

# پلیمرهای خودرنگ

## Self-Coloured Polymers

سیامک مرادیان<sup>۱</sup>، علیرضا خسروی<sup>۲</sup>، کمال الدین قرنجیک<sup>۳</sup>

۱ و ۲ - دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر، ۳ - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر ری

### چکیده

پلیمرهای خودرنگ یا ذاتا رنگی پلیمرهایی هستند که گروههای رنگزای آنها قسمتی از ساختار اصلی مولکول پلیمر را تشکیل می‌دهد. این پلیمرها ساختارهای شیمیایی با خواص و کاربردهای نهایی مختلف دارند و به روشهای شیمیایی متفاوت تهیه و تولید می‌شوند. اصولا پلیمرهای رنگی بدان جهت کاربرد وسیع دارند که تولید الیاف، فیلمها و پلاستیکهای رنگی با خواص ثباتی برجسته مانند ثبات خوب در برابر نور، گرما و عملیات شستشو را ممکن می‌سازند.

به طور کلی پلیمرهای خودرنگ بر اساس چگونگی تشکیلشان به چهار گروه اصلی زیر طبقه بندی و بررسی می‌شوند که عبارتند از:

۱ - پلیمرهای آنتراکینونی، ۲ - پلی و پولوزنهای نوظهور، ۳ - پلیمرهای کونوردینانسی و ۴ - پلیمرهای سلولز کربانیلاتها. در این مقاله ساختار شیمیایی و خواص مهم پلیمرهای یاد شده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه، ماده رنگزی، پلیمرهای خودرنگ، خواص ثباتی، ماده رنگ کننده

**Key Words: pigment, dye stuff, self-coloured polymers, fastness properties, colourant**

### مقدمه

مختلف رنگ کردن مانند رنگزایی (dyeing)، چاپ (printing)، نقاشی (painting) و رنگی کردن توده پلیمری (polymer mass pigmentation) کالا را رنگی می‌کنند.

رنگ کردن کالاها با استفاده از مواد رنگزایی یا رنگدانه‌ها انجام می‌گیرد. مواد رنگزایی برای به دست آوردن شفافیت بالا و رنگدانه‌های آلی یا غیر آلی با اندازه ذرات بسیار ریز (micronized) برای درجات مختلفی از کدری (opaque) یا پشت پوشی مصرف می‌شوند. مصرف رنگدانه‌های غیر آلی هنوز هم به دلیل ارزانی، پایداری گرمایی، مقاومت

مواد رنگ کننده (colourant) به دو طبقه رنگدانه‌ها (pigments) و مواد رنگزایی (dye stuff) تقسیم می‌شوند. رنگدانه‌ها در آب و مواد واسطی (Media) که در آن به کار می‌روند، انحلال ناپذیرند ولی مواد رنگزایی معمولاً در آب یا در ماده واسط حل می‌شوند [۱ و ۲].

برای اصلاح مواد و قطعات ساخته شده از پلیمرها جهت عرضه به بازار انواع مختلف مواد رنگزا مصرف دارند. مثلاً این مواد به روشهای

وینیل کلریدها (polyvinyl chloride) و نایلونها را نسبت به هوا بهبود می‌بخشند.

با توجه به اینکه رنگ کردن توده پلیمری توسط رنگدانه‌ها فرایندی پیچیده است، بنابراین سعی در تهیه پلیمرهای خود رنگ که در آنها گروه‌های رنگزا قسمتی از ساختار اصلی مولکول پلیمر را تشکیل می‌دهد شده است. طبقه بندی این نوع پلیمرها به شرح زیر بررسی می‌شود.

### بحث

پلیمرهای خودرنگ (self-coloured polymer) را می‌توان براساس چگونگی تشکیل آنها به چهار گروه زیر طبقه بندی کرد:

- پلیمرهای خودرنگ با بنیان آنتراکینونی
- پلی وپولوژنهای نوظهور
- پلیمرهای خودرنگ کوئوردیناسی
- پلیمرهای خودرنگ سلولز کربانیلاتها

#### پلیمرهای خودرنگ با بنیان آنتراکینونی

نمونه‌های زیادی از پلیمرهای خودرنگ که مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴] بر مبنای آنتراکینون و مشتقات ساده آن می‌باشند. در این پلیمرها گروه‌های رنگساز جزئی از ساختار پلیمرند. پژوهش در مورد پلیمرهای رنگی که بنیانهای آنتراکینونی دارند، حدود سی سال قبل شروع شده است. هم اکنون با توجه به نتایج این مطالعات می‌توان چگونگی تشکیل و خواص این پلیمرهای خود رنگ را شرح داد. پلیمرهای خودرنگ براساس ساختار آنتراکینون به سه گروه تقسیم شده‌اند:

پلیمرهایی که با اصلاح ساختار پلیمری تشکیل می‌شوند: این تغییرات شامل نامحلول سازی پلیمر به وسیله اتصال دادن زنجیرها با یک عامل رنگی است. برای تهیه الیافی مانند وینیلون (vinylon)، پلی وینیل الکل را در آب گرم حل می‌کنند و محلول ۱۵ درصد آن را در حمام انعقاد که دارای سولفات سدیم است، ریسندگی می‌کنند. از اثر فرمالدهید بر این الیاف که محلول در آب می‌باشند، تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل لیف با فرمالدهید پیوند تشکیل می‌دهند و بدین ترتیب الیافی نامحلول در آب به دست می‌آیند. می‌توان از آلدئیدهای دیگر نظیر بنز الدهید نیز استفاده کرد [۴]. پژوهشگران روسی (۱۰-۵) (Russian workers) این عملیات را برای تولید الیاف رنگی نامحلول مشابه آنچه در بالا اشاره شد، با استفاده از مواد رنگ کننده آنتراکینونی دارای گروه آلدئیدی خطی به کار برده‌اند. چگونگی تهیه پلی وینیلون رنگی در شکل ۱ نشان داده شده است.

اشاره می‌شود که برای تهیه پلی وینیلون رنگی می‌توان

عالی در برابر مهاجرت در بعضی موارد نقش تعیین کننده دارد، ولی به دلیل ضعف قدرت رنگ کنندگی رنگدانه‌های غیرآلی در بسیاری از موارد رنگدانه‌های آلی جایگزین آنها شده‌اند. اشاره می‌شود که برخی رنگدانه‌های آلی از نظر خواص ثباتی (fastness properties)، مثلاً مقاومت در برابر گرما و همچنین مهاجرت ضعیف‌اند.

رنگ کردن توده پلیمری توسط رنگدانه‌ها فرایندی بس پیچیده است در نتیجه عوامل زیر را باید مورد توجه خاص قرار داد:

- اختلاط یکنواخت رنگدانه با پلیمر

- اندازه ذرات

- خواص سطحی و پایداری گرمایی و مکانیکی رنگدانه

- اثر رنگدانه بر فرایند تهیه پلیمر

- غلظت مناسب رنگدانه برای ایجاد رنگ مورد نظر

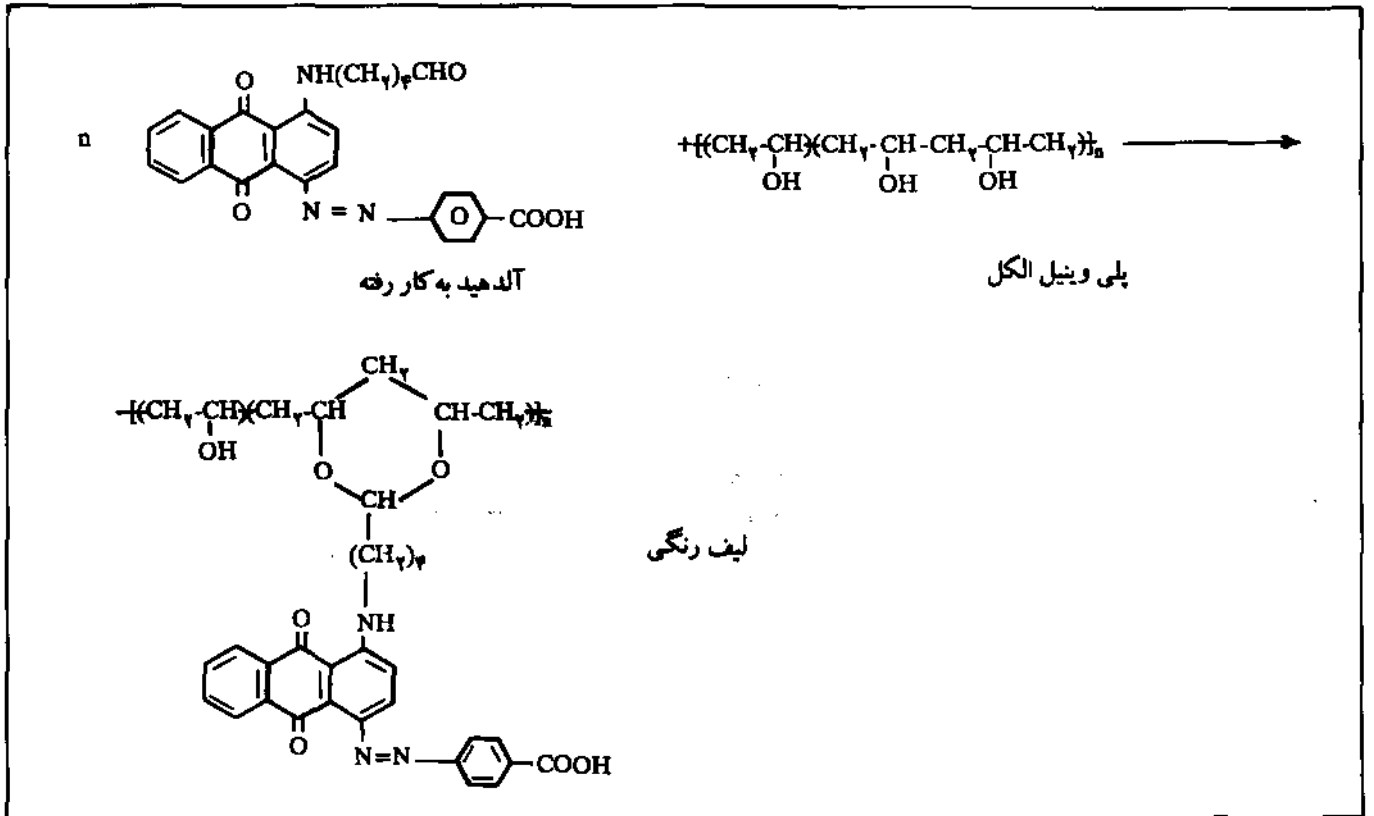
- سازگاری رنگدانه با سیستم پلیمری

بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که رنگدانه‌های قابل مصرف جهت رنگ کردن پلیمرها باید خواص معینی داشته باشند. این خواص را می‌توان به صورت زیر مورد بررسی قرار داد:

عدم مهاجرت رنگدانه: مهاجرت به معنای حرکت رنگدانه در هنگام خشک شدن محمل (vehicle) است. این حرکت معمولاً به علت انحلال پذیری رنگدانه در پلیمری که در تماس با آن است صورت می‌گیرد و پدیده‌های شکفتن (blooming) و رنگ پس دهی (bleeding) روی می‌دهند. رنگدانه‌های آلی جدید با ساختارهای اختصاصی نسبت به دو پدیده یاد شده مقاوم‌اند و به دلیل اندازه مولکولی بزرگتر نامحلولتر و تحرکشان کمتر است.

عدم کلوخه‌ای شدن (agglomeration) رنگدانه: یک رنگدانه باید به آسانی پراکنده شود. این خاصیت از آن جهت مهم است که پراکنده شدن نایکنواخت منجر به تشکیل لکه‌های رنگی می‌شود. به عبارت دیگر، کلوخه‌ای شدن از قدرت رنگ کنندگی رنگدانه می‌کاهد. کلوخه‌ای شدن ذرات رنگدانه ممکن است در خلال تولید باعث ایجاد ترک روی الیاف یا فیلمهای نازک پلیمر شود. به علاوه کلوخه‌ای شدن ذرات رنگدانه ممکن است منافذ صافیهای اکسترودر را نیز مسدود کند.

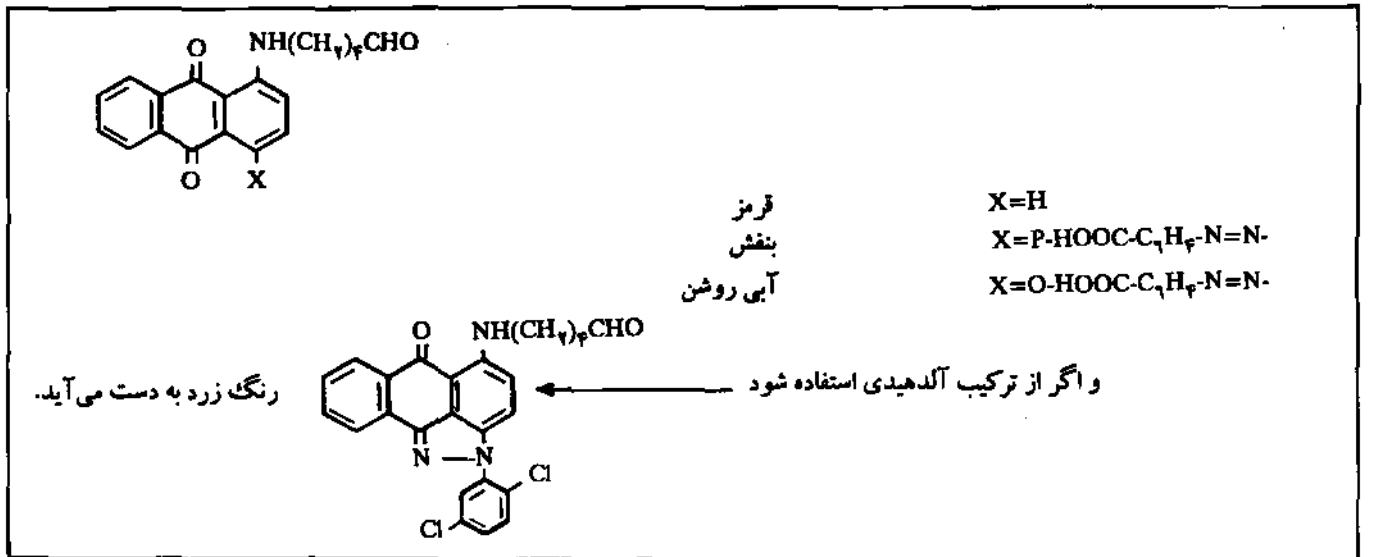
ثبات نوری و مقاومت در برابر جو: درجه اهمیت ثبات نوری (light fastness) با نوع محصول و کاربرد آن به طور محسوسی تغییر می‌کند. معمولاً رنگدانه‌های غیر آلی دارای ثبات نوری خوب تا عالی می‌باشند و رنگدانه‌های آلی از نظر ثبات نوری بسته به ساختار شیمیایی آنها از ضعیف تا بسیار عالی متغیرند. رنگدانه‌ها گاهی در اثر هوا باعث تخریب زمینه پلیمری که در آن قرار دارند می‌شوند، یعنی اثر کاتالیزوری دارند [۳]، که آن را اثر تضعیف کنندگی (tendering) می‌نامند. از طرف دیگر بعضی از رنگدانه‌ها می‌توانند پلاستیکها را در برابر هوا پایدار سازند. برای مثال دوده (carbon black) پایداری پلی اولفینها (polyolfines)، پلی



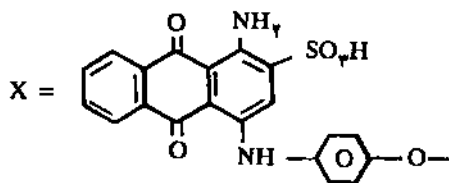
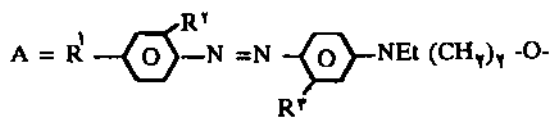
شکل ۱ - چگونگی تهیه پلی وینیلون رنگی [۱۰]

آنها ادما دارند که این لیاف خاصیت ثباتی بسیار خوب در برابر آب و ثبات رنگی عالی در برابر عملیات تر دارند. کریچفسکی و کوزتسوا [۹] پلی وینیل الکل را به وسیله مخلوط

آلدهیدهای متفاوتی به کاربرد و پلیمری با رنگهای مختلف به دست آورد. در شکل ۲ ترکیبات آلدهیدی مناسب که در تهیه پلی وینیلون رنگی به کار رفته نشان داده شده است.



شکل ۲ - ترکیبات آلدهیدی به کار رفته در تهیه پلی وینیلون رنگی [۱۵]



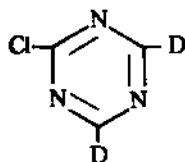
شکل ۵ - مواد رنگ کننده دارای گروههای پنتادی انوئیل استر [۱۲]

آمینو آنتراکینون از راه کوپلیمر شدن آکریل آمیدو آنتراکینون (acrylamidoanthraquinone) با یک مونومر مناسب به دست می آیند و رنگدانه های آبی و نارنجی حاصل می شوند. به هر حال، نوع محصول به مونومر انتخاب شده بستگی دارد [۱۳]. کوپلیمرهای آبی درخشان تا بنفش را می توان از راه پلیمر شدن مونومرهای قابل پلیمر شدن با استرهای ۱ - آمینو ۴ - آکریلوئیل آمینو ۲ - آنتراکینون کربوکسیلیک اسید (1-amino 4-acryloylamino-2-anthraquinone carboxylic acid) تهیه کرد. این نوع پلیمر رنگی را می توان به عنوان لاکهای بار دهنده (impregnating laquers) پارچه در ماشینهای فولارد به کار برد و دارای ثبات شویی (wash-fastness) بسیار خوبی هستند [۱۴].

پلیمرهای اکسایش - کاهش: این پلیمرها در انجام واکنشهای شیمیایی برای رنگ کردن سطوح مهمترند. چند نوع پلیمر اکسایش - کاهش تهیه شده اند که نمونه هایی از آنها عبارتند از: پلی (۲ - وینیل آنتراکینون)، استالهای (پلی وینیل الکل) و ۲ - فرمیل آنتراکینون، اترهای پلی وینیل الکل و ۲ - هیدروکسی متیل آنتراکینون، استرهای پلی اکریلیک اسید و ۲ - هیدروکسی متیل آنتراکینون [۱۵].

از پلیمر شدن تراکمی برای تهیه پلیمرهای اکسایش - کاهش استفاده شده است. به عنوان مثال، فرمیل آنتراکینون و دی اتیل مالونات در سولفوریک اسید غلیظ متراکم و استر تشکیل می شود. سپس استر تشکیل شده با پلی اکریلیکها متراکم و دی استرها تشکیل می شوند. این دی استرها در اثر گرما و تحت خلاء یک واحد گلیکول از دست می دهند و پلی استرها ایجاد می شوند که گرماز مهایی زرد رنگ با نقطه ذوب ۱۳۵ تا ۱۶۰°C می باشند. این مواد در کلروفرم (CHCl<sub>3</sub>) و دی متیل فرمامید (HCONMe<sub>2</sub>) انحلال پذیرند و خواص اکسایش - کاهشی دارند [۱۶]. پلیمرهای تراکمی دارای جزء رنگزا (ذاتاً رنگی در زنجیر اصلی):

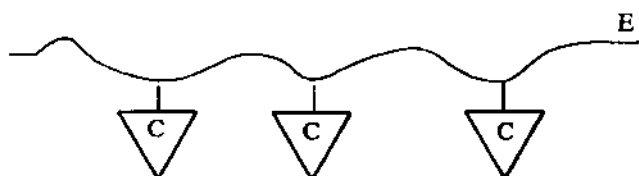
کردن پلیمر در محلول آبی با مواد رنگ کننده واکنش پذیر بر مبنای سیانوریک کلرید (cyanuric chloride) که در شکل ۳ نشان داده شده است اصلاح کردند و الیاف رنگی نامحلول به دست آوردند.



D: بنیان رنگ کننده

شکل ۳ - مواد رنگ کننده واکنش پذیر بر مبنای سیانوریک کلرید [۹]

پلیمرهای افزایشی که از پلیمر شدن ماده رنگ کننده دارای گروههای اولفینی تهیه می شوند. این پلیمرها از راه پلیمر شدن یک ماده رنگ کننده که در ساختار آنها یک یا چند گروه اولفینی وجود دارد به دست می آیند. پس از پلیمر شدن یک زنجیر خطی (پارافینی) تشکیل می شود که در آن گروههای رنگزا به صورت شاخه های جانبی به آن وصل هستند (شکل ۴).



E: زنجیر خطی پلیمر C: مراکز رنگزا (ذات رنگی)

شکل ۴ - پلیمر رنگی با شاخه های جانبی رنگزا [۲۳]

این پلیمرها به دو گروه تقسیم می شوند. مواد رنگ کننده قابل پلیمر شدن و پلیمرهای اکسایش - کاهش (Redox polymers).

بوث و همکارانش [۱۱] یک مجموعه مواد رنگ کننده قابل پلیمر شدن مناسب برای پارچه های سلولزی، پشمی و نایلونی تهیه کرده اند. این مواد رنگ کننده حداقل دو پیوند دوگانه دارند بدین ترتیب که شامل دو گروه آسیدو آمیدو (acylamido) یا دارای یک سیستم بر پایه بوتادی ان می باشند. برای مثال پلیمر شدن مواد رنگ کننده دارای گروههای استری پنتادی انوئیل (pentadienoyl) مورد جالبی است که در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۲].

نمونه ای دیگر از مواد رنگ کننده قابل پلیمر شدن، رنگدانه های نوع آنتراکینونی است. به عنوان مثال رنگدانه های مجموعه

پلیمرهای تراکمی را می‌توان به دو طبقه اصلی تقسیم بندی کرد. پلی آمیدها و پلی استرها.

در این قسمت پلیمرهای تراکمی که در آنها ماده رنگزا جزئی از زنجیر اصلی است، مورد بحث قرار می‌گیرد. در واقع این پلی آمیدها و پلی استرهای ذاتا رنگی دارای ثبات رنگ خوبی در برابر نور روز، شستشو و حلالهای آلی می‌باشند، و الیاف رنگی تهیه شده از آنها نسبتا ارزان است. ولی پلی استرها و پلی آمیدهای رنگی معایب و مشکلاتی نیز دارند که تغییرات در خواص پلیمر به علت اختلاف در مقادیر و تعداد رنگزاهای برای حصول رنگهای مختلف و به علاوه تغییرات در وزن مولکولی و سرعت پلیمر شدن، به علت تغییر مونومر را شامل می‌شود. بدیهی است که تمام این مشکلات در تولید الیاف اثر خواهند داشت. در ادامه درباره پلی آمیدها و پلی استرها بحث می‌شود.

پلی آمیدها - یک روش برای تهیه پلیمری از کاپرولاکتام رنگی، پلیمر کردن کاپرولاکتام در حضور یک آمین از طبقه آنتراکینون می‌باشد. پلیمر شدن به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۳۰ تا ۳۵°C با ۱/۸ درصد فعال کننده (activator) انجام می‌گیرد. پلیمر کاپرولاکتام به دست آمده بدون آمین دارای وزن مولکولی ۲۷۵۰۰ و با ۰/۲ درصد ۱- آمینو آنتراکینون دارای وزن مولکولی ۲۲۱۰۰ و ۰/۱ درصد ۱ و ۵ دی آمینو آنتراکینون دارای وزن مولکولی ۱۶۰۰۰ خواهد بود. پلی کاپرولاکتام رنگی به دست آمده قابلیت تشکیل لیف (fibre-forming) خوبی دارد و پس از کشش به میزان ۲۵۰ تا ۳۰۰ درصد، الیافی با استحکام زیاد، قابلیت ازدیاد طول و مقاوم در برابر فراروش گرما و رطوبت به دست می‌آید. الیاف رنگی حاصل دارای پایداری زیاد در برابر نور روز، شستشو، عرق بدن و حلالهای آلی می‌باشند [۱۷]. رنگهای با ثبات شامل پلی کاپرولاکتام را می‌توان از راه پلیمر کردن کاپرولاکتام با ۱۰ تا ۱۵ درصد ۳- فرمیل ۶ و ۷- فتالوئیل ۹- متیل کاربازول تهیه کرد. این نوع پلی کاپرولاکتام رنگی با وزن مولکولی کم را برای تولید ابریشم مصنوعی رنگی با قابلیت ازدیاد طول خوب و استحکام زیاد در حالت تر می‌توان به کار برد [۱۸].

پلی استرها - معمولا پلیمر شدن از راه یک فرایند دو مرحله‌ای براساس استر کردن تبادلی صورت می‌گیرد. فرایند شامل استری کردن تبادلی اولیه دی متیل ترفتالات با اتیلن گلیکول اضافی در دماهای نسبتا پایین و بعد پلیمر شدن در دماهای بالا زیر فشار کم است. ماده رنگ کننده ممکن است قبل از استری کردن تبادلی، یا در مرحله دوم قبل یا در طی پلیمر شدن اضافه شود. معمولا چهار دسته رنگ کننده براساس آنتراکینونها جهت تهیه پلی استرهای رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرند که آنها را می‌توان به صورت زیر تقسیم بندی کرد:

۱- مواد رنگ کننده دارای یک گروه کربوکسیل فعال

۲- مواد رنگ کننده دارای دو گروه کربوکسیل فعال

۳- مواد رنگ کننده دارای یک گروه هیدروکسیل فعال

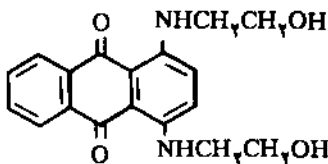
۴- مواد رنگ کننده دارای دو گروه هیدروکسیل فعال

مواد رنگ کننده دارای یک گروه کربوکسیل فعال - برای مثال، کوبلی استرهای رنگی از دی متیل ترفتالات و اتیلن گلیکول با ۲ تا ۱۰ درصد آدیسیک اسید و محصول تراکمی از  $\beta$ - کلرو آنتراکینون و آنترانیلینیک اسید تهیه شده‌اند. رنگدانه‌ها توسط پیوند شیمیایی به زنجیر کوبلیمر متصل می‌شوند، این محصولات به شدت رنگی هستند و دارای خواص لیف شونده (fibre forming properties) و همچنین پایداری رنگی زیاد در برابر نور، آب داغ و حلالهای آلی می‌باشند [۱۹].

مواد رنگ کننده دارای دو گروه کربوکسیل فعال - برای مثال، چگونگی تهیه لیف رنگی پلی اتیلن ترفتالات و لیف رنگی لوسان (Lavsan) با افزایش یک ماده رنگ کننده مناسب نظیر ۱- آنیلینو ۲- کربوکسیلیک اسید یا بنفش ولکان (vulcan violet) در طی پلیمر شدن بررسی شده و طیف جذبی و خواص فیزیکی - مکانیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۰]. پلی اتیلن ترفتالات دارای مقدار مساوی و یا کمتر از ۰/۵ درصد ماده رنگ کننده خواص فیزیکی - مکانیکی مشابهی با پلی اتیلن ترفتالات خالص دارد. الیاف رنگی لوسان دارای خواص فیزیکی - مکانیکی نامرغوبتری نسبت به پلی اتیلن ترفتالات است.

مواد رنگ کننده دارای یک گروه هیدروکسیل فعال - برای مثال، رنگریزی پلی اتیلن ترفتالات با ۱ و ۴- بیس - (۲ و ۴ و ۶ تری متیل، ۳- (هیدروکسی متیل) - فنیل آمینو) آنتراکینون انجام شده است. افزایش ۱ و ۴- بیس - (۲ و ۴ و ۶ تری متیل، ۳- (هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) آنتراکینون ترجیحا قبل از واکنش پلیمر شدن تراکمی صورت می‌گیرد، زیرا افزایش زودتر یا دیرتر شدت رنگ را کاهش می‌دهد. استحکام کششی و قابلیت ازدیاد طول تا پارگی به مقدار کمی نسبت به الیاف غیر رنگی کاهش پیدا می‌کند [۲۱].

مواد رنگ کننده شامل دو گروه هیدروکسیل فعال - برای مثال، مخلوطی از دی متیل ترفتالات، اتیلن گلیکول،  $\text{Ca(OAc)}_2$  و  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  با مشتقی از آنتراکینون مطابق شکل ۶، کوبلیمر رنگی اتیلن گلیکول - دی متیل ترفتالات - ۱ و ۵ بیس - (۲- هیدروکسی اتیل آمینو) آنتراکینون را می‌دهد. الیاف کوبلیمر رنگی خواص مشابهی با الیاف پلی اتیلن ترفتالات دارد.



شکل ۶- ماده رنگ کننده برای تهیه کوبلیمر رنگی اتیلن گلیکول - دی متیل ترفتالات - ۱ و ۵ بیس - (۲- هیدروکسی اتیل آمینو) آنتراکینون [۲۲]

گروههای آمینو در دو انتهای مولکول APD می‌تواند راهی برای پلیمر شدن تراکمی با استفاده از یک ماده دو عاملی مناسب باشد. واکنش بین ایزوفتالوئیل کلرید (IPC) یا پیرولیتیک کلریدریک اسید (PMC) با مولکول APD مثالهایی در این زمینه‌اند (شکل ۹ و ۱۰).

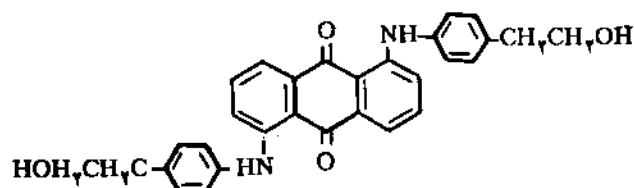
پلیمر APD-IPC در آب محلول و فیلمهای زرد یا زرد کهربائی ایجاد می‌کند. برای تشکیل فیلم پلیمر روی شیشه کشیده شده سپس در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود. اگر فیلم در معرض لامپ وستینگهاوس (Westinghouse RS 275W) در فاصله ۱۵/۲۴ سانتیمتر به مدت ۱۰ دقیقه قرار گیرد، به سبز مایل به آبی تغییر رنگ می‌دهد. پلیمر APD-PMC بعد از خشک شدن به یک ماده شیشه مانند آبی رنگ تبدیل می‌شود. افزایش یک اکی والان سدیم برومید به فیلم خشک نشده یا محلول در آب رنگ آن را از بین می‌برد.

پلیمر شدن APD و کلرید سیانوریل (CNC) پلیمر APD-CNC می‌دهد. چگونگی انجام واکنش در شکل ۱۱ نشان داده شده است. این پلیمر به شکل پودر زرد کم رنگ و نمگیر است و در محلول آبی به آسانی به رادیکال و یولوژن کاهش می‌یابد، که رنگ آن ارغوانی مایل به آبی است. پلیمرهای APD-IPC و APD-CNC فستوکرومیک (photochromic) هستند.

#### پلیمرهای کوئوردینانسی

اخیراً توجه زیادی به ستر پلیمرهای نوظهوری شده است که پایداری زیاد در برابر دماهای بالا و خواص مکانیکی خوب دارند. این مواد برای اجزای گوناگون هواپیماهای سریع السیر و کاربردهای فضایی و صنعتی مورد نیازند. این دسته پلیمرهای نوظهور، پلیمرهای کوئوردینانسی هستند که در آنها یونهای فلزی واسطه به لیگاندهای آلی دو یا چند عاملی پیوند شده‌اند تا زنجیرهای پلیمری را به وجود آورند. در نتیجه رنگ پلیمر به

در مثالی دیگر، آمینو آنتراکینونی که در شکل ۷ نشان داده شده است با پلی اتیلن ترفتالات کوپلیمر می‌شوند و ایاف پلی استر رنگی به دست می‌دهند. کوپلیمرها بعد از ریسندگی به صورت ایاف رنگی دارای استحکام کششی  $2/92 \text{ gr/denier}$  (tensile strength) و قابلیت ازدیاد طول ۱۱۴ درصد و ضریب شکست مضاعف  $0/137$  (birefringence) می‌باشند [۲۲].

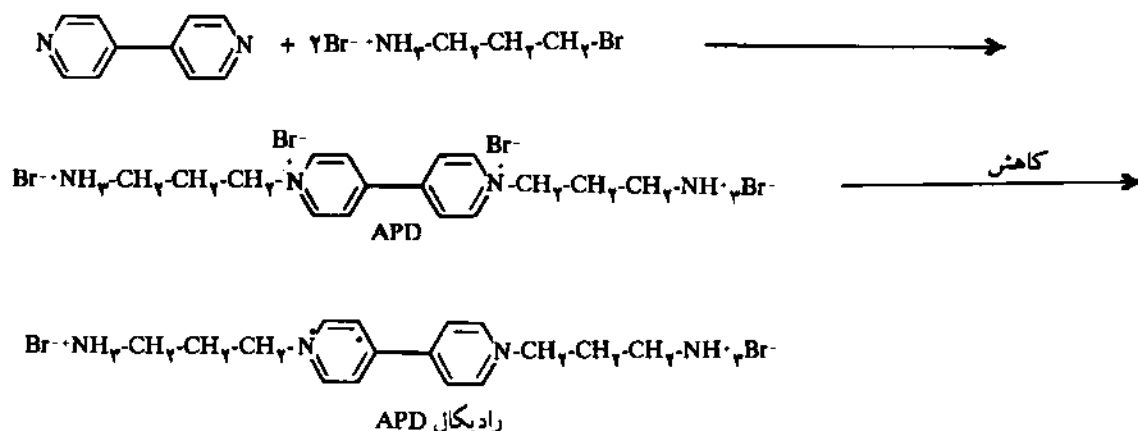


شکل ۷ - ماده رنگ کننده شامل دو گروه کربوکسیل فعال [۲۲]

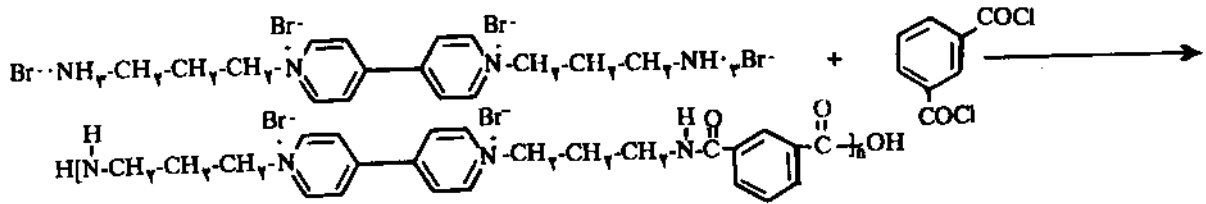
#### پلی و یولوژنهای نوظهور

پلی و یولوژنها (polyviologens) به عنوان پلیمرهای اکسایشی - کاهشی به ویژه در محلولهای آبی مفید ترند. این پلیمرها وقتی به طور شیمیایی یا الکتریکی کاهش یابند یا در معرض نور قرار گیرند، عمیقاً رنگی می‌شوند. تعدادی از این پلیمرهای نوظهور که به وسیله سیمون گزارش شده [۲۳] دارای سیستم  $N^+, N^-$  - دی الکیل ۴ و ۴' دی پیریدینیوم (viologen) است. این نوع پلیمرها خواص فیلم شونده (film-forming properties) خوبی نیز دارند.

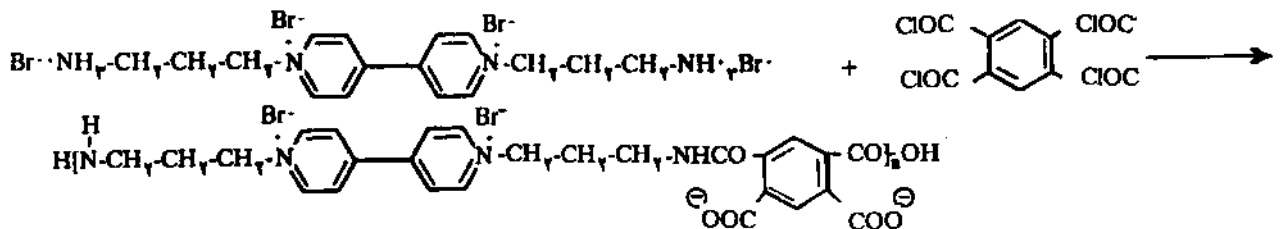
آلکیل دار کردن ۴ و ۴' - دی پیریدین با ۸- برومو پروپیل آمین هیدروبرومید در اتانول بدون آب تولید  $N^+, N^-$  - بیس (۸ - آمینو پروپیل) دی پیریدینیوم برومید هیدروبرومید (APD) می‌کند. در اثر کاهش APD با سدیم بی سولفیت در محلول آبی، کاتیون رنگی APD ایجاد می‌شود. معادله‌های واکنش در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.



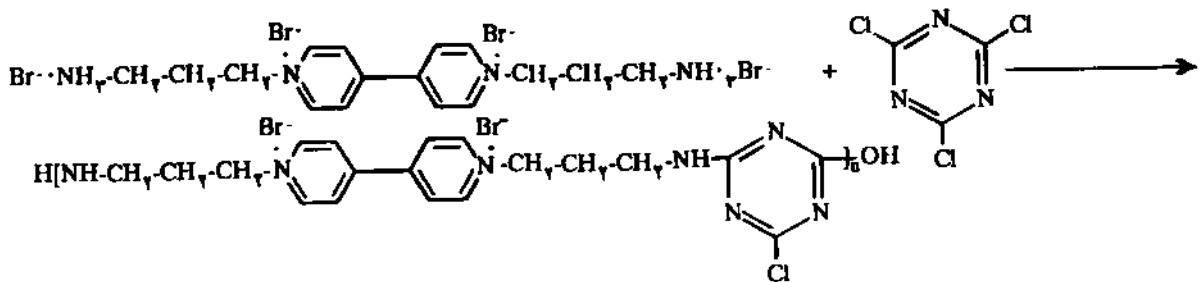
شکل ۸ - معادله‌های واکنش الکیل دار کردن ۴ و ۴' - دی پیریدین، احیای محصول و ساختار شیمیایی APD و رادیکال APD [۲۴]



شکل ۹- چگونگی تشکیل پلیمر APD-IPC [۲۴]



شکل ۱۰- چگونگی تشکیل پلیمر APD-PMC [۲۴]



شکل ۱۱- چگونگی تشکیل پلیمر APD-CNC [۲۴]

این پلیمرها با پیوند کووالانسی به پلیمر متصل شده‌اند، در نتیجه مشتقات سلولزی ذاتا رنگی ایجاد می‌کنند. برای تهیه این پلیمرها باید مشتقی را تهیه کرد که بعدا قادر به انجام واکنشهای دی آزودار شدن (diazotation) و جفت شدن (coupling) باشد. گاتری و همکارانش [۲۶] ابتدا سلولز پارانیتر و کربانیلات را تهیه کردند و سپس این ترکیب را کاهش دادند تا گروه آمین در آن ایجاد شود. آنگاه، سلولز پاراآمینو کربانیلات تولید شده را دی آزودار و با یک کوپلیمر مناسب جفت کردند و بدین ترتیب پلیمر رنگی تهیه شد. چگونگی انجام واکنشها در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

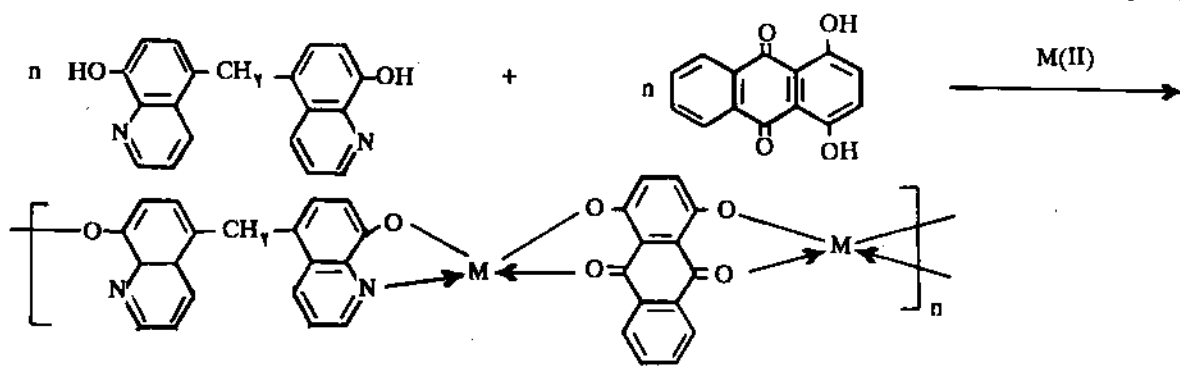
### نتیجه گیری

همان طور که نشان داده شد، پلیمرهای خودرنگ را می‌توان به روشهای

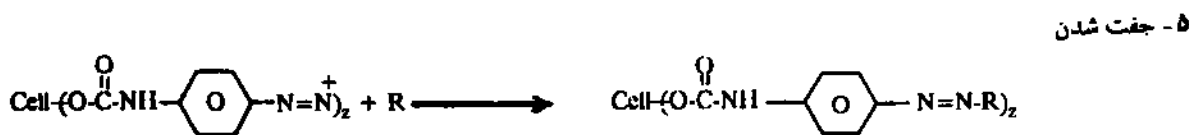
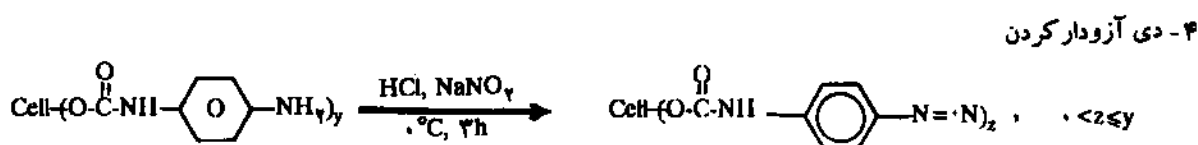
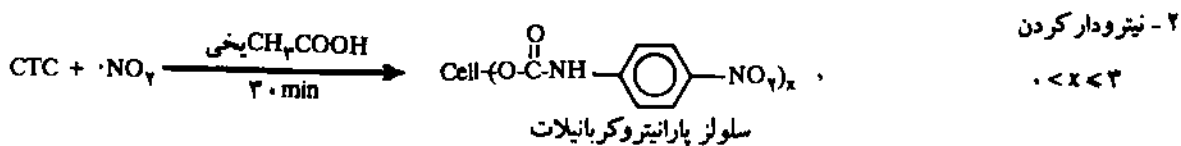
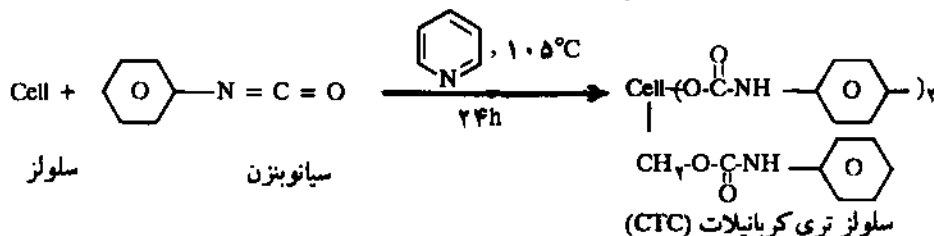
نوع فلز واسطه موجود در آن بستگی دارد. این پلیمرها به علت داشتن حلقه گرما پایدارند. به علاوه به سادگی ساخته می‌شوند و موادی با مقاومت مکانیکی زیاد به دست می‌دهند. برای مثال، کوپلیمرهای کوئوردینانسی از راه تراکم کردن بیس (۸- هیدروکسی کینولین) متان با ۱ و ۴ دی هیدروکسی آنتراکینون در حضور نمک فلزات واسطه مانند روی، کبالت، مس، نیکل و منگنز ستر می‌شوند. ساختار عمومی این پلیمرها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این پلیمرها رنگهایی از قهوه‌ای سوخته تا آبی یا سبز، بسته به نوع فلز واسطه دارند و در دمای ۲۷۰ تا ۳۵۰ °C ذوب و تجزیه می‌شوند [۲۵].

پلیمرهای خودرنگ تهیه شده از کربانیلاتهای سلولز

چند پلیمر خودرنگ بر پایه سلولز تری کربانیلات تهیه شده است. این پلیمرها از خواص تشکیل فیلم خوبی برخوردارند و گروههای رنگزا در



شکل ۱۲ - ساختار عمومی پلیمرهای کوئوردیناسی، M فلز واسطه [۲۴]



رنگ قرمز

رنگ بنفش

رنگ زرد

R: بتا - نفتل

R: ۴- آمینو - ۵- هیدروکسی نفتالین ۲ و ۷ دی سولفونیک اسید

R: ۳- متیل - ۱- فنیل - ۵- پیرازولون

شکل ۱۳ - چگونگی تهیه سلولز کربانیلات رنگی [۲۶]

جوهرها و همچنین روکش سطوح، پلیمرهای حساس به نور، سلولهای فوتوالکتریک مورد استفاده قرار گیرند. با این مواد می توان رنگهای بسیار تیره (پر رنگ) را به دست آورد، ولی روشهای پلیمر شدن لازم برای

گوناگونی تهیه کرد تا دارای خواص و کاربردهای متفاوت باشند. پلیمرهای خودرنگ می توانند برای تهیه الیاف رنگی، فیلمها و پلاستیکهای رنگی با ثبات رنگ زیاد در برابر نور، حلالهای شستشو و



- 14 Karl H. Beyer; Gullilins K., Guentes L., Louis G. and Meidinger H., Ger.P.1, 179, 712 (15 Oct. 1964); C.A. **62**, 1787 f.
- 15 Izoret G., *Ann.Chim.* (Paris), **7**, 151-182, 1962, C.A. **57**, 11367 i.
- 16 Izoret G., *Compt.Rend.* **253**, 274-276, 1961; C.A. **56**, 2560 e.
- 17 Bykov A.N., Ermolaeva E.A., Kirillova T.M. and Golubeva A.N., *Khim, Volokna*, (**2**), 41-43 (Russ), 1964; C.A. **61**, 13470 d.
- 18 Bykov A.N., Ermolaeva E.A., Kirillova T.M. and Paikachev Yu.S., *Khim.Khim.Tekhnol.*, **10** (**8**), 930-934 (Russ), 1967; C.A. **68**, 70067 e.
- 19 Kharitonova V.P., Bykov A.N. and Aleksanderuskij S.S., *Khim-Khim, Tekhnol.*, **8** (**2**), 1965, 297-300 (Russ); C.A. **63**, 11790 c.
- 20 Loginova T.F., Mityushina V.I., Bykov A.N. and Borodkin V.F., *Khim-Khim, Tekhnol.*, **9** (**4**), 1966, 633-636 (Russ); C.A. **66**.76833 g.
- 21 Smirnova G.N., Bykov A.N. and Borodkin V.F., *Khim-Khim.Tekhnol.*, **11** (**2**), 1968, 217-219 (Russ); C.A. **69**, 20292 z.
- 22 Takabayashi F., Japan 7213, 385 (22 April 1972); C.A. **77**, 166060 j.
- 23 Simon U. and Moore P., Novel Polyviologens, *Journal of Polymer Science*, Polymer Chemistry Edition, **13**, P.1, 1975.
- 24 Guthrie J.T., *Rev.Prog. Coloration*, **20**, 1990.
- 25 Kenny C., *Co-ordination Polymers* (a review), Chemistry and Industry, p.880, 9 July 1960.
- 26 Benson R., Guthrie S. and Lartey R., *Intrinsically Coloured Polymers From Cellulose Carbanilates*, *Polymer*, **16**, p.903, Dec. 1975.

تولید چنین موادی تنوع زیادی ندارد و اصلاح رنگ پلیمرها بعد از تولید ممکن نیست.

در تولید رنگدانه‌های پلیمری روشهای تولید چشم انداز وسیعتری را برای ایجاد مواد رنگی آلی بسیار پایدار و با شدت رنگ زیاد طلب می‌کند. گرما پایداری این مواد باید آن قدر زیاد باشد که برای رنگی کردن پلیمرهای با نقطه ذوب بالا قبل از ساخت قابل استفاده باشند.

پلاستیکهای نوظهور گرما پایدار با انتخاب صحیح مونومرهای ماده رنگ کننده می‌توانند تهیه شوند و اطلاعات معتبر درباره واکنش پذیری چنین مونومرهایی برای انتخاب پلیمرها با خواص شیمیایی مطلوب می‌تواند به کار آید.

### مراجع

- 1 Batty N.S., M.Sc. Thesis, 156, University of Leeds, Colour Chemistry Dept., 1973.
- 2 Lartey R., M.Sc. Thesis, 158, University of Leeds, Colour Chemistry Dept., 1973.
- 3 Bally E.J.G., J.S.D.C., **85**, p.571, 1969.
- 4 R.S. Asquith et al, J.S.D.C., **23** (**41**), p.114, 1977.
- 5 Kalontarrov I.Ya., Dokl., Akad. Nauk Tadzh. USSR, **10** (**3**), 33-36, 1967, C.A. **67**, 55067 r.
- 6 Kalontarrov I.Ya., Fokin E.P., Denisov V.Ya. and Aminova M.S., Izu, Vyssh.Uchek.Zaved.Tekhnol.Tekst.Prom. (**3**), 100-104, 1967, (Russ); C.A. **68**, 3800a.
- 7 Kalontarrov I.Ya., Marupov R. and Kozlova M.V., Mater Knof.Vop.Str.Beakts.Sposobnosti Atselaki, 2nd, 1967 (published 1970), 224-232 (Russ); C.A. **76**, 25750 b.
- 8 Kalontarrov I.Ya., Kozlova M.V. and Fokin E.P., *Khim.Volokna*, (**4**), 15-16 (Russ), 1966; C.A. **65**, 17109e.
- 9 Krichevskii G.E. and Kunznetsova N.M., *Khim, Khim, Tekhnol*, **15** (**1**), 119-122, 1972 (Russ); C.A. **77**. 21347 y.
- 10 Marupov R., Kalontarrov I.Ya. et al. *Vysokomol.Soedin, Ser.B*, **9** (**8**), 595-598, 1967; C.A. **67**, 100930 e.
- 11 Booth G., Tinker B. and Parsons B., Ger.P.1, 919, 588 (30 Oct. 1969); C.A. **73**, 4952 s.
- 12 Booth G., Dunkerley K. and Parsons B., Br.P.1, 223, 441 (24 Feb. 1971); C.A. **74**, 127548 t.
- 13 Basf, Dutch Appl. 299, 516 (25 Aug. 1965); C.A. **64**, 6797h.