

Polymerization
Quarterly, 2013
Volume 3, Number 2
Pages 69-76
ISSN: 2252-0449

Chemistry of Polymeric Textile Dyes

Marzieh Shekarriz* and Forouzan Haji Ali Akbari

Department of Sciences and Chemical Technologies, Research Institute of Petroleum
Industry, P.O. Box: 14665-137, Tehran, Iran

Received: 28 April 2013, Accepted: 28 July 2013

Abstract

This paper is a reviewing account on the application of polymeric dyes in textiles. Polymeric dyes are classified as crosslinking polymeric dyes, disperse polymeric dyes, “fiber-reactive” polymeric dyes and acidic polymeric dyes. Excellent color fastnesses and dyeing properties are shown when fibers are treated by these polymeric dyes. Crosslinking polymeric dyes show excellent fixation; disperse polymeric dyes show excellent light fastness; “fiber-reactive” polymeric dyes could form chemical covalent bonds with fiber, exhibiting excellent washing fastness; acidic polymeric dyes showing the same fastness properties as the corresponding monomeric dyes, and furthermore the thermal stability is enhanced.

Key Words

polymeric dyes,
cross linking,
disperse,
fiber reactive,
acidic

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shekarriz@ripi.ir

شیمی رنگینه‌های پلیمری به کار رفته در نساجی

مرضیه شکرریز*، فروزان حاجی علی اکبری

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیایی، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

دریافت: ۱۳۹۲/۲/۸، پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۴

در این مقاله، کاربرد رنگینه‌های پلیمری در زمینه نساجی بررسی شده است. رنگینه‌های پلیمری به چهار دسته تقسیم می‌شوند: رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای، پراکنده، واکنش‌پذیر با الیاف و اسیدی. قدرت ثبات و ویژگی‌های عالی رنگ کردن الیاف با این رنگینه‌ها نشان داده شده است. رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای ثبات بسیار خوبی از خود نشان داده‌اند. رنگینه‌های پلیمری پراکنده دارای ثبات عالی در برابر نوراند. رنگینه‌های پلیمری واکنش‌پذیر با الیاف، پیوند کووالانسی با الیاف ایجاد می‌کنند و قابلیت شست‌وشو دارند. رنگینه‌های پلیمری اسیدی دارای ثباتی مشابه رنگینه‌های مونومری بوده و از پایداری گرمایی بیشتری برخوردارند.

چکیده



مرضیه شکرریز



فروزان حاجی علی اکبری

واژگان کلیدی

رنگینه‌های پلیمری،
شبکه‌ای شدن،
پراکنده،
واکنش‌پذیر با الیاف،
اسیدی

مقدمه

رنگینه‌های پلیمری متشکل از گروه‌های رنگی نوری احاطه شده یا متصل به پلیمراند [۱] که قابلیت تنظیم در محدوده خواص فیزیکی را مثل جذب، مهاجرت و گرانبوی دارند. این رنگینه‌ها تبخیر و ساییده نمی‌شوند و معمولاً سمیت کمی دارند. محدوده محصولاتی که ممکن است در اثر بهم پیوستن شیمی پلیمر و شیمی رنگ به وجود آید، گسترده است [۲،۳]. به دلیل خواص ویژه و اساسی رنگینه‌های پلیمری، آنها به‌طور گسترده‌ای برای الیاف استفاده می‌شوند.

این خواص شامل هم‌ترازی سریع، ثبات رنگ در برابر نور خورشید و رطوبت، سرعت تصعید کم و مقاومت گرمایی و شیمیایی خوب هستند. در این مقاله، برخی از کاربردهای رنگینه‌های پلیمری در زمینه‌های نساجی معرفی می‌شوند.

رنگینه‌های پلیمری به ۴ روش سنتز می‌شوند:

- ۱- پلیمر شدن رادیکالی،
- ۲- اصلاح پیش‌پلیمر،
- ۳- پلیمر شدن تراکمی و
- ۴- واکنش‌های کمپلکس شدن فلز.

کاربرد رنگینه‌های پلیمری در صنایع نساجی بر حسب نوع روش رنگ کردن الیاف در ۴ گروه رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای، پراکنده، واکنش پذیر با الیاف و اسیدی طبقه‌بندی می‌شوند [۴].

رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای

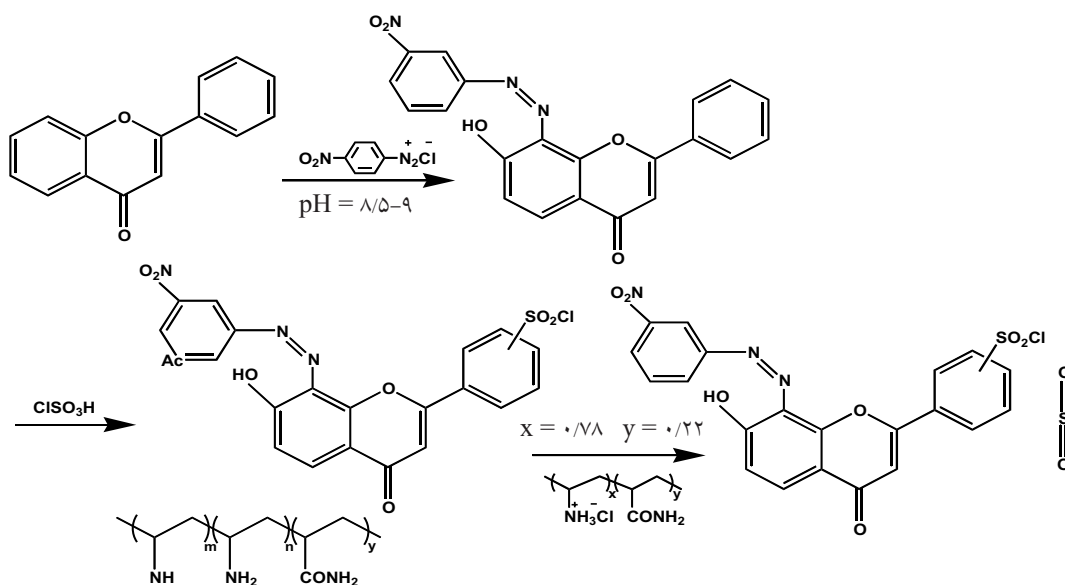
Tang [۵] یک رنگینه پلیمری زرد از واکنش ۲، ۴-دی‌نیتروکلروبنزن

با پلی‌آلیل آمین تهیه شده از هوموپلیمر شدن مونوآلیل آمونیوم کلرید به‌دست آورد (طرح ۱). برای تثبیت رنگ کتان و ابریشم رنگ شده با این رنگینه پلیمری از عامل شبکه‌ای کننده ۲-کلرو-۶،۴-دی‌آمینو بنزن-۴-β-سولفاتو اتیل سولفان-۱،۳،۵-تری‌آزین استفاده شده است. این رنگینه‌ها دارای ثبات بسیار زیادی (حدود ۹۹٪) هستند. همچنین، این نوع پلیمرها ثبات خوبی در برابر شست و شو و مالش دارند (در حد درجه ۴ و درجه ۴ تا ۵). Tang و همکاران [۶] در پژوهش دیگری رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای زرد رنگ را از راه پیوند نیمه‌فلاون‌های حاوی رنگساز آزو روی محور پلی‌وینیل آمین تهیه کردند. طول موج بیشینه این رنگ در آب ۳۸۲ nm است.

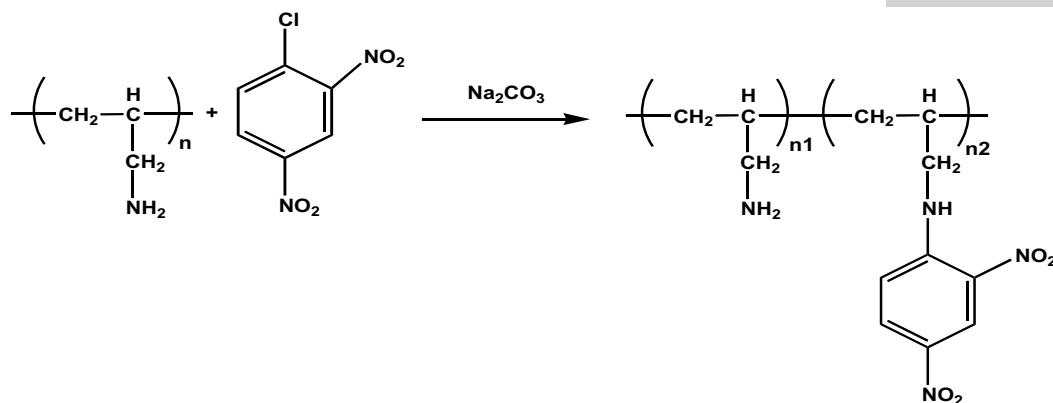
Zhang [۷] نشان داد، رنگینه‌های پلیمری پروتئینی به‌دست آمده از راه واکنش درشت‌مولکول‌های پروتئین با رنگینه‌های فعال، برای رنگ کردن مواد پروتئینی به‌طور خاص به‌کار می‌روند و با استفاده از عامل شبکه‌ای ثابت می‌شوند. وقتی این محصول برای رنگ کردن چرم گوسفند استفاده می‌شود، سرعت خشک شدن و مقاومت مالشی بسیار خوبی نشان می‌دهد (بیشتر از درجه ۴ تا ۵). همچنین، ترکیب مزبور دارای ثبات زیادی (بیشتر از ۹۵٪) بوده و چرم رنگ شده نرم‌تری نسبت به روش‌های دیگر به‌دست می‌آید (طرح ۲).

رنگینه‌های پلیمری پراکنده

Maradiya [۸،۹] مجموعه‌ای از رنگینه‌های پلیمری پراکنده از راه پلیمر شدن رادیکالی رنگینه‌های مونومری سنتز کرد که از ۲-آمینو-۳، ۵-بیس اتوکسی کربنیل-۴-متیل تیوفن دی‌آزو مشتق



طرح ۱- سنتز یک نوع رنگینه پلیمری شبکه‌ای [۵].



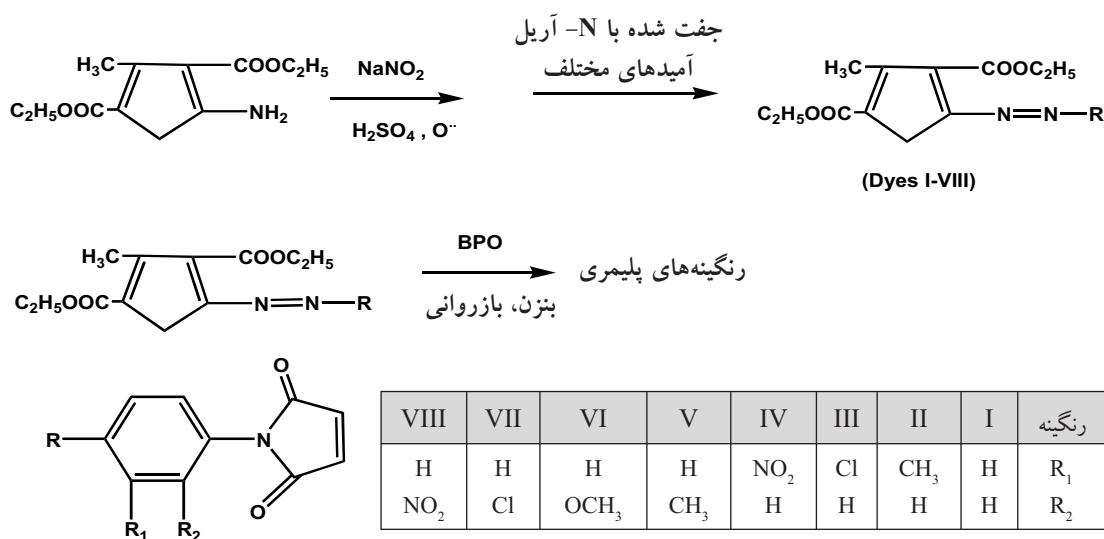
طرح ۲- سنتز رنگینه‌های پلیمری شبکه‌ای محلول در آب [۷].

ثابت ماندن رنگ در برابر شست‌وشو، عدم تعریق، تصعید و حلال‌های این نوع رنگ‌ها در مقایسه با رنگینه‌های مونومری مشابه نیز بهتر است. این مسائل به علت مزدوج شدن با سامانه حاصل روی N-آریل مالیمیدهاست که در نتیجه توتومری کتو-انول است و باعث عملکرد آن به عنوان یک جاذب فرابنفش می‌شود. اما، به علت بزرگی اندازه مولکولی آنها ثبات کمتری نسبت به رنگینه‌های مونومری مشابه دارند.

Wang [۱۳] پارچه‌های سلولوزی را به کار گرفت که دارای پایه پلیمری هستند. این گروه پلیمری شامل گروه پلی‌اولفین پراکنده، بازدارنده‌های کلردار، پایدارکننده رنگ و عامل شبکه‌ای کننده هستند. Hayhurst [۱۴] به فرایند ساخت رنگینه پلیمری یکنواخت برای پارچه‌های کتان و سلولوزی دست یافت. برای این کار یک پلیمر خطی محلول در آب و یک عامل شبکه‌ای فعال به سلولوز را روی

شده به وسیله ترکیب شدن با انواع N-آریل مالیمید هستند (طرح ۳). ترکیبات دی‌آزو می‌توانند ۲ و ۶-دی برومو-۴-نیترو آنیلین [۱۰]، ۲-آمینو-۵-مراکتو-۴،۳،۱-تیادی‌آزول [۱۱] و ۲-آمینو تیادی‌آزول [۱۲] باشند.

تمام رنگینه‌های پلیمری روی الیاف سلولوز تری استات به عنوان رنگینه پراکنده استفاده می‌شوند. قابلیت رنگ‌پذیری (رنگ‌دهی) رنگینه‌های پلیمری پراکنده روی الیاف سلولوز تری استات در مقایسه با رنگینه‌های مونومری مشابه بررسی شده است. رنگینه‌های پلیمری، زمانی که با عامل پخش‌کننده آسیاب شوند، مقاومت بیشتری نشان می‌دهند. در حالی که رنگینه‌های مونومری به خاطر ماهیتی که بلورهای آنها دارد، دارای مقاومت کمتری هستند و الیاف سلولوز تری استات رنگ شده با این پلیمرها دارای ثبات رنگ بهتری در برابر نور (در حد درجه ۸) هستند (جدول ۱). همچنین،



طرح ۳- سنتز رنگینه‌های پلیمری پراکنده [۸].

جدول ۱- خواص رنگینه های پلیمر و مونومر [۴].

نوع رنگینه	ثبات				تثبیت
	نور	شست و شو	تعریق	تصعید	
مونومر	۳-۲	۵-۳	۵-۴	۵-۳	۸۱-۶۳
پلیمر	۸	۵	۵	۵	۶۰-۷۳

پارچه سلولوزی نشانند و سپس پارچه را رنگ کرد.

رنگینه های پلیمری واکنش پذیر با الیاف

رنگینه های پلیمری واکنش پذیر با الیاف به معنی این است که رنگینه های پلیمری پیوند شیمیایی کووالانسی با الیاف، پارچه یا بافت از راه گروه های عاملی ایجاد می کنند.

David [۱۵] فرایندی برای تهیه رنگینه های پلیمری واکنش پذیر با الیاف از راه واکنش پلیمرهای کربوکسیل دار با رنگینه هایی نظیر ترکیبات حاوی آروماتیک هیدروکسیل دار یا گروه های آمین، که با گروه کربوکسیل واکنش می دهند، ابداع کرده است. پلیمرهای حاوی کربوکسیل از گروه پلیمر و کوپلیمر شامل آکرلیک اسید، متاکریلیک اسید، مالئیک اسید، مالئیک انیدرید، ایتاکونیک اسید و ایتاکونیک انیدرید انتخاب می شوند. تعداد گروه های کربوکسیل روی پلیمر، باید طوری باشد که گروه های کربوکسیل کافی پس از واکنش با رنگینه های کربوکسیلیک، باقی بمانند. چنین پارچه و منسوجی حاوی یک پیوند کووالانسی با رنگینه های پلیمری بوده و هنگامی که از رنگینه های پلیمری واکنش پذیر با الیاف استفاده می شود، ثبات و مقاومت خوبی در برابر رنگ بری حتی پس از چند بار شست و شو نشان می دهد. در مقایسه با رنگ های معمولی تا ۳۰ دفعه شست و شوی خانگی (HLS) ثبات خوبی دارد. نکته منفی این نوع رنگینه های پلیمری عملکرد نامطلوب و کدر شدن تدریجی آنهاست.

Wilhelm Hans [۱۶] روشی برای رنگ کردن هم زمان، تکمیل و پرداخت پارچه ابداع کرده است که با به کارگیری پلیمر رنگی انجام می شود. این پلیمر از راه کوپلیمر شدن امولسیون ی یک مونومر رنگزا با یک یا چند ترکیب غیررنگی دارای پیوند دوگانه اولفینی قابل پلیمر شدن حاصل می شود. مونومر رنگزا بر پایه رنگینه های آزو، آنتراکینون، تری آریل متان، فتالوسیانین، فنازین و اسکازین هاست.

ترکیبات غیررنگی که قابل پلیمر شدن هستند، مثل متاکریل آمید، آکرلیک اسید، اتیل آکریلات، بوتیل آکریلات، متیل متاکریلات و

نظایر آنها برای رنگ کردن هم زمان و پرداخت پارچه از راه شبکه ای، استفاده می شود. این رنگینه های پلیمری مقاومت بسیار خوبی در برابر آب، حلال، روغن، اسید، باز و گرما نشان می دهند. Altomare [۱۷-۲۰] سعی کرد، رنگینه های پلیمری فعال را به عنوان ماده کمکی نساجی بسازد. این پلیمر حاوی آزو بنزن های رنگزا و گروه های عاملی فعال است. عامل های رنگزا از میان ترکیبات آبگریز تجارتي و رنگینه های جدید سنتزی آزو بنزن آبدوست نظیر موارد زیر انتخاب شد:

۴- آمینو-۲،۳-دی متیل آزو بنزن (FG)،

۲- هیدروکسیل-۱- [۳-متیل-۴- (۳- متیل فنیل آزو) فنیل آزو] نفتالین (SRB)،

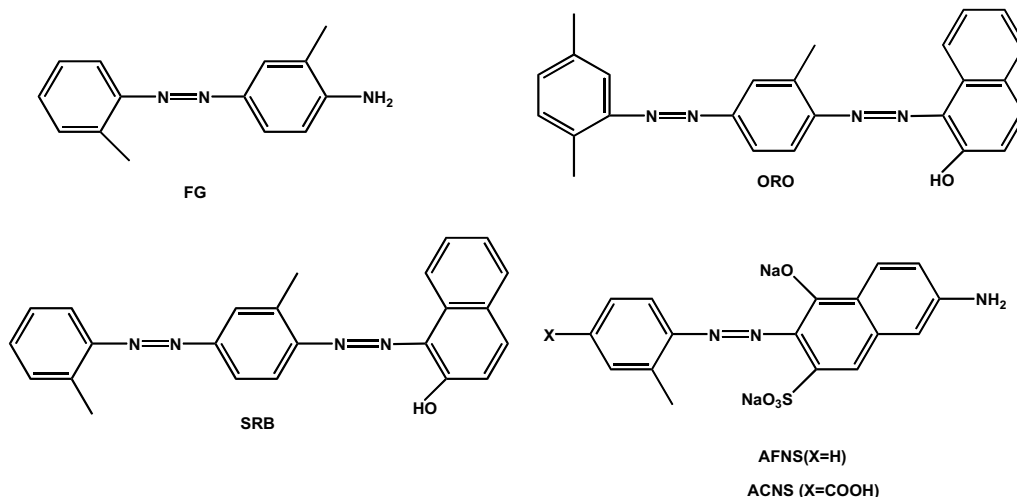
۲- هیدروکسیل-۱- [۵،۲-دی متیل-۴- (۵،۲-دی متیل فنیل آزو)] نفتالین (روغن قرمز O، ORO)،

۶- آمینو-۲- (۴- کربوکسیل فنیل آزو)-۱- هیدروکسی نفتالین-۳- سولفونیک اسید (ACNS) و

۶- آمینو-۲- فنیل آزو-۱- هیدروکسی- نفتالین-۳- سولفونیک اسید (AFNS) (طرح ۴).

این رنگینه های حاوی گروه آروماتیک هیدروکسیل دار یا گروه آمین فعال، می توانند با متاکریلویل کلرید واکنش داده و رنگینه های پلیمری تهیه شوند. همچنین، ترکیبات یاد شده را می توان از راه کوپلیمر شدن مشتقات متاکریلیک با مونومرهای مختلف حاوی گروه های کربوکسیل یا از راه اصلاح پلیمرهای از پیش ساخته شده دارای گروه های کربوکسیل به دست آورد (طرح ۵). پلیمرها حاوی مقادیر کمی (کمتر از ۱۰٪) از رنگ های انتخاب شده هستند.

آزمایش های اولیه روی رنگینه های پلیمری نشان می دهد، می توان از آنها برای رنگ کردن الیاف طبیعی استفاده کرد. هنگامی که رنگینه های پلیمری برای الیاف طبیعی استفاده شوند، لایه سطحی آبگریزی روی الیاف به وجود می آید. برای مثال، کتان رنگ شده با FG هیچ فرقی با نمونه رنگ نشده ندارد. اما، وقتی کتان با FG- MAm/MAA پلیمری رنگ می شود، خاصیت آبدوستی آن نسبت به کتان رنگ نشده، کاهش می یابد. زمان خیس شدن کتان رنگ



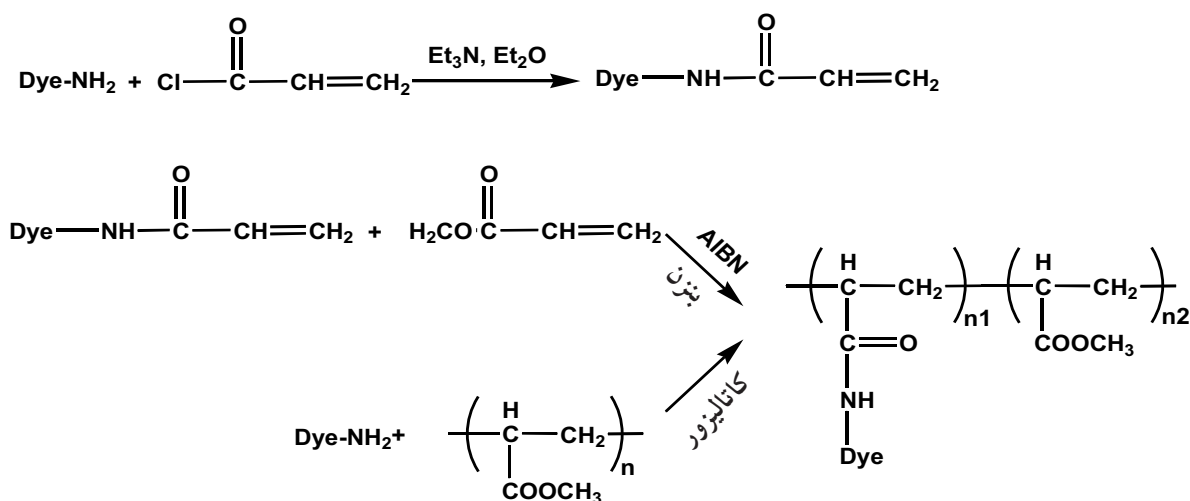
طرح ۴- رنگینه‌های جدید سنتزی و تجارتي آزوبنزن آگریز [۱۷].

رنگینه‌های پلیمری اسیدی

Patel [۲۲] مجموعه‌ای از پلی‌استرهای رنگی (رنگینه‌های پلیمری) محلول در آب را گزارش کرده است که از راه واکنش پلیمر شدن تراکمی بین دو سطح ترفتالوئیل کلرید و بیس آزودی‌ال‌های مختلف (رنگینه‌های مونومر) تهیه شده‌اند. این رنگینه‌های مونومر از دی‌آریلیدین سیکلوپنتانون و دی‌آریلیدین سیکلوهگزانون با زوج شدن با نمک رنگینه‌های دی‌آزونیوم آنتراکینون حاوی نمک سدیم گروه سولفونیک اسید، مشتق شده‌اند. رنگینه‌های پلیمری و مونومر مزبور برای نایلون و الیاف پشمی استفاده شده‌اند. رنگ کردن در یک محلول اسیدی انجام می‌شود. رنگینه‌های پلیمری دارای ثبات مشابه رنگینه‌های مونومر هستند. ثبات را نسبت به

شده با FGMm/MAA بیشتر از ۱۰۰ s است. در حالی که این زمان برای FG در همان شرایط حدود ۰/۸ s است. اما، نکته منفی رنگینه پلیمری FGMm/MAA این است که عمر کمی پس از شست‌وشو دارد (۱۰٪). در حالی که در مقایسه می‌توان گفت، رنگینه‌های FG عمر بیشتری پس از شست‌وشو دارند (۸۲٪). لازم به ذکر است، عملکرد نامطلوب رنگینه‌های مونومر، استفاده از آنها را در صنایع کاربردی محدود ساخته است.

Batchelor [۲۱] رنگینه‌های فعال متصل به پلیمرهای پلی‌آمین را برای رنگ کردن پلی‌استر و کتان استفاده کرد. ترکیب به کاررفته شامل ۲ تا ۷۰ درصد ماده فعال در سطح و ۰/۰۰۰۱ تا ۲۰ درصد وزنی پلی‌آمین بود.



طرح ۵- تهیه رنگینه‌های پلیمری با پلیمر شدن و عامل دار کردن پلیمرها [۴].

چرمی که با این رنگینه‌های پلیمری پرداخت می‌شود، خاصیت ثبات رنگ و مالشی خوبی دارد. نکته منفی در این فناوری، تا حدودی گرانی فلزات واسطه و مخاطرات زیست محیطی آنهاست.

نتیجه گیری

رنگینه‌های پلیمری به‌طور گسترده برای رنگ کردن پارچه‌ها استفاده می‌شوند. این رنگینه‌ها از خواص رنگی و رنگ کردن خوبی برخوردارند. افزون بر این، آنها مقاومت شیمیایی و پایداری گرمایی خوبی نشان می‌دهند. اما، نفوذپذیری رنگینه‌های پلیمری در الیاف کافی نیست که ممکن است به علت اندازه مولکولی آنها باشد. بنابراین، نیاز به کارهای مطالعاتی و عملی بیشتری در این زمینه احساس می‌شود.

مراجع

- Libert C. and Marechal E., Synthesis of Macromolecules Containing Color-forming Monomers, *J. Eur. Polym.*, **16**, 951-956, 1980.
- Kluger E. and Moore P.D., Furnace for Sintering, Ceramics, Carbon Heater Used Therefor and Process for Sintering Ceramics, *US Pat.4912302*, 1990.
- Miley J., Polymeric Colorants, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1423-1428, 1996.
- Wang J., Zhang S., Tang B., and Yang J., Application of Polymeric Dyes in Textile Fields, *The 3rd International Conference of Functional Molecules*, Dalian University of Technology, 2005.
- Tang B., Zhang S., Yang J., and Liu F., Synthesis of a Novel Water-soluble Cross Linking Polymeric Dye with Good Dyeing Properties, *Dyes Pigm.*, **68**, 69-71, 2006.
- Tang L., Tang B., and Zhang S., Preparation and Dyeing Performance of a Novel Cross linking Polymeric Dye Containing Flavone Moiety, *Chin. J. Chem. Eng.*, **19**, 661- 665, 2011.
- Zhang S. and Yang J., Protein Macro Molecule Dyes (in Chinese), *CN Pat. 97112231*, 1997.
- Maradiya H.R. and Patel V.S., Polymeric Dyes Based on Thiazole Derivatives, *Fiber Polym.*, **2**, 212-220, 2001.
- Maradiya H.R. and Patel V.S., Studies of Novel Monomeric and Polymeric Azo Disperse Dyes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1380-1389, 2002.
- Maradiya H.R. and Patel V.S., N-arylmaleimide Based Monomeric and Polymeric Dyes for Cellulose Triacetate Fiber, *Int. J. Polym. Mater.*, **52**, 119-131, 2003.
- Maradiya H.R. and Patel V.S., Thiazole- Based Monomeric and Polymeric Dyes for Cellulose Triacetate Fiber, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **7**, 314- 330, 2002.
- Maradiya H.R. and Patel V.S., Monomeric and Polymeric Disperse Dyes Based on Heterocyclic Fabric, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **41**, 735- 749, 2002.
- Wang J., Textile Benefit Composition, *US Pat. 2005/0246841 A1*, 2005.
- Hayhurst M., Owens A., Taylor M.J., and White A., Cross-linking and Dyeing Cellulose Fibers, *EP Pat. 1828451 B1*, 2010.
- Soane D., Fiber-reactive Polymeric Dyes, *US Pat. 6497732*, 2002.
- Wilhelm H., Louis G., Lange G., Penning E., and Weidinger H., Process for the Simultaneous Dyeing and Resin Finishing of Textiles, *GB Pat. 914,354*, 1963.