0,16 M.



Σχήμα 17. Συσκευή σύνθεσης εκκινητή *s*-BuLi

Για την αφαίρεση του ελαστικού πώματος πραγματοποιείται σύντηξη στο σημείο Α. Στη συνέχεια, ποσότητα του διαλύτη (εξανίου) αποστάζεται στη συσκευή με τη βοήθεια της γραμμής κενού. Ακολουθεί ψύξη του εξανίου και νέα απαέρωση της συσκευής, η οποία, ακολούθως, απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη (σημείο Β). Το λίθιο μεταφέρεται μέσω του εσφυρίσματος στη φιάλη Γ. Πραγματοποιείται σύντηξη (σημείο Δ) για να αποκοπεί από τη συσκευή ο υποδοχέας. Η συσκευή εκπλένεται κατόπιν παρουσία του διαλύματος $n\text{-BuLi}$ για την απομάκρυνση όλων των δραστικών προσμειξών που υπάρχουν στο εσωτερικό της. Ακολουθεί έκπλυσή της με το διαλύτη να αποστάζεται επανειλημμένα, τοποθετώντας με κατάλληλο τρόπο τη συσκευή κάθετα, όπου απομακρύνεται τόσο η πλεονάζουσα ποσότητα του $n\text{-BuLi}$, με τη βοήθεια της οποίας πραγματοποιήθηκε η έκπλυση της υάλινης συσκευής, όσο και οποιοδήποτε προϊόν αντίδρασής του, τα οποία συγκεντρώνονται τελικά στο τμήμα καθαρισμού. Με κατάλληλη διάταξη (Σχήμα 18) πραγματοποιείται απόσταξη του καθαρού εξανίου στην κυρίως συσκευή (Γ) ώστε με σύντηξη (σημείο Ε) να απομακρυνθεί το τμήμα καθαρισμού που περιέχει την ποσότητα του κανονικού βουτυλολιθίου. Ο αντιδραστήρας είναι πλέον καθαρός και απαλλαγμένος από οποιαδήποτε δραστική πρόσμειξη.



Σχήμα 18. Διάταξη για την απόσταξη εξανίου (διαλύτης) από το τμήμα καθαρισμού στην κυρίως συσκευή

Ακολουθεί ψύξη ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) του μείγματος λιθίου–εξανίου, θραύση στον υάλινο υμένα Ζ και απόσταξη του $s\text{-BuCl}$ με αργό ρυθμό στο υπό ανάδευση μείγμα. Το τελικό διάλυμα παραμένει σε αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας και ανάδευσης μέχρι την επόμενη ημέρα και, ακολούθως, γίνεται διήθησή του μέσα από τον υάλινο ηθμό, με απόδοση αντίδρασης περίπου 70%. Ο διαμοιρασμός του διαυγούς πλέον διαλύματος πραγματοποιείται σε βαθμονομημένους περιέκτες με εύθραυστους υάλινους υμένες οι οποίοι αποθηκεύονται

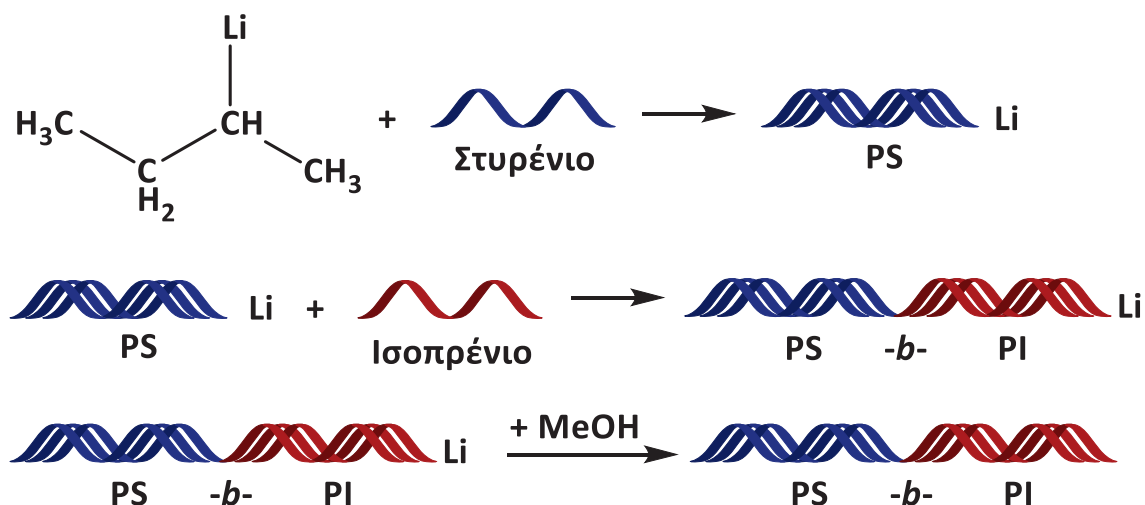
στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, αφού στη θερμοκρασία δωματίου ο εκκινητής είναι ασταθής. Για τον κατά προσέγγιση υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαλύματος εκκινητή –αφού γίνεται υπολογισμός του συνολικού τίτλου ως προς το λίθιο– εξουδετερώνονται οι δεσμοί C και Li με επίδραση νερού, προκύπτει LiOH και ακολουθεί ογκομέτρησή του με τη βοήθεια δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και πρότυπου διαλύματος HCl. Ωστόσο, υπάρχει περίπτωση το λίθιο να βρίσκεται στο διάλυμα και υπό διαφορετική μορφή (όπως BuOLi που προέρχεται από την αντίδραση του *s*-BuLi με το οξυγόνο κατά το άνοιγμα του δειγματολήπτη) που δεν αποτελεί εκκινητή πολυμερισμού. Η ακριβής εύρεση του τίτλου του εκκινητή γίνεται σε αντίδραση πολυμερισμού με γνωστή ποσότητα μονομερούς, συνήθως του στυρενίου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός έχει απόδοση 100%, τότε το παραγόμενο πολυμερές είναι ίσο με την ποσότητα του μονομερούς στην παραπάνω αντίδραση. Με τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό και τη γνωστή μάζα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε, είναι δυνατός ο υπολογισμός των mol του εκκινητή σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{μάζα εκκινητή (mol)} = \text{μάζα μονομερούς (g)} / M_n (\text{g mol}^{-1})$$

Ο υπολογισμός της ακριβούς συγκέντρωσης του διαλύματος *s*-BuLi πραγματοποιείται με αναγωγή στον όγκο που καταναλώθηκε.

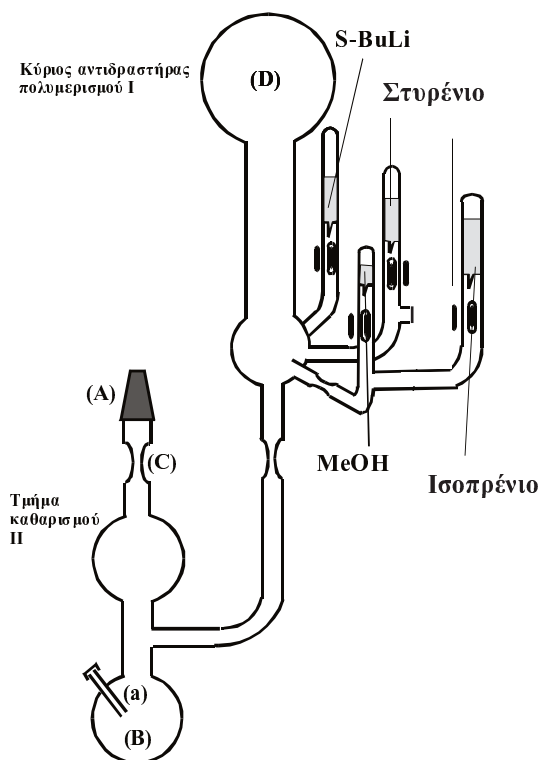
VI. Σύνθεση PS-*b*-PI

Κατά τη σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PI λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις του Σχήματος 19.



Σχήμα 19. Σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου–πολυισοπρενίου

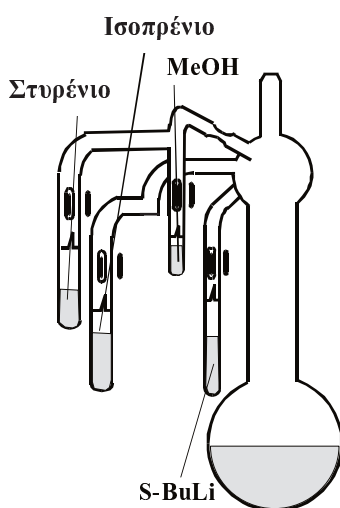
Τα πολυμερή συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό και διαδοχική προσθήκη μονομερών στυρενίου και ισοπρενίου. Για τη σύνθεση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν υάλινες συσκευές, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 20, οι οποίες αποτελούνται από τον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού (I) και το τμήμα καθαρισμού (II).



Σχήμα 20. Συσκευή σύνθεσης γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου– πολυισοπρενίου

Στη συσκευή προσαρμόζονται οι περιέκτες των μονομερών (στυρένιο, ισοπρένιο), ο περιέκτης του εκκινητή *s*-BuLi και το αντιδραστήριο τερματισμού. Από το εσμύρισμα στο σημείο (A) γίνεται η προσαρμογή της συσκευής πολυμερισμού στη γραμμή κενού, στη συνέχεια, με τη βοήθεια του σπινθηριστή (Tesla) ανιχνεύεται για τυχόν μικροσπές και ακολουθεί απαέρωση. Για την απομάκρυνση της υγρασίας που υπάρχει στα τοιχώματα της συσκευής, είναι απαραίτητη η χρήση φλόγας. Εάν έχει διαπιστωθεί η απουσία των οπών, τότε εισάγεται με σύριγγα από το ελαστικό πώμα ποσότητα 2–3 mL διαλύματος *n*-BuLi 1,6 M σε εξάνιο. Αφαιρείται το ελαστικό πώμα από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο B και απομακρύνεται ο διαλύτης του αντιδραστήριου καθαρισμού (εξάνιο). Η απαιτούμενη για τον πολυμερισμό ποσότητα βενζενίου αποστάζεται αμέσως μετά στο τμήμα καθαρισμού, ώστε στο τελικό διάλυμα πολυμερισμού η συγκέντρωση μονομερών να είναι 10%.

Ακολουθεί νέα απαέρωση της συσκευής και απομάκρυνσή της από τη γραμμή κενού συντήκοντας το σημείο Γ. Μετά την υγροποίηση του διαλύτη, το εσωτερικό τμήμα της συσκευής εκπλένεται με τη βοήθεια του διαλύματος *n*-BuLi. Με τον τρόπο αυτό οποιαδήποτε δραστική πρόσμειξη, ακαθαρσία και υγρασία που ενδέχεται να υπάρχει στη συσκευή και να αντιδράσει με τον εκκινητή, με απενεργοποίηση κάποιας ποσότητάς του, αντιδρά με το *n*-BuLi. Πραγματοποιούνται τρεις τουλάχιστον εκπλύσεις. Ωστόσο, επειδή το *n*-BuLi μπορεί να δράσει ως εκκινητής πολυμερισμού πρέπει να απομακρυνθεί ποσοτικά από τα τοιχώματα της συσκευής όπως και το προϊόν αντίδρασής του με οποιαδήποτε πρόσμειξη. Συνεπώς, μεταφέροντας το διάλυμα *n*-BuLi στο τμήμα καθαρισμού II, τοποθετώντας κάθετα τη συσκευή σε λουτρό 40 °C, αποστάζεται το βενζένιο επαναρρέοντας στο εσωτερικό τμήμα της συσκευής. Έτσι εκπλένεται ο αντιδραστήρας από τα ίχνη του *n*-BuLi και από οποιοδήποτε προϊόν προκύπτει μετά από αντίδρασή του με πρόσμειξη που ενδέχεται να έχει παραμείνει στο εσωτερικό του τοίχωμα. Ο διαλύτης αποστάζεται από το τμήμα καθαρισμού (υδρόλουτρο) στον κυρίως αντιδραστήρα (λουτρό πάγου-νερού), με τοποθέτηση της συσκευής σε θέση οριζόντια. Μετά την απόσταξη όλης της ποσότητας του διαλύτη στο κύριο μέρος της συσκευής, το τμήμα καθαρισμού, το οποίο περιέχει το *n*-BuLi και τις προσμείξεις, απομακρύνεται συντήκοντας το στένωμα στο σημείο Δ (Σχήμα 21).



Σχήμα 21. Τελικός αντιδραστήρας πολυμερισμού

Έπειτα, με υαλωμένο μαγνήτη θρυμματίζεται ο εύθραυστος υάλινος υμένας του περιέκτη με το μονομερές στυρενίου και στον αντιδραστήρα πολυμερισμού αναμειγνύεται το

στυρένιο με το βενζένιο. Στην περίπτωση αυτή, η μη εμφάνιση κίτρινου χρώματος δηλώνει την καθαρότητα της συσκευής, εφόσον όλη η ποσότητα του *n*-BuLi έχει απομακρυνθεί ποσοτικά, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να δράσει ως εκκινητής.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία γίνεται εισαγωγή του εκκινητή *s*-BuLi, ο οποίος μαζί το διάλυμα του στυρενίου αναμειγνύεται με μεγάλη ταχύτητα, ώστε να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη αντίδραση όλων των μορίων του εκκινητή με τα αντίστοιχα του μονομερούς. Η χαρακτηριστική πορτοκαλοκίτρινη απόχρωση του διαλύματος οφείλεται στο ανιόν πολυστυρενυλολιθίου. Ο πολυμερισμός του στυρενίου ολοκληρώνεται μετά από 24 h και γίνεται λήψη δείγματος πολυστυρενίου (~ 1 g) σε περιέκτη που, στη συνέχεια, συντήκεται για την απομάκρυνσή του από τη συσκευή και την ανάλυση του δείγματος για μελέτη μοριακού χαρακτηρισμού της συστάδας. Κατόπιν, με τη βοήθεια υαλωμένου μαγνήτη θρυμματίζεται ο εύθραυστος υάλινος υμένας του περιέκτη του ισοπρενίου, το οποίο προστίθεται στη φιάλη του πολυμερισμού. Μετά από ανάδευση, παρατηρείται μετατροπή του πορτοκαλο-κίτρινου χρώματος του διαλύματος σε ανοικτό κίτρινο.

Την επόμενη ημέρα (24 h) λαμβάνεται πάλι μικρή ποσότητα (~ 1 g) του πολυμερούς σε περιέκτη, ο οποίος απομακρύνεται ομοίως με σύντηξη και χρησιμοποιείται για μελέτη μοριακού χαρακτηρισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PI. Στη συνέχεια, θρυμματίζοντας τον υάλινο υμένα της απαερωμένης μεθανόλης προστίθεται κατά τον ίδιο τρόπο το αντιδραστήριο τερματισμού με σκοπό την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων και τον αποχρωματισμό του ζωντανού PSPI⁻Li⁺. Στο σημείο αυτό παρατηρείται μείωση του ιξώδους του διαλύματος, λόγω της αποσυσσωμάτωσης των ενεργών κέντρων.

Το παραγόμενο διάλυμα πολυμερούς συμπυκνώνεται και καταβυθίζεται σε μεγάλη περίσσεια εξανίου, όπου έχει προστεθεί μικρή ποσότητα σταθεροποιητή κρεζόλης. Η ξήρανση του τελικού δισυσταδικού συμπολυμερούς γίνεται σε κλίβανο κενού.

- I. Εφαρμογή χρωστικής C.I. Natural Black 1 (Logwood, C.I. 75290) *Haematoxylum Campechianum* σε δείγμα πολυμερούς πολυστυρενίου–πολυισοπρενίου (PS-*b*-PI).
- II. Αναλογίες Υλικών για βαφή PS-*b*-PI με 50% ακατέργαστη χρωστική και αναλογία λουτρού : πολυμερούς 250 : 1.

Αναλογία λουτρού : πολυμερούς	250 : 1
Πολυμερές (PS- <i>b</i> -PI)	$m = 0,2255 \text{ g}$
Πολυμερές (PS- <i>b</i> -PI) λεπτόκοκκο	$m_{1\lambda} = 0,2003 \text{ g}$ $m_{2\lambda} = 0,2005 \text{ g}$ $m_{3\lambda} = 0,2000 \text{ g}$
Πολυμερές (PS- <i>b</i> -PI) χονδρόκοκκο	$m_{1\chi} = 0,2001 \text{ g}$ $m_{2\chi} = 0,1996 \text{ g}$ $m_{3\chi} = 0,1999 \text{ g}$
C.I. Natural Black 1 (Logwood, C.I. 75290)	50% ακατέργαστης χρωστικής επί του βάρους του πολυμερούς
Διασπορέας DAC 150	$0,5 \text{ g L}^{-1}$ (από διάλυμα 10% κ.ό.)

III. Εργαστηριακά Όργανα και Συσκευές

- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1. Ογκομετρικός Κύλινδρος | 11. Ηλεκτρονικός Ζυγός |
| 2. Ογκομετρική Φιάλη | 12. Μαγνητικός Αναδευτήρας |
| 3. Ποτήρι Ζέσεως | 13. Θερμαντικός Μανδύας |
| 4. Σφαιρική Φιάλη | 14. Ψυκτήρας |
| 5. Υαλος Ωρολογίου | 15. Μεταλλικές Βάσεις Στήριξης |
| 6. Υάλινη Χοάνη | 16. Μαγνητική Ράβδος Ανάδευσης |
| 7. Υάλινη Ράβδος Ανάδευσης | 17. Θερμόμετρο Οιοπνεύματος |
| 8. Σιφώνιο | 18. Θερμόμετρο Υδραργύρου |
| 9. Λαβίδα | 19. Διηθητικό Χαρτί |
| 10. Ιγδίο | 20. Ανοξειδωτή Σπαθίδα |

IV. Αντιδραστήρια

Πολυμερές (PS-*b*-PI)

Χρωστική C.I. Natural Black 1 (Logwood, C.I. 75290)

Απιονισμένο Υπερκάθαρο Νερό (Milli-Q)

Διασπορέας DAC 150

V. Ενδεικτικοί Υπολογισμοί για 0,2255 g πολυμερούς, αναλογία λουτρού : πολυμερούς 250: 1, βαφή με 50% ακατέργαστη χρωστική και μητρικό διάλυμα εκχύλισης 250 mL που περιέχει 0,5 g ακατέργαστης χρωστικής. Μέσω της ανωτέρω διαδικασίας είναι εφικτό να χρησιμοποιείται το διάλυμα εκχύλισης ως λουτρό βαφής χωρίς επιπλέον προσθήκη νερού (δηλαδή, χωρίς αραίωση) για την εκάστοτε προς βαφή ποσότητα πολυμερούς.

– Αναλογία δείγματος : λουτρού 1 : 250

Το 1 g πολυμερούς απαιτεί 250 mL λουτρού

Τα 0,2255 g πολυμερούς απαιτούν $x = 56,375$ mL λουτρού

– Ακατέργαστη χρωστική 50% επί του βάρους του δείγματος

Τα 100 g πολυμερούς απαιτούν 50 g ακατέργαστης χρωστικής

Τα 0,2255 g πολυμερούς απαιτούν $y = 0,11275$ g ακατέργαστης χρωστικής

– Μητρικό υδατικό διάλυμα εκχύλισης χρωστικής

Σε 250 mL διαλύμ. εκχυλισμένης χρωστικής υπάρχουν $0,5$ g ακατέργαστης χρωστικής

Άρα **56,375 mL** διαλύμ. εκχυλισμένης χρωστικής περιέχουν **0,11275 g** ακατέργαστης χρωστικής

– Διασπορέας DAC 150 ($0,5$ g L^{-1} από διάλυμα 10% κ.ό.)

Τα 1000 mL λουτρού βαφής απαιτούν 0,5 g διασπορέα

Τα 56,375 mL λουτρού βαφής απαιτούν $z = 0,028$ g διασπορέα

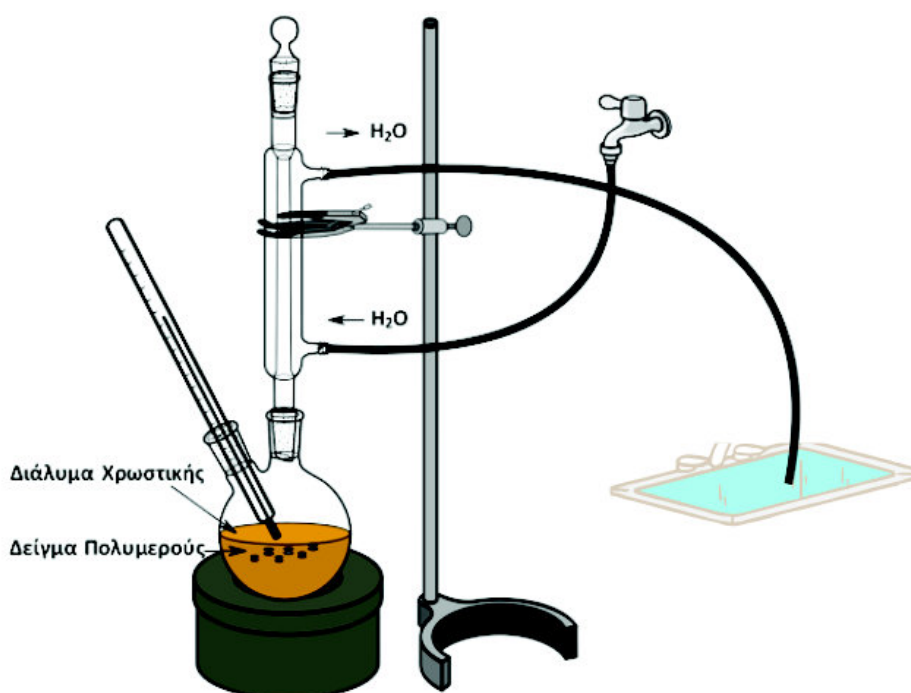
Τα 10 g διασπορέα περιέχονται σε 100 mL διαλύματος διασπορέα

Τα 0,028 g διασπορέα περιέχονται σε $z_1 = 0,28$ mL διαλύματος διασπορέα

VI. ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Αρχικά, ζυγίστηκε το δείγμα πολυμερούς (PS-*b*-PI) και προστέθηκε σε πορσελάνινο ιγδίο, όπου και πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση. Μόλις ολοκληρώθηκε αυτή η διαδικασία, συλλέχθηκε το λειοτριβημένο δείγμα, ζυγίστηκε εκ νέου και μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως.

Ζυγίστηκαν 0,5000 g ακατέργαστης χρωστικής (σε τεμαχίδια) καμπεχανού αιματόξυλου (Kremer Pigmente). Τα τεμαχίδια μεταφέρθηκαν στη συνέχεια προσεκτικά με τη χρήση χοάνης σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL. Προστέθηκε απιονισμένο υπερκάθαρο νερό, Milli-Q, και το μείγμα αναδεύτηκε για 24 h χρησιμοποιώντας τον μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι να σχηματιστεί διάλυμα με τη μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε εκχυλισμένη χρωστική. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διήθηση με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων ξύλου. Όταν τα τεμαχίδια ξύλου ξηραθούν σε θερμοκρασία δωματίου, η μάζα τους ζυγίζεται εκ νέου. Η μάζα της χρωστικής (θεωρητικώς) υπολογίζεται αφαιρώντας τη νέα μάζα (μετά την εκχύλιση) από την αρχική μάζα (πριν από την εκχύλιση). Η διαδικασία αυτή θα ήταν δυνατό να επιτρέψει τον προσδιορισμό της ακριβούς ποσότητας αιματοξυλίνης στα τεμαχίδια ξύλου.



Σχήμα 22. Απεικόνιση τυπικής πειραματικής διάταξης βαφής

Το διάλυμα της χρωστικής που λαμβάνεται μετά τη διήθηση των τεμαχιδίων ξύλου θα χρησιμοποιηθεί για τη βαφή του λειοτριβημένου δείγματος. Το διάλυμα εκχυλισμένης χρωστικής προστέθηκε μαζί με το προς βαφή πολυμερές σε σφαιρική φιάλη των 250 mL και, στη συνέχεια, θερμάνθηκε σε θερμοκρασία βρασμού για 3,5 h με τη χρήση θερμαντικού μανδύα. Για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη –και την επακόλουθη ανεπιθύμητη μεταβολή της αναλογίας του διαλύματος σε χρωστική– χρησιμοποιήθηκε

κατακόρυφος ψυκτήρας. Για τη διεξαγωγή του πειράματος ήταν αναγκαία κατάλληλη συσκευή, παρόμοια με αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 22.

Η βαφή συνθετικών πολυμερών συμπαγούς δομής [93] και π-αραμιδίων (Kevlar®) υψηλής κρυσταλλικότητας [94,95] με κατάλληλη εφαρμογή συνθετικών χρωστικών έχει μελετηθεί σε επιλεγμένες συνθήκες, ώστε να ευνοείται η σύνδεση χρωστικής και πολυμερούς. Στην παρούσα εργασία υιοθετήθηκαν παρόμοιες τεχνικές για την επίτευξη βέλτιστου βαφικού αποτελέσματος των φυσικών χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Μετά τη διαδικασία βαφής, το δείγμα διαχωρίστηκε από το διάλυμα της χρωστικής με τη χρήση διηθητικού χαρτιού και μεταφέρθηκε σε ύαλο ωρολογίου, ώστε να ξηραθεί πλήρως σε θερμοκρασία δωματίου για περαιτέρω ανάλυση. Επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία βαφής, με διαχωρισμό του πολυμερούς σε λεπτόκοκκο (0,2000 g) και χονδρόκοκκο (0,1999 g) μέσω ανοξείδωτου πλέγματος διαστάσεων οπών 1 x 1 mm (στις επόμενες πειραματικές προσπάθειες τα δείγματα προετοιμάστηκαν με παρόμοιο τρόπο), πριν από την προσθήκη κατάλληλου όγκου διαλύματος εκχυλισμένης χρωστικής στις σφαιρικές φιάλες των 250 mL.

Μετά τη βαφή το λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο πολυμερές συλλέχθηκαν με απόχυση. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλη μια φορά με 0,2005 g λεπτόκοκκου πολυμερούς, 0,1996 g χονδρόκοκκου πολυμερούς και διάλυμα διασπορέα. Ακολούθησε μια προσπάθεια βαφής, τόσο του λεπτόκοκκου (0,2003 g), όσο και του χονδρόκοκκου (0,2001 g) πολυμερούς σε θερμοκρασία δωματίου, όπου παρέμειναν τα διαλύματα για μία εβδομάδα. Μετά την ολοκλήρωση της βαφής, συλλέχθηκε το χονδρόκοκκο πολυμερές μέσω διήθησης, ενώ το λεπτόκοκκο πολυμερές μέσω απόχυσης.

Το διηθημένο διάλυμα χρωστικής μετά την απομάκρυνση του βαμμένου πολυμερούς (δηλαδή, το υπόλειμμα του λουτρού βαφής) μπορεί να μελετηθεί σε φασματοφωτόμετρο UV-vis και να συγκριθεί με το αρχικό (μητρικό) διάλυμα εκχυλισμένης χρωστικής, για τον προσδιορισμό του βαθμού εξάντλησης του λουτρού βαφής, ώστε να προσδιοριστεί πόση χρωστική συγκρατήθηκε από το προς βαφή δείγμα πολυμερούς.

- I. Εφαρμογή της χρωστικής C.I. Natural Red 24 (Sappanwood Sawdust, C.I. 75280) *Caesalpinia Sappan* σε δείγμα πολυμερούς PS-*b*-PI.

- II. Αναλογίες Υλικών για βαφή PS-*b*-PI με 50% ακατέργαστη χρωστική και αναλογία λουτρού : πολυμερούς 250 : 1.

Αναλογία λουτρού : πολυμερούς	250 : 1
Πολυμερές (PS- <i>b</i> -PI) λεπτόκοκκο	$m_{1\lambda} = 0,2000 \text{ g}$
	$m_{2\lambda} = 0,2000 \text{ g}$
Πολυμερές (PS- <i>b</i> -PI) χονδρόκοκκο	$m_{1\chi} = 0,2000 \text{ g}$
	$m_{2\chi} = 0,1999 \text{ g}$
C.I. Natural Red 24 (Sappanwood Sawdust, C.I. 75280)	50% ακατέργαστης χρωστικής επί του βάρους του πολυμερούς
Διασπορέας DAC 150	0,5 g L ⁻¹ (από διάλυμα 10% κ.ό.)

III. Εργαστηριακά Όργανα και Συσκευές

- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1. Ογκομετρικός Κύλινδρος | 11. Ηλεκτρονικός Ζυγός |
| 2. Ογκομετρική Φιάλη | 12. Μαγνητικός Αναδευτήρας |
| 3. Ποτήρι Ζέσεως | 13. Θερμαντικός Μανδύας |
| 4. Σφαιρική Φιάλη | 14. Ψυκτήρας |
| 5. Ύαλος Ωρολογίου | 15. Μεταλλικές Βάσεις Στήριξης |
| 6. Υάλινη Χοάνη | 16. Μαγνητική Ράβδος Ανάδευσης |
| 7. Υάλινη Ράβδος Ανάδευσης | 17. Θερμόμετρο Οινοπνεύματος |
| 8. Σιφώνιο | 18. Θερμόμετρο Υδραργύρου |
| 9. Λαβίδα | 19. Διηθητικό Χαρτί |
| 10. Ιγδίο | 20. Ανοξειδωτη Σπαθίδα |

IV. Αντιδραστήρια

Πολυμερές (PS-*b*-PI)

Χρωστική C.I. Natural Red 24 (Sappanwood Sawdust, C.I. 75280)

Απιονισμένο Υπερκάθαρο Νερό (Milli-Q)

Διασπορέας DAC 150

V. Ενδεικτικοί Υπολογισμοί για 0,2000 g πολυμερούς, αναλογία λουτρού : πολυμερούς 250: 1, βαφή με 50% ακατέργαστη χρωστική και μητρικό διάλυμα εκχύλισης 250 mL που περιέχει 0,5 g ακατέργαστης χρωστικής. Όπως προαναφέρθηκε, μέσω αυτής της διαδικασίας είναι εφικτό να χρησιμοποιείται το διάλυμα εκχύλισης ως λουτρό βαφής χωρίς επιπλέον προσθήκη νερού (δηλαδή, χωρίς αραίωση) για την εκάστοτε προς βαφή ποσότητα πολυμερούς: επομένως, οι υπολογισμοί ακολουθούν την ίδια λογική που έχει περιγραφεί αναλυτικά στα προηγούμενα.

VI. Διεξαγωγή Πειράματος

Αρχικά, για την παρασκευή διαλύματος εκχυλισμένης χρωστικής ξύλου Sarran ζυγίστηκαν 0,5000 g ακατέργαστης χρωστικής, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL, όπου προστέθηκε απιονισμένο υπερκάθαρο νερό Milli-Q μέχρι να συμπληρωθεί ο επιθυμητός όγκος. Το μείγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 30 h με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα και, ακολούθως, αποχωρίστηκε το διάλυμα εκχυλισμένης χρωστικής από το στερεό.

Ζυγίστηκε το λεπτόκοκκο πολυμερές (0,2000 g) και το χονδρόκοκκο πολυμερές (0,2000 g). Τα δύο πολυμερή μεταφέρθηκαν σε δύο διαφορετικές εσφυρισμένες σφαιρικές φιάλες των 250 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε φιάλη οι υπολογισμένοι όγκοι διαλύματος εκχυλισμένης χρωστικής ξύλου Sarran και διαλύματος διασπορέα. Τέλος, μεταφέρθηκαν οι σφαιρικές φιάλες των 250 mL σε θερμοκρασιακό μανδύα σε θερμοκρασία βρασμού για 3,5 h. Τα βαμμένα πολυμερή συλλέχθηκαν με απόχυση.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ PS-*b*-PI

Η μεθοδολογία, η οποία ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς, είχε ως στόχο την παρασκευή μακρομορίων με προβλέψιμο μοριακό βάρος, μικρές κατανομές μοριακών βαρών, απουσία παραπροϊόντων και απόδοση σχεδόν 100%. Δεν πρέπει να παραλειφθεί το γεγονός ότι όλη η πορεία βασίστηκε στις μελέτες που αφορούν τον ελεγχόμενο, υπό κενό, ανιοντικό πολυμερισμό.

Η σύνθεση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της σταδιακής προσθήκης μονομερών. Σημειώνεται, ότι έχει επιλεγεί η κατάλληλη

ακολουθία μονομερών, ώστε το ενεργό κέντρο του ενός μονομερούς, ανάλογα με τη δραστικότητά του, να μπορεί να προκαλέσει την εκκίνηση πολυμερισμού του επόμενου μονομερούς, με ταχύτητα αντίδρασης έναρξης μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της διάδοσης του πολυμερισμού. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται πολυμερή με χαμηλό δείκτη πολυμοριακότητας και μεγάλη ομοιογένεια ως προς τη σύσταση.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του στυρενίου σε βενζολικό περιβάλλον και με εκκινητή *s*-BuLi. Μετά την ολοκλήρωση πολυμερισμού του πρώτου μονομερούς, το ζωντανό πολυστυρένιο ενεργεί ως εκκινητής για να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός για το δεύτερο μονομερές, το ισοπρένιο. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη διάδοση του πολυμερισμού και αποφεύγεται ο κίνδυνος εκδήλωσης των παράπλευρων αντιδράσεων.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός για τα τελικά γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή διεξάγεται με ωσμομετρία μεμβράνης σε διαλύτη τολουένιο και θερμοκρασία 35 °C. Η σύσταση των πολυμερών προσδιορίστηκε με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό πρωτονίου (¹H Nuclear Magnetic Resonance, ¹H NMR). Όλα τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς και του αντίστοιχου ενδιάμεσου προϊόντος, περιγράφονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PI

Δείγμα	M_n^{α} (PS) $\times 10^{-3}$	M_n^{α} (PS- <i>b</i> -PI) $\times 10^{-3}$	%PS ^β κ.β.	%PI ^β κ.β.	M_w/M_n^{γ}
S ₂₄₀ I ₈₀ ^{δ,ε}	240,0	320	75	25	1,02

^α Ωσμομετρία Μεμβράνης σε διαλύτη τολουένιο στους 35 °C

^β ¹H NMR σε διαλύτη CDCl₃

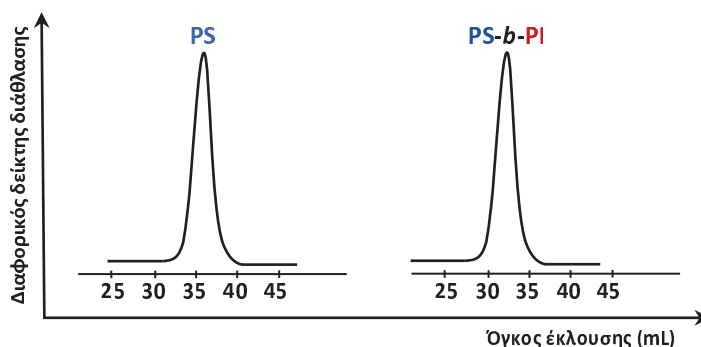
^γ Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

^δ S (Στυρένιο), I (Ισοπρένιο)

^ε S, I, ψ: Τα χ, ψ συμβολίζουν το ακριβές μοριακό βάρος των PS και PI, αντίστοιχα

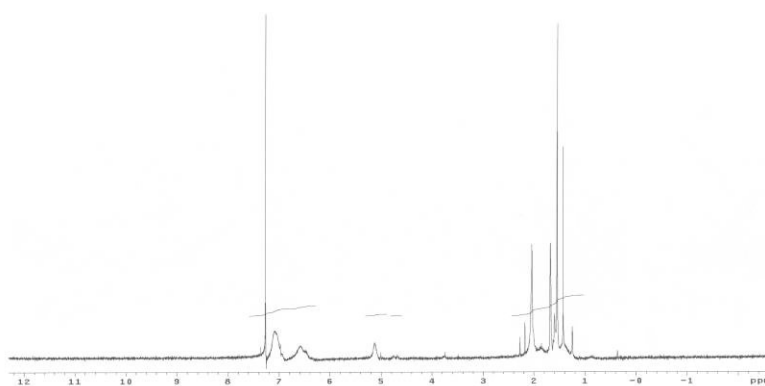
Από τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 για τα PS-*b*-PI, είναι φανερή η συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών υπολογιζόμενων τιμών. Παράλληλα, υπάρχει συνέπεια μεταξύ των τιμών που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία ¹H NMR και των αντίστοιχων που προέρχονται από θεωρητικούς υπολογισμούς. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν υψηλό βαθμό ομοιογένειας, σύστασης

και μοριακών βαρών [89,90], γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη σύγκριση των χρωματογραφήματων SEC στο Σχήμα 23.



Σχήμα 23. Κλάδος πολυστυρενίου και *PS-b-PI* στα χρωματογραφήματα SEC για την πορεία σύνθεσης του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου–πολυισοπρενίου

Από το Σχήμα 23, όπου παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα που σχετίζονται με την πορεία σύνθεσης του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PI*, το χρόνο έκλουσης και τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, φαίνεται ότι το παραγόμενο γραμμικό πολυμερές είναι ομογενές, με μικρό συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών ($I = 1,02$) και απαλλαγμένο από οποιοδήποτε παραπροϊόν. Για να πιστοποιηθεί η σύσταση του δισυσταδικού συμπολυμερούς λαμβάνεται φάσμα ^1H NMR, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 24. Είναι ορατές οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(1,4-ισοπρενίου) στα 5,2 ppm (ολεφινικό πρωτόνιο) και του πολυ(3,4-ισοπρενίου) στα 4,7 ppm (δύο ολεφινικά πρωτόνια). Τέλος, παρατηρούνται οι κορυφές του πολυστυρενίου που αντιστοιχούν στα πέντε αρωματικά του πρωτόνια, στα 6,3–7,2 ppm [89,90].



Σχήμα 24. Φάσμα ^1H NMR του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PI*

5.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

➤ Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Για τον έλεγχο της πορείας σύνθεσης των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν δύο συστήματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (**Size Exclusion Chromatography, SEC**). Στην πρώτη περίπτωση το σύστημα λειτουργεί με αντλία Waters 510, περιλαμβάνει διαφορικό διαθλασίμετρο Waters 410 και συνδυάζονται τρεις χρωματογραφικές στήλες δικτυωμένου πολυστυρενίου τύπου μ -styragel, με μεγέθη πόρων που κυμαίνονται μεταξύ 10^3 και 10^6 Å. Ο διαλύτης του συστήματος, με ταχύτητα ροής $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, αποτελείται από χλωροφόρμιο με 5% τριαιθυλαμίνη, στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Στη δεύτερη περίπτωση, το σύστημα λειτουργεί με αντλία Waters 610, περιλαμβάνει διαφορικό διαθλασίμετρο Waters 410, φασματοφωτόμετρο πολλαπλών διόδων Waters 996 και συνδυάζονται έξι χρωματογραφικές στήλες δικτυωμένου πολυστυρενίου με πόρους που το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 10^2 και 10^6 Å. Ο διαλύτης του συστήματος, με ταχύτητα ροής $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, είναι το τετραϋδροφουράνιο, σε θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Το φασματοφωτόμετρο Waters 996 (ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού) ήταν συνδεδεμένο σε σειρά με το διαφορικό διαθλασίμετρο και με τη βοήθειά του υπολογίστηκε η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε πολυστυρένιο (το οποίο εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση σε μήκος κύματος 263 nm –στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας–, σε αντίθεση με το διαλύτη και το PI) και, επιπλέον, πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση των *PS-*b*-PI*. Η καμπύλη βαθμονόμησης και των δύο οργάνων σχεδιάστηκε με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου σε χλωροφόρμιο και σε τετραϋδροφουράνιο, αντίστοιχα, τα οποία κάλυπταν το εύρος μοριακών βαρών από 1 800 μέχρι 900 000. Οι συγκεντρώσεις των πολυμερικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν περίπου 1 g L^{-1} .

➤ Ωσμωμετρία Μembrάνης

Για την τεχνική ωσμωμετρίας μεμβράνης (**Membrane Osmometry, MO**) χρησιμοποιήθηκε ωσμόμετρο τύπου Knauer, μοντέλο A0330, στους $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν τολουένιο, το οποίο τέθηκε υπό επαναρροή πάνω από υδρίδιο του ασβεστίου τουλάχιστον για 24 h πριν χρησιμοποιηθεί. Η μεμβράνη ήταν από αναγεννημένη κυτταρίνη τύπου A0545 των 20 mm. Το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος προσδιορίστηκε

από το διάγραμμα $(\pi/c)^{1/2} = f(c)$, όπου π η ωσμωτική πίεση και c η συγκέντρωση σε $g mL^{-1}$.

➤ Παρασκευή Διαλυμάτων για Ωσμωμετρία Μεμβράνης

Για το χαρακτηρισμό των πολυμερών με τη μέθοδο της ωσμωμετρίας μεμβράνης μετρήθηκαν διαλύματα πέντε διαφορετικών συγκεντρώσεων, τα οποία προήλθαν από την αραιώση αρχικών πυκνότερων διαλυμάτων πολυμερών που είχαν παρασκευαστεί με ζύγιση ορισμένης ποσότητας πολυμερούς και προσθήκης κατάλληλης ποσότητας διαλύτη, ώστε να προκύψουν αρχικό και τελικά διαλύματα επιθυμητής συγκέντρωσης.

Το αρχικό διάλυμα αφέθηκε για πλήρη διάλυση του πολυμερούς μία ημέρα και την επόμενη, χρησιμοποιώντας αυτό το διάλυμα και επιπλέον ποσότητα διαλύτη, παρασκευάστηκαν τα αραιά διαλύματα. Η κατ' όγκο περιεκτικότητα των διαλυμάτων του πολυμερούς υπολογίστηκε με βάση τη πυκνότητα του διαλύτη, καθώς θεωρείται ίση με αυτή του διαλύματος (αφού αυτό είναι αραιό). Πριν από τη μέτρησή τους, τα διαλύματα διήλθαν μέσω ηθμού με διάμετρο πόρων 0,5 μm .

➤ Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Για τον προσδιορισμό της σύστασης του συμπολυμερούς (Πίνακας 7) χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία NMR πρωτονίου. Για το σκοπό αυτό, μετρήθηκε σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54 αραιό διάλυμα κάθε πολυμερούς σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$).

Πίνακας 7. Είδος και αριθμός των πρωτονίων και χημική μετατόπιση σε ομοπολυμερή (PS, PI)

Πολυμερές	Είδος (Αριθμός πρωτονίων)	Προσθήκη	Χημική μετατόπιση (ppm)
PS	Αρωματικά (5)	–	6,3–7,2
PI	Ολεφινικό (1)	1,4	5,2
	Ολεφινικά (2)	3,4	4,7

Για τον υπολογισμό της σύστασης χρησιμοποιήθηκαν οι περιοχές χημικής μετατόπισης που προαναφέρθηκαν.

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ *HAEMATOCYLUM CAMPECHIANUM* ΚΑΙ *CAESALPINIA SAPPAN* ΣΕ ΔΕΙΓΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ–ΠΟΛΥΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ (PS-*b*-PI).

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την εκχύλιση της χρωστικής αιματεΐνης από τεμάχια καμπεχιανού ξύλου και της χρωστικής βραζιλεΐνης από τεμάχια ξύλου Sappan, οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τη βαφή του συμπολυμερούς PS-*b*-PI. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία διεξήχθη σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία [93–95]. Ο κύριος λόγος, για τον οποίο πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση του δείγματος του πολυμερούς, ήταν η αύξηση της επιφάνειάς του και η εξασφάλιση καλύτερου ρυθμού προσρόφησης της χρωστικής κατά την πειραματική διαδικασία. Δεδομένου ότι το δείγμα του πολυμερούς δεν ήταν πλήρως κονιοποιημένο, καθώς περιλάμβανε και μεγαλύτερα τεμαχίδια, ήταν αναμενόμενο ότι θα υπάρξει ανομοιόμορφη βαφή του. Ωστόσο, το λειοτριβημένο δείγμα βάφθηκε επιτυχώς με τη χρήση του διαλύματος εκχυλισμένης χρωστικής αιματεΐνης (Πίνακας 8), γεγονός που επιβεβαιώθηκε με οπτική παρατήρηση (Σχήμα 25).



Σχήμα 25. Βαμμένο δείγμα με βαφή 100% ακατέργαστης χρωστικής (εκχυλισμένη αιματεΐνη) επί του βάρους του πολυμερούς








Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κατά τη διήθηση του διαλύματος της εκχυλισμένης χρωστικής παρατηρήθηκε κίτρινος χρωματισμός στο διηθητικό χαρτί. Εν τούτοις, κατά τη διαδικασία διαχωρισμού του βαμμένου δείγματος πολυμερούς από το διάλυμα χρωστικής παρατηρήθηκε ιώδης χρωματισμός στο διηθητικό χαρτί. Αυτό οφείλεται, πιθανώς, στο γεγονός ότι η αιματεΐνη παρουσιάζει εξαιρετική χημική συγγένεια με την κυτταρίνη και αντιδρά άμεσα με το χαρτί [88]. Η απόχρωση της αιματεΐνης μεταβάλλεται ανάλογα με την

οξύτητα και οι συνθήκες κατά τη διήθηση και το διαχωρισμό μπορεί να προκάλεσαν αλλαγή του pH. Για το λόγο αυτόν, στις επόμενες προσπάθειες ο διαχωρισμός του πολυμερούς από το διάλυμα της χρωστικής πραγματοποιήθηκε με απόχυση. Στη δεύτερη προσπάθεια, με αναλογία λουτρού : υλικού 250 : 1 και βαφή με 50% ακατέργαστη χρωστική επί του βάρους του πολυμερούς σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, δεν παρατηρήθηκε εμφανής αλλαγή απόχρωσης στο πολυμερές (Πίνακας 8). Όμως, υπό συνθήκες βρασμού, η αλλαγή χρώματος ήταν εμφανής στο πολυμερές, στοιχείο που υποδεικνύει ότι η θερμοκρασία παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία βαφής. Εκτός αυτού, η προσθήκη του διασπορέα στο εκχυλισμένο διάλυμα οδήγησε στην ενίσχυση της έντασης χρωματισμού (Πίνακας 8). Από αυτό συνάγεται ότι ο διασπορέας επηρεάζει τη φωτεινότητα, το βάθος της απόχρωσης και τις ιδιότητες προσρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του πολυμερούς. Μετά τη βαφή, χρειάστηκε να συλλεχθεί το πολυμερές με ειδικά διαμορφωμένη σπαθίδα, καθώς τα τεμαχίδια πολυμερούς ήταν προσκολλημένα στα εσωτερικά τοιχώματα της σφαιρικής φιάλης. Από την άλλη, κατά τη διαδικασία της εκχύλισης του ξύλου Sappan (της χρωστικής βραζιλιεΐνης) παρατηρήθηκε ότι η απόχρωση του εκχυλισμένου διαλύματος στην ογκομετρική φιάλη των 100 mL ήταν πιο ανοιχτή σε σύγκριση με αυτή της ογκομετρικής φιάλης των 250 mL. Το μέγεθος των τεμαχιδίων ξύλου που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε ογκομετρική φιάλη αποτελεί μια πιθανή εξήγηση για τη διαφορά αυτή. Συγκεκριμένα, στην ογκομετρική φιάλη των 100 mL τα τεμαχίδια του ξύλου ήταν μεγαλύτερα, οπότε η διαθέσιμη επιφάνεια για την εκχύλιση ήταν μικρότερη, με αποτέλεσμα το τελικό διάλυμα της χρωστικής να είναι πιο αραιό. Τα πολυμερή βάφθηκαν αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας την εκχυλισμένη χρωστική βραζιλιεΐνης με βαφή 50% επί του βάρους του δείγματος, είτε με τη χρήση διασπορέα είτε χωρίς, όπως παρατηρήθηκε οπτικά (Πίνακας 8). Στην περίπτωση αυτήν, η προσθήκη του διασπορέα στο εκχυλισμένο διάλυμα οδήγησε επίσης στην άμεση ενίσχυση της έντασης του χρώματος. Διαπιστώθηκε, βέβαια, ότι σε σύγκριση με την εκχυλισμένη χρωστική αιματεΐνης, η ένταση του χρώματος της εκχυλισμένης χρωστικής βραζιλιεΐνης ήταν υψηλότερη όταν προστέθηκε ο διασπορέας. Αυτή η διαφορά φωτεινότητας πιθανόν να οφείλεται στην απουσία μιας υδροξυλομάδας στη χημική μορφή της βραζιλιεΐνης, σε αντίθεση με την αιματεΐνη, παρά τη σχεδόν όμοια χημική τους δομή [88]. Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, κατά τη διαδικασία βαφής το μοριακό βάρος του πολυμερούς, ο τύπος της δομής και το επίπεδο κρυστάλλωσης [93–95] μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ικανότητα προσρόφησης στην επιφάνεια.

Συνοψίζοντας, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη βαθύτερης κατανόησης του τρόπου, με τον οποίο οι δραστικές ομάδες, τόσο του πολυμερούς, όσο και της χρωστικής, αλλά και του διασπορέα, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, καθώς και για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διεργασίας βαφής (όπως η συγκέντρωση της χρωστικής, η διάρκεια της βαφής, το pH και η θερμοκρασία).

Πίνακας 8. Αποτελέσματα βαμμένου πολυμερούς PS-*b*-PI

Βαμμένο Δείγμα	Χρωστική	Ποσοστό βαφής ^α	Θερμοκρασία	Διασπορέας	Διαχωρισμός
	Logwood	100%	Βρασμού	Χωρίς	Διήθηση
	Logwood	100%	Βρασμού	Χωρίς	Διήθηση
	Logwood	50%	Περιβάλλοντος	Χωρίς	Απόχυση
	Logwood	50%	Περιβάλλοντος	Χωρίς	Διήθηση
	Logwood	50%	Βρασμού	Χωρίς	Απόχυση

	Logwood	50%	Βρασμού	Χωρίς	Απόχυση
	Logwood	50%	Βρασμού	DAC 150	Απόχυση
	Logwood	50%	Βρασμού	DAC 150	Απόχυση
	Sappanwood	50%	Βρασμού	Χωρίς	Απόχυση
	Sappanwood	50%	Βρασμού	Χωρίς	Απόχυση
	Sappanwood	50%	Βρασμού	DAC 150	Απόχυση
	Sappanwood	50%	Βρασμού	DAC 150	Απόχυση

^a Ακατέργαστη χρωστική επί του βάρους του πολυμερούς

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η διαδικασία βαφής πολυμερών με τη χρήση φυσικών χρωστικών ουσιών με και χωρίς την προσθήκη βοηθητικών. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιήθηκε η βαφή των πολυμερών χωρίς διασπορέα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση με την παρουσία διασπορέα. Στην πειραματική διαδικασία διαπιστώθηκε πως η παρουσία και η απουσία διασπορέα μπορεί να επηρεάσει την προκύπτουσα απόχρωση του πολυμερούς. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας μιας εναλλακτικής προσέγγισης για τη βαφή πολυμερών με τη χρήση μη τοξικών χρωστικών που προέρχονται από φυσικές πηγές. Είναι φανερό πως οι χρωστικές ουσίες, είτε φυσικές, είτε συνθετικές, παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, αλλά και μειονεκτήματα. Στα προηγούμενα αναφέρθηκαν τα πλεονεκτήματα των φυσικών χρωστικών· θεωρείται κρίσιμο, όμως, να εξεταστούν και οι περιορισμοί, προκειμένου να κατανοηθούν πλήρως οι πιθανές προκλήσεις που σχετίζονται με τη χρήση τους στη διαδικασία βαφής πολυμερών. Πρόκειται για στοιχεία τεχνικής και οικονομικής φύσεως, τα οποία παρατίθενται κατωτέρω.

- **Κόστος:** Για να γίνει δυνατό να δοθεί σε ένα υλικό η ιδιότητα του ορατού χρώματος χρειάζονται αυξημένες ποσότητες φυσικής χρωστικής ουσίας, ώστε να επιτευχθεί συγκρίσιμη απόχρωση [18,21]. Μετά την ανακάλυψη των συνθετικών χρωστικών (εφόσον αυτές παρείχαν τις επιθυμητές ιδιότητες βαφής σε βιομηχανικό επίπεδο), η χρησιμοποίηση των φυσικών χρωστικών σταμάτησε και, πλέον, δε υπήρχε ανάγκη να βρεθούν άλλοι τρόποι μείωσης του κόστους παραγωγής.
- **Διαθεσιμότητα:** Χωρίς αμφιβολία, υπάρχουν άφθονες πηγές φυσικών χρωστικών υλών. Εν τούτοις, οι ύλες αυτές δεν είναι διαθέσιμες σε όλες τις εποχές, διότι αυτό εξαρτάται από τα καιρικά φαινόμενα και την καταλληλότητα των γεωγραφικών περιοχών παραγωγής τους [2,19]. Ακόμη, απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις γης για να καλλιεργηθούν [36].
- **Ιδιότητες Αντοχής:** Οι φυσικές χρωστικές έχουν μέτριες αντοχές χρωματισμού. Ειδικότερα, δεν έχουν καλές αντοχές στο φως και στην τριβή. Με βάση την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Padfield και Landi, το 1966, διαπιστώθηκε ότι τα περισσότερα δείγματα έχουν αρκετά χαμηλές αντοχές [37], στοιχείο που φανερώνει

έναν αντικειμενικό λόγο, για τον οποίο τα φυσικά χρώματα δεν προτιμάται να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία.

➤ Χρονοβόρος Διαδικασία Παραλαβής: Οι χρωστικές διακρίνονται στις εξής μορφές [38,39]:

1. Χρώματα
2. Χρώματα επιστρώσεως
3. Κόνεις
4. Υγρές συμπυκνωμένες χρωστικές (Liquid Masterbatches)
5. Στερεές συμπυκνωμένες χρωστικές (Solid Masterbatches)

Για να μπορέσουν να ληφθούν οι φυσικές χρωστικές στις προαναφερθείσες μορφές, πραγματοποιούνται μέθοδοι εκχύλισης [21,31]. Η απομόνωση ριζών και φλοιών από τα φυτά είναι αρκετά απαιτητική διαδικασία. Εκτός αυτού, τα αποξηραμένα υλικά, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε χρωστική, απαιτούν υψηλούς όγκους επεξεργασίας [5]. Συνεπώς, διαπιστώνεται ότι η όλη διαδικασία είναι αρκετά χρονοβόρος.

➤ Απαιτούνται Μέσα Πρόστυψης: Οι περισσότερες φυσικές χρωστικές αποδίδουν περιορισμένο αριθμό αποχρώσεων, παρουσιάζουν θαμπές αποχρώσεις και η επαναληψιμότητα απόχρωσης του υλικού δεν είναι καλή [20,40]. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή συγγένεια μεταξύ των φυσικών χρωστικών και των υποστρωμάτων [5]. Για να επιτευχθεί σταθερότητα είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση βοηθητικών [20,22]. Τα βοηθητικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μέταλλα όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, ο κασσίτερος, το χρώμιο, και το αργίλιο. Εκτός από το αλουμίνιο και το σίδηρο, τα υπόλοιπα μέσα πρόστυψης παρουσιάζουν χαμηλότερο βαθμό τοξικότητας [2,19].

➤ Ελάχιστα μελετημένες: Δεν υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες πληροφορίες, σχετικά με την ανάπτυξη και την εφαρμογή των φυσικών χρωστικών σε βιομηχανικό επίπεδο [18,36], διότι από τότε που ανακαλύφθηκαν οι συνθετικές χρωστικές, τόσο η χρήση φυσικών χρωστικών, όσο και η έρευνα στον τομέα αυτόν έχουν ανασταλεί [41].

➤ Τοξικότητα: Δεν είναι όλες οι φυσικές χρωστικές απαλλαγμένες από τοξικές ουσίες. Είναι χρήσιμο να τονιστεί ότι, ορισμένες φυσικές χρωστικές μπορούν να είναι επιβλαβείς για την υγεία του ανθρώπου. Από την άλλη, οι σύγχρονες συνθετικές

χρωστικές ελέγχονται πλήρως για τα επίπεδα τοξικότητάς τους [2]. Κρίνεται απαραίτητο, να διεξαχθούν ομοίως σχετικές μελέτες για κάθε φυσική χρωστική.

Αντίστοιχα ισχύουν και για τις συνθετικές χρωστικές. Ενώ τα μειονεκτήματα των χρωστικών αυτών αναφέρθηκαν στα προηγούμενα, κρίνεται απαραίτητο να επισημανθούν και τα πλεονεκτήματά τους.

- Χαμηλό Κόστος: Παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και έχουν υψηλή ζήτηση [36,44], επειδή οι βιομηχανίες επωφελούνται περισσότερο όταν πρόκειται για τη χρήση συνθετικών χρωστικών, λόγω του χαμηλού κόστους τους. Εκτός από αυτό, χρησιμοποιείται ελάχιστη ποσότητα χρωστικής κατά τη διάρκεια εφαρμογής σε ένα υλικό [2,45].
- Καλές Αντοχές: Εφόσον οι συνθετικές χρωστικές παράγονται στα εργαστήρια, μπορούν σε αυτές να δοθούν συγκεκριμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα, να έχουν εξαιρετικές αντοχές χρωματισμού στην τριβή, στο φως, και πολύ καλή χημική σταθερότητα [36,44]. Δίνουν αξιόπιστα χρωματικά αποτελέσματα με ένα ευρύ φάσμα αποχρώσεων.
- Διαθεσιμότητα: Σε αντίθεση με τις φυσικές χρωστικές, οι συνθετικές χρωστικές έχουν το πλεονέκτημα να παραχθούν σε εργαστήρια σε συγκεκριμένες ποσότητες, σε όλη τη διάρκεια του χρόνου και σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες και οι επιστήμονες ήδη γνωρίζουν ποια είναι η καλύτερη μέθοδος παραγωγής των χρωστικών αυτών και που μπορούν να εφαρμοστούν [46,47].

Εν κατακλείδι, από τα παραπάνω διαφαίνεται ότι η επιλογή μιας χρωστικής εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της λαμβανόμενης απόχρωσης, της αντοχής στο φως, της θερμικής σταθερότητας, της μη τοξικότητας, της αντοχής των χρωματισμών σε καταπονήσεις, της ικανότητας διασποράς, της διαφάνειας ή αδιαφάνειας χρωματισμού, της αντίστασης σε χημικά αντιδραστήρια, αλλά και το κόστος ανά μονάδα για την επίτευξη της επιθυμητής απόχρωσης. Λαμβάνοντας υπόψη όλους αυτούς τους παράγοντες προκειμένου μια βιομηχανία να μεταβεί επιτυχώς στη χρήση φυσικών χρωστικών, είναι εξαιρετικά σημαντικό να κατανοηθούν οι ιδιότητες και η συμπεριφορά αυτών των χρωστικών κατά τη διαδικασία βαφής.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Best J, Ed. Colour Design: Theories and Applications. 2nd Ed. Elsevier; 2017.
- [2] Clark M, Ed. Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Vol 1. Woodhead Publishing Limited; 2011.
- [3] Liu J, Li W, Kang X, Zhao F, He M, She Y, Zhou Y, Profiling by HPLC-DAD-MSD Reveals a 2500-year History of the Use of Natural Dyes in Northwest China. *Dyes Pigm.* 187, 109143 (2021).
- [4] Han J, Quye A, Dyes and Dyeing in the Ming and Qing Dynasties in China: Preliminary Evidence Based on Primary Sources of Documented Recipes. *Text. Hist.* 49, 44–70 (2018).
- [5] Vankar PS, Natural Dyes for Textiles: Sources, Chemistry and Applications. Woodhead Publishing; 2017.
- [6] Vankar PS, Chemistry of Natural Dyes. *Resonance* 5, 73–80 (2000).
- [7] Yusuf M, Ed. Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing. Scrivener Publishing; 2018.
- [8] Takhtajan A, Ed. Flowering Plants. Springer Netherlands; 2009.
- [9] Ferreira ESB, Hulme AN, McNab H, Quye A, The Natural Constituents of Historical Textile Dyes. *Chem. Soc. Rev.* 33, 329 (2004).
- [10] Abdel-Kareem O, History of Dyes Used in Different Historical Periods of Egypt. *Res. J. Text. Apparel* 16, 79–92 (2012).
- [11] Lambert JB, Ed. Archaeological Chemistry—III. Vol 205. American Chemical Society; 1984.
- [12] Mantzouris D, Karapanagiotis I, Karydis C, Identification of Cochineal and Other Dyes in Byzantine Textiles of the 14th Century from Mount Athos. *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 16, 159–165 (2016).

- [13] Keheyany Y, Aceto M, Cala E, Gulmini M, Characterisation of Colourants on a 15th Century Armenian Manuscript by means of Different Spectroscopic Techniques. *e-PS* 15, 1–8 (2018).
- [14] Badmagharian C, Piecing Together the History of an 18th Century Printed Armenian Prayer Scroll: The Study of Cultural Context and Manufacturing Techniques. University of California; 2016.
- [15] Sharma J, Sharma S, Soni V, Classification and Impact of Synthetic Textile Dyes on Aquatic Flora: A Review. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 45, 101802 (2021).
- [16] Βασιλειάδης ΑΑ, Τεχνολογία Βαφικής-Εξευγενισμού. 4^η Έκδ. Αθήνα, 1992.
- [17] Waring DR, Hallas G, Eds. *The Chemistry and Application of Dyes*. Springer US; 1990.
- [18] Gupta VK, Fundamentals of Natural Dyes and its Application on Textile Substrates. In: Samanta AK, Awwad NS, Algarni HM, Eds. *Chemistry and Technology of Natural and Synthetic Dyes and Pigments*. IntechOpen; 2020.
- [19] Vankar PS, Shukla D, *New Trends in Natural Dyes for Textiles*. Woodhead Publishing; 2019.
- [20] Ali S, Nisar N, Hussain T, Dyeing Properties of Natural Dyes Extracted from Eucalyptus. *J. Text. Inst.* 98, 559–562 (2007).
- [21] Uddin MA, Rahman MM, Haque ANMA, Smriti SA, Datta E, Farzana N, Chowdhury S, Haider J, Muhammad SAS, Textile Colouration with Natural Colourants: A Review. *J. Clean. Prod.* 349, 131489 (2022).
- [22] Shahid M, Shahid I, Mohammad F, Recent Advancements in Natural Dye Applications: A Review. *J. Clean. Prod.* 53, 310–331 (2013).
- [23] Feng XX, Zhang LL, Chen JY, Zhang JC, New Insights into Solar UV-protective Properties of Natural Dye. *J. Clean. Prod.* 15, 366–372 (2007).
- [24] Samant L, Jose S, Rose NM, Shakyawar DB, Antimicrobial and UV Protection Properties of Cotton Fabric Using Enzymatic Pretreatment and Dyeing with Acacia Catechu. *J. Nat. Fibers* 19, 2243–2253 (2022).

- [25] Mariselvam R, Ranjitsingh AJA, Kalirajan K, Anti-microbial Activity of Turmeric Natural Dye against Different Bacterial Strains. *J. Appl. Pharm. Sci.* 2, 210–212 (2012).
- [26] Górnjak I, Bartoszewski R, Króliczewski J, Comprehensive Review of Antimicrobial Activities of Plant Flavonoids. *Phytochem. Rev.* 18, 241–272 (2019).
- [27] Purkayastha S, Dahiya P, Phytochemical Screening and Antimicrobial Activity of some Medicinal Plants against Multi-drug Resistant Bacteria from Clinical Isolates. *Indian J. Pharm. Sci.* 74, 443 (2012).
- [28] Ibrahim NA, El-Gamal AR, Gouda M, Mahrous F, A New Approach for Natural Dyeing and Functional Finishing of Cotton Cellulose. *Carbohydr. Polym.* 82, 1205–1211 (2010).
- [29] Yeasmin F, Mamun MAA, Rokunuzzaman M, Comparative Study of Cotton Knitted Fabric Dyed with Natural Extracted from Catechu V/S Reactive Dyes. *Int. J. Text. Sci.* 7, 65–68 (2018).
- [30] Virgili T, Pasini M, Guizzardi M, Tizro N, Bollani M, Natural Dyes Used as Organic Coatings UV Protecting for Food Packages. *Coatings* 12, 417 (2022).
- [31] Yusuf M, Shabbir M, Mohammad F, Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. *Nat. Prod. Bioprospect.* 7, 123–145 (2017).
- [32] Pickett-Baker J, Ozaki R, Pro-environmental Products: Marketing Influence on Consumer Purchase Decision. *J. Consum. Mark.* 25, 281–293 (2008).
- [33] Zameer H, Yasmeen H, Green Innovation and Environmental Awareness Driven Green Purchase Intentions. *Mark. Intel. Plan.* 40, 624–638 (2022).
- [34] Hiramatsu A, Kurisu K, Hanaki K, Environmental Consciousness in Daily Activities Measured by Negative Prompts. *Sustainability* 8, 24 (2015).
- [35] Kousar S, Afzal M, Ahmed F, Bojnec Š, Environmental Awareness and Air Quality: The Mediating Role of Environmental Protective Behaviors. *Sustainability* 14, 3138 (2022).
- [36] El-Nagar K, Sanad SH, Mohamed AS, Ramadan A, Mechanical Properties and Stability to Light Exposure for Dyed Egyptian Cotton Fabrics with Natural and Synthetic Dyes. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 44, 1269–1279 (2005).

- [37] Padfield T, Landi S, The Light Fastness of the Natural Dyes. *Stud. Conserv.* 11, 181–196 (1966).
- [38] Muller B, Colorants for Thermoplastic Polymers. In: *Applied Plastics Engineering Handbook*. Elsevier, 435–440 (2011).
- [39] Tolinski M, Additives for Polyolefins: Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. 2nd Ed. William Andrew, Elsevier; 2015.
- [40] Samanta AK, Agarwal P, Singhee D, Datta S, Application of Single and Mixtures of Red Sandalwood and other Natural Dyes for Dyeing of Jute Fabric: Studies on Colour Parameters/Colour Fastness and Compatibility. *J. Text. Inst.* 100, 565–587 (2009).
- [41] Van Den Oever MJA, Boeriu CG, Blaauw R, Van Haveren J, Colorants based on Renewable Resources and Food-Grade Colorants for Application in Thermoplastics. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 2961–2969 (2004).
- [42] Kiernan J, Classification and Naming of Dyes, Stains and Fluorochromes. *Biotech. Histochem.* 76, 261–278 (2001).
- [43] Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A, Classifications, Properties, Recent Synthesis and Applications of Azo Dyes. *Heliyon* 6, e03271 (2020).
- [44] Ardila-Leal LD, Poutou-Piñales RA, Pedroza-Rodríguez AM, Quevedo-Hidalgo BE, A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules* 26, 3813 (2021).
- [45] Brown MA, De Vito SC, Predicting Azo Dye Toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23, 249–324 (1993).
- [46] Ali H, Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water Air Soil Poll.* 213, 251–273 (2010).
- [47] Cserhádi T, *Liquid Chromatography of Natural Pigments and Synthetic Dyes*. 1st Ed. Elsevier; 2007.
- [48] Fleischmann C, Lievenbrück M, Ritter H, *Polymers and Dyes: Developments and Applications*. *Polymers* 7, 717–746 (2015).

- [49] Rawat D, Sharma RS, Karmakar S, Arora LS, Mishra V, Ecotoxic Potential of a Presumably Non-toxic Azo Dye. *Ecotox. Environ. Saf.* 148, 528–537 (2018).
- [50] Φραγκούλη ΠΓ, *Επιστήμη Πολυμερών*. Αθήνα, 2019.
- [51] Carraher CE, Seymour RB, *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*. 6th Ed., M. Dekker; 2003.
- [52] Saldívar-Guerra E, Vivaldo-Lima E, Eds. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley and Sons; 2013.
- [53] Φθενάκη ΝΚ, *Χρώματα και Προηγμένα Πολυμερή*. Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αθήνα, 2021.
- [54] Fetters LJ, Ed. *Anionic Polymerization*. Springer; 1984.
- [55] Penczek S, Moad G, Glossary of Terms Related to Kinetics, Thermodynamics, and Mechanisms of Polymerization. *Pure Appl. Chem.* 80, 2163–2193 (2008).
- [56] Bamford CH, Tipper CFH, *Non-Radical Polymerisation*. Elsevier; 1976.
- [57] Szwarc M, Levy M, Milkovich R, Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656–2657 (1956).
- [58] Χατζηχρηστίδης Ν, Πιτσικάλης Μ, Ιατρού Ε, *Βιομηχανική Χημεία-Πολυμερή*. Αθήνα, 2008.
- [59] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques. *J. Polym. Sci. A* 38, 3211–3234 (2000).
- [60] Uhrig D, Mays JW, Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization. *J. Polym. Sci. A* 43, 6179–6222 (2005).
- [61] Parry A, Roovers JEL, Bywater S, Anionic Polymerization of Styrene in Tetrahydropyran. *Macromolecules* 3, 355–357 (1970).
- [62] Fetters LJ, Procedures for Homogeneous Anionic Polymerization. *J. Res. Natl. Bureau Stand. A* 70, 421–433 (1966).

- [63] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H, Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization. *Chem. Rev.* 101, 3747–3792 (2001).
- [64] Fragouli PG, Iatrou H, Hadjichristidis N, Synthesis and Characterization of Linear Diblock and Triblock Copolymers of 2-Vinyl Pyridine and Ethylene Oxide. *Polymer* 43, 7141–7144 (2002).
- [65] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*. 3rd Ed. Harcourt College Publishers; 2001.
- [66] Lewis SW, Lim KF, Spectroscopy: Basic Principles. In: *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Vol 3, 635–640. 2nd Ed. Academic Press, Elsevier; 2013.
- [67] Sharma YR, *Elementary Organic Spectroscopy: Principles and Chemical Applications*. 4th Ed. S. Chand and Company; 2009.
- [68] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR, *Principles of Instrumental Analysis*. 7th Ed. Cengage Learning; 2018.
- [69] Vogel AI, Jeffery GH, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5th Ed. Longman Scientific and Technical, J. Wiley and Sons; 1989.
- [70] Lakowicz JR, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd Ed. Springer; 2006.
- [71] Singh HB, Bharati KA, *Handbook of Natural Dyes and Pigments*. Woodhead Publishing India; 2015.
- [72] Freeman HS, Peters AT, Eds. *Colorants for Non-Textile Applications*. 1st Ed. Elsevier; 2000.
- [73] Κάτσης Ν, Εφαρμογή της Υπερκρίσιμης Εκχύλισης για την Παραγωγή Εκχυλισμάτων από το Φυτό *Sideris Syriaca*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2018.
- [74] Neevel H, Logwood Writing Inks: History, Production, Forensics, and Use. *Restaurator* 42, 169–191 (2021).
- [75] Krifa N, Miled W, Behary N, Campagne C, Cheikhrouhou M, Zouari R, Dyeing Performance and Antibacterial Properties of Air-Atmospheric Plasma Treated Polyester

Fabric Using Bio-Based Haematoxylum Campechianum L. Dye, without Mordants. *Sust. Chem. Pharm.* 19, 100372 (2021).

[76] Titford M, The Long History of Hematoxylin. *Biotech. Histochem.* 80, 73–78 (2005).

[77] Ortiz-Hidalgo C, Pina-Oviedo S, Hematoxylin: Mesoamerica's Gift to Histopathology. Palo de Campeche (Logwood Tree), Pirates' Most Desired Treasure, and Irreplaceable Tissue Stain. *Int. J. Surg. Pathol.* 27, 4–14 (2019).

[78] Bettinger C, Zimmermann HW, New Investigations on Hematoxylin, Hematein, and Hematein-Aluminium Complexes: II. Hematein-Aluminium Complexes and Hemalum Staining. *Histochemistry* 96, 215–228 (1991).

[79] Cooksey C, Hematoxylin and Related Compounds – An Annotated Bibliography Concerning their Origin, Properties, Chemistry, and Certain Applications. *Biotech. Histochem.* 85, 65–82 (2010).

[80] Sakata K, A Consideration of the Dyeing of Silk with Hematoxylin in Logwood Extracts. *Sen-i Gakkaishi* 64, 229–235 (2008).

[81] Dapson R, Bain C, Brazilwood, Sappanwood, Brazilin and the Red Dye Brazilein: From Textile Dyeing and Folk Medicine to Biological Staining and Musical Instruments. *Biotech. Histochem.* 90, 401–423 (2015).

[82] Kooh MRR, Yoong VN, Ekanayake P, Density Functional Theory (DFT) and Time - Dependent Density Functional Theory (TDDFT) Studies of Selected Ancient Colourants as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* 42, 169 (2014).

[83] Arshid FM, Desai JN, Duff DJ, Giles CH, Jain SK, Macnral IR, A Study of Certain Natural Dyes I-The Adsorption of Brazilwood and Logwood Colouring Matters by Fibres. *J. Soc. Dyers Col.* 70, 392–401 (1954).

[84] Lioe HN, Adawiyah DR, Anggraeni R, Isolation and Characterization of the Major Natural Dye Component of Brazilwood (*Caesalpinia sappan* L.). *Int. Food Res. J.* 19, 537–542 (2012).

[85] Safitri R, Tarigan P, Freisleben HJ, Rumampuk RJ, Murakami A, Antioxidant Activity in Vitro of Two Aromatic Compounds from *Caesalpinia Sappan* L. *Biofactors* 19, 71–77 (2003).

- [86] Cofrancesco AJ, Dyes, Natural. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons; 2009.
- [87] Ngamwonglumlert L, Devahastin S, Chiewchan N, Raghavan GSV, Color and Molecular Structure Alterations of Brazilein Extracted from *Caesalpinia Sappan* L. under Different pH and Heating Conditions. *Sci. Rep.* 10, 12386 (2020).
- [88] Puchtler H, Meloan SN, Waldrop FS, Application of Current Chemical Concepts to Metal-Hematein and -Brazilein Stains. *Histochemistry* 85, 353–364 (1986).
- [89] Fragouli PG, Iatrou H, Lohse DJ, Hadjichristidis N, Linear Pentablock Quintopolymers (I-SIDMV) with Five Incompatible Blocks: Polystyrene, Polyisoprene-1,4, Poly(dimethylsiloxane), Poly(tert-butyl methacrylate), and Poly(2-vinylpyridine), *J. Polym. Sci. A*, 46, 3938–3946 (2008).
- [90] Φραγκούλη ΠΓ, Πολυσυσταδικά Συμπολυμερή, Σύνθεση-Χαρακτηρισμός-Μορφολογία. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2003.
- [91] Ziegler K, Gellert H-G, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen XVI: Die thermische Beständigkeit von Lithiumalkylen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 567, 179–184 (1950).
- [92] Reed PJ, Urwin JR, The Preparation and Analysis of High Purity Organolithium Initiators. *J. Organomet. Chem.* 39, 1–10 (1972).
- [93] Vassiliadis AA, Aqueous Bath Dyeing of Vinylferrocene Copolymers with C.I. Disperse Blue 165. *Chimika Chronika, New Series* 26, 429–440 (1997).
- [94] Vassiliadis AA, Roulia M, Boussias C.M, Disperse Dyeing Systems for p-Aramid Fibers. *Proc. Int. Sym. Novel. Text.* 37 (2006).
- [95] Vassiliadis AA, Roulia M, Application of C.I. Disperse Blue 56 to Poly (p-Phenyleneterephthalamide) Fibers. *Appl. Res. Rev.* 8, 131–137 (2003).