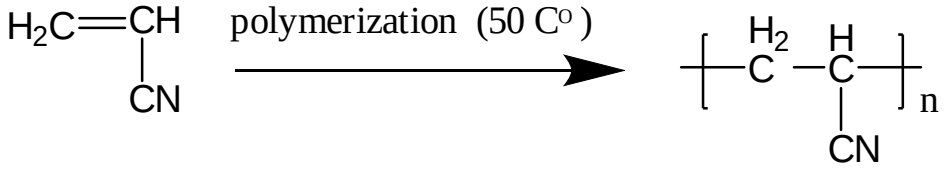
الجامعة	**الانبار**
الكلية	**التربية للبنات**
القسم	**الكيمياء**
المرحلة	**الرابعة**
اسم المادة باللغة **العربية**	Industrial Chemistry
اسم المادة باللغة الانكليزية	**الكيمياء الصناعية النظري**
اسم التدريسي	**م.م. ميسون ابراهيم احمد**
عنوان المحاضرة باللغة العربية	**المواد الملونة**
عنوان المحاضرة باللغة الانكليزية	**(Colouring materials)**
رقم المحاضرة	**3**
المصادر والمراجع	**كتاب الكيمياء الصناعية**



ثم تتم بلمرته مع مونيمرات اخرى تحتوي على الاصرة المزدوجة (بلمرة مشتركة) لتكوين البوليمر المشترك.

المواد الملونة (Colouring materials)

المواد الملونة: هي مركبات كيميائية معروفة التركيب والخواص وهي على نوعين:

١-الدايز(Dyes):

وهي مركبات عضوية تستعمل بالدرجة الاولى لتلوين الالياف والانسجة بانواعها والجلود الورق والبلاستك والاطعمة وغيرها ومعظم المواد الملونة من نوع الدايز هي مركبات ذائبة او يمكن تجويلها الى الحالة الذائبة.

٢- البكمنت (pigments):

وهي مركبات عضوية معدنية او لاعضوية وتستعمل في تلوين الطلاء والصابون والزجاج وغير ذلك وتمتاز بكونها مركبات غير ذائبة في الاوساط السائلة ولكن يمكن تحويلها الى مواد عالقة.

بصورة عامة تحضر المواد الملونة بعمليات كيميائية من مواد اولية هي الفحم والبترول بتفاعلات كيميائية معروفة ويمكن تمثيل الخطوات التي تمؤ بها كما يلي:

البترول او الفحم ⟵ هيدروكاربونات ⟵ مركبات وسطية ⟵ صباغ

مسببات اللون- نظرية وت (Theory of N.witt):

اول من بحث في مسببات اللون في جزيئات الاصباغ هو العالم وت، اثبت هذا العالم ان اللون يظهر في المركب العضوي عندما يحتوي على مجاميع غير مشبعة ضرورية لاعطاء اللون تسمى هذه المجاميع ذات الاواصر غير المشبعة (المزدوجة) بالكروموفور (Chromophore)، وهي المجموعة الحاملة او المسببة للون.

المركب الاروماتي الحاوي على الكروموفور يسمى كروموجين (Chromogen)، كما ان هناك مجاميع لا تحمل اللون ولكن تساعد على تعميقه تسمى اوكسو كروم (Auxochrome). يمكن تمثيل جزيئة الصبغة كما يلي:

جزيئة الصبغة = كروموجين + اوكسو كروم

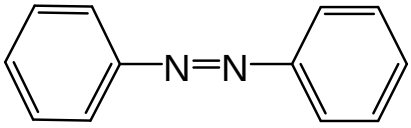
من مجاميع الكروموفور:

مجموعة النيتروز (No-)، مجموعة النيترو(No_2), مجموعة الازو (-N=N-), مجموعة الاثلين (-C=C-), مجموعة ثايوكاربونيل (C=S), مجموعة الكاربونيل، (C=O), مجموعة كاربون نتروجين (-CH=N-).

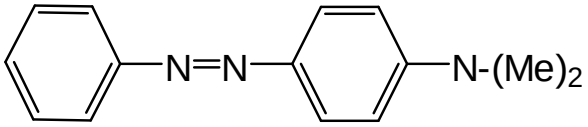
من مجاميع الاوكسوكروم:

($-NH_2$), (-NHR), ($-NR_2$), (-OH), $-SO_3H$), ($-CO_2H$)

في حالة احتواء الكروموجين على اوكسو كروم اي مجموعة معمقة للون فانه يستعمل كصبغة، ولكن اذا لم يحتوي على اوكسو كروم فانه مادة ملونة لكن غير صالحة كصبغة وذلك لان مجاميع الاوكسو كروم بالاضافة الى انها تزيد من شدة اللون فهي تحسن الالفة والارتباط بين جزيئات الاصباغ والمواد التي تستعمل لها:



تعتبر مادة ملونة فقط



تعبر مادة ملونة وصبغة

اهم العوامل التي تزيد من شدة اللون في جزيئات الاصباغ:

١- زيادة عدد المجاميع المانحة للون مثلا:

اصفر اللون : $CH_3(CH=CH)_6CH_3$

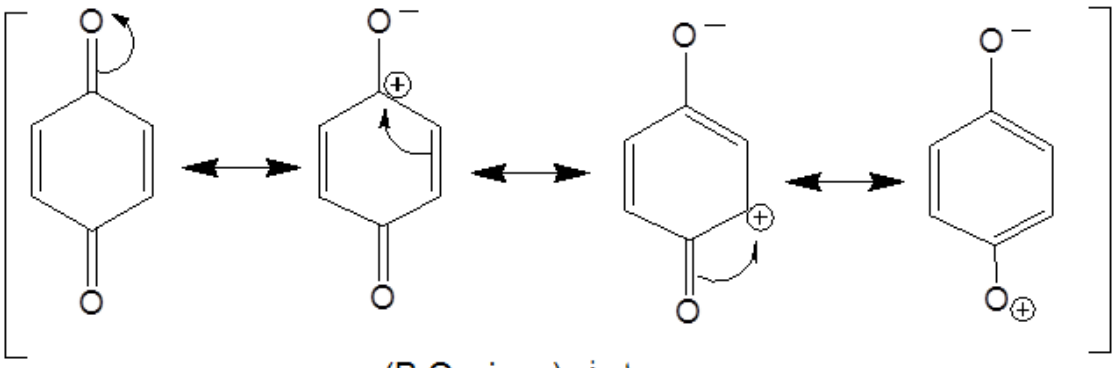
عديم اللون : $(CH_2=CH_2)$

٢- زيادة عدد المجاميع المعمقة.

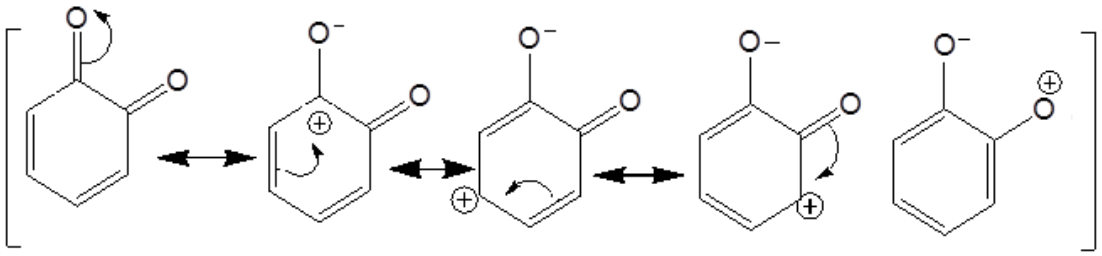
٣- زيادة الوزن الجزيئي بزيادة المجاميع المعمقة والحلقات الاروماتية.

٤- زيادة مقدار عدم التشبع المتوفر في الحلقات الاروماتية والمجاميع المانحة بمقدار معين يزيد الروزنانس وهو عامل مهم في زيادة شدة اللون.

٥- وجود مجاميع مانحة من ضمن تراكيب الكوينونيد



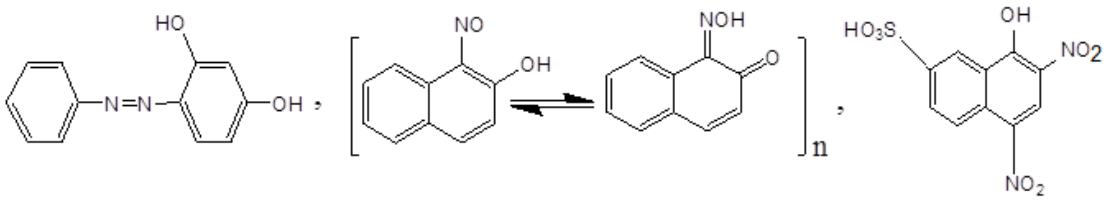
اصفر (P-Qunione)



احمر (O-Quinone)

تصنيف الاصباغ: (Classification of Dyes)
تصنف الاصباغ بنوعيها البكمنت والداي حسب التركيب الكيميائي او طريقة استعمالها:

اولا: الطريقة المعتمدة على التركيب الكيميائي:
وتعتمد هذه الطريقة اساسا على النظام او الانظمة المانحة للون في الجزيئة وهي تشمل عدة اصناف مهمة والامثلة عليها هي:



اضباغ الازو　　اصباغ النتروز　　اصباغ النترو

ثانيا: الطريقة المعتمدة على الاستعمال:
تقسم الاصباغ اعتمادا على الطريقة المستعملة والمناسبة لطبيعة وخواص جزيئات الاضباغ كالتالي:

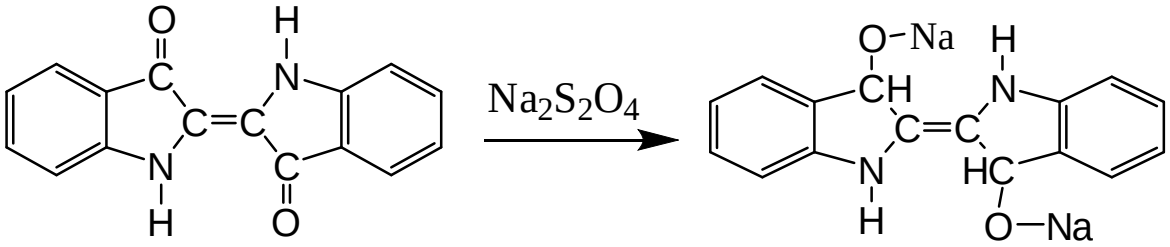
ا- الاصناف الحامضية:
وهي مركبات ملونه تتصف باحتوائها على مجموعة حامضية او اكثر وهي مجموعة السلفونيك الحامضية (SO_3H) او مجموعة الكاربوكسيل الحامضية (-COOH) والتي تجعل الصبغة ذائبة في الماء والصبغة قد تكون من نوع الازو او النترو اوالنتروز او الانثراكينون وغيرها، وهي تستعمل لصناعة الانسجة المحتوية على مجاميع قاعدية كالصوف والحرير والبولي اميد ويمكن توضيح عملية الصباغة التي تتم في وسط حامضي كالتالي:

$$Dye^{\ominus} + \overset{\oplus}{H} + Fibers \rightleftharpoons Dye\overset{\ominus}{H}\overset{\oplus}{}\text{-}Fibers$$

ب- الاصباغ القاعدية:
او تسمى بالايونية الموجبة التي تحتوي على مجموعة الامين القاعدية التي تكتسب بروتون من الوسط الحامضي للصباغة، حيث ترتبط بالنسيج بتكوينها رابطة ملحية ايونية مع المجموعة الانيونية في النسيج ، وقد تكون من نوع الازو او ثلاثي اريل ميثان وغيرها. وتستعمل لصباغة الصوف وانسجة الاكريلك وبعض الانسجة المصنعة الاخرى.

ج- الاصباغ الحوضية:
وهي مركبات ذات اوزان جزيئية عالية غير ذائبة وتحتوي على مجموعة كاتايونية، عملية الصباغة تتم بان تختزل الصبغة بمادة مختزلة في وسط قاعدي فيتحول الى مركب ذائب في الماء ولكنه عديم اللون ثم يمتص من قبل النسيج بهذه الصبغة وبعدها يعاد تكوين الصبغة على النسيج بالاكسدة بالهواء حيث تستعيد الصبغة لونها بعد ثبوتها على النسيج.

الصباغة ثابتة اثناء عملية الغسل والقصر وتستعمل هذه الصبغة للانسجة السليلوزية واحيانا البروتينية، ومن الاصباغ الحوضية هي (اصباغ الانثراكينون) و (اصباغ الاندكويد) حيث يمكن تمثيل عملية الصباغة لهذه الصبغة كالاتي:



د- الاصباغ المنتشرة:
وهي اصباغ غير قابلة للذوبان بالماء او قليلة الذوبان لا تحتوي على مجاميع حامضية وقد تحتوي على مجموعة او مجموعتين هيدروكسيل ومعظم استعمالاتها لانسجة البولي استر والبولي اميد وخلات السليلوز ومن امثلتها بعض اصباغ الازو.

ه- الاصباغ الفعالة:
وهي التي تحتوي على مجاميع فعالة تتفاعل مع الالياف مباشرة حيث تكون رولبط تساهمية مع النسيج المحتوي على مجموعة هيدروكسيل او امين وهي على نوعين:

* نوع يحتوي على ذرة كلور تتفاعل مع مجموعة الهيدروكسيل لتكوين رابطة ايثرية.
* نوع اخر يحتوي على مجموعة الفاينيل تكون رابطة ايثرية عند تفاعلها مع (OH-) الموجود في السليلوز كما في المعادلات ادناه:

$$\text{Dye-Cl} + \text{HO-Cellulose} \longrightarrow \text{Dye-O- Cellulose}$$

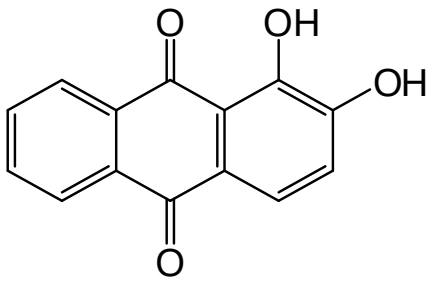
$$\text{Dye-SO}_2\text{CH=CH}_2 + \text{HO-Cellulose} \longrightarrow \text{Dye-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-Cellulose}$$

وتمتاز هذه الاصباغ بثباتها العالي للغسيل بسبب تفاعلها مع النسيج.

و- الاصباغ المباشرة:
هذه الاصباغ يتم ادمصاصها او امتزازها من قبل النسيج مباشرة حيث ترتبط بالالياف بواسطة اواصر هيدروجينية او قوى فيزيائية اهمها قوى فاندرفال وتستعمل للانسجة السليلوزية والبروتينية والصناعية وتمتاز هذه الاصباغ باوزانها الجزيئية العالية وتكون مستقيمة حيث تسهل عملية ادمصاصها من قبل النسيج.

ز- الاصباغ الراسخة:
هذا النوع من الاصباغ لايثبت على النسيج الا باستخدام مرسخا ت (Mordant)، حيث يعامل النسيج بها لتستطيع الصبغة الارتباط به. تعتمد هذه المرسخات على نوع الصبغة فاذا كانت حامضية فانها تحتاج الى مرسخ (مثبت) قاعدي، اما اذا كانت قاعدية فتحتاج الى مرسخ (مثبت)

حامضي. ومن الامثلة على هذه الصبغة هي الاصباغ الحاوية على مجموعة كاربوكسيل او كاربونيل مجاورة لمجموعة الهيدروكسيل:



(Alizrin) Mordant Red

ح- الاصباغ المذيبة: وهي الاضباغ الذائبة في المذيبات العضوية وخاصة الكحول.
ط- اصباغ الكبريت: وهي الاصباغ التي يحصل عليها من تسخين مركبات عضوية معدنية مع الكبريت.
ي- اصباغ الاكسدة: وهي اصباغ تنتج داخل النسيج باكسدة مواد عديمة اللون.

نظرية عملية الصباغة (Theory of Dying):

طريقة ارتباط الصبغ بالنسيج تكون اما بتكوين رابطة كيمياوية حقيقية او عن طريق الامدصاص وهناك ثلاث انواع من القوى التي ترتبط بها جزيئة الصبغ مع النسيج:

١- القوى الايونية: عبارة عن تفاعل حقيقي بين المركز الموجب في النسيج مع المركز السالب بالضبغة او بالعكس.

٢- الروابط التساهمية: وهي روابط كيميائية حقيقية بين جزيئات الصبغة والنسيج كما في الاصباغ الفعالة.

٣- الاواصر الهيدروجينية: وهي قوى ضعيفة ولكنها مهمة في عمليات الصباغة وتحدث بين مجموعة مانحة للالكترونات ومجموعة مستقبلة للالكترونات في كل من الصبغة والنسيج وهذه تتكون بشكل عام في صباغة الصوف والحرير وغيرها.

عمليات الصباغة (The application of Dyes):

اساس عمليات الصباغة هو انتقال الصبغة من محلول الصباغة الى داخل النسيج. تتضمن العمليات الاساسية ما يلي:

١- تهيئة الالياف:

وتشمل التنظيف لازالة المواد الغريبة والدهون والاتربة والاوساخ بالنسبة للطبيعية، اما المصنعة فتزال المواد التي تعمل اثناء عمليات الغزل والتكملة.

٢ـ تحضير محلول الصباغة:
يشمل اذابة الصبغة بالماء كالاصباغ الحامضية، او طحنها ومعاملتها بالماء كالاصباغ المنتشرة او اختزالها كالاصباغ الحوضية مع اضافة مواد تساعد في عملية الصباغة كبعض الاملاح مثل الالكتروليتات.

٣ـ استعمال الاصباغ:
عند استعمال الاصباغ يتوجب انتقالها من حمام الصباغة الى النسيج ويتم بمعاملة الالياف مع محلول الصباغة مع التحريك لفترة من الزمن وتحت درجات حرارة مناسبة.

٤ـ التكملة: الغرض من عملية التكملة هو تثبيت الصبغة على النسيج.

العوامل التي تؤثر في عمليات الصباغة:

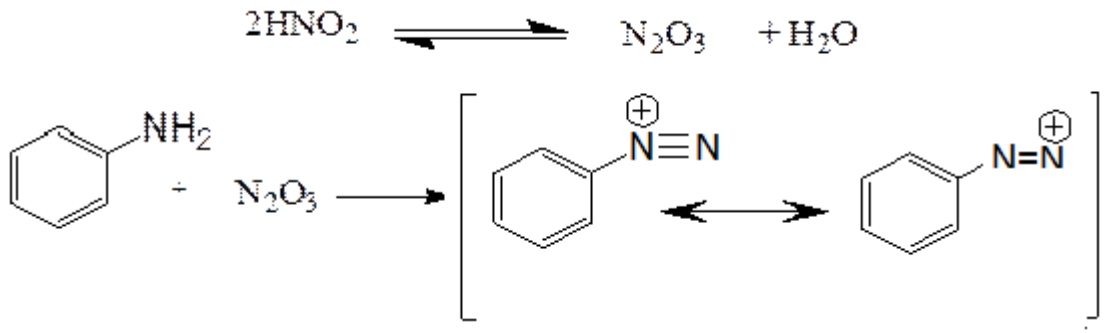
ان اهم العوامل التي تؤثر في عمليات الصباغة هي:
١ـ كمية الصبغة المطلوبة لاعطاء درجة لون مناسبة، فمثلا للحصول على لون فاتح نسبيا تستعمل وزن الصبغة (١%) من وزن النسيج، وللحصول على لون غامق تتطلب نسبة تصل الى (٨%) او اكثر.

٢ـ استعمال يعض الاملاح مثل ملح كلوبر $Na_2SO4.\ 10H_2O$ او كبريتات الصوديوم المائية وهي الكتروليات تعمل على زيادة استنفاذ الصبغة الى النسيج.
٣ـ درجة الحرارة: تختلف درجة الحرارة التي يحصل عندها اعظم امتصاص باختلاف التركيب الكيميائي.

تصنيع الاصباغ:

اولا: اصباغ الازو (Azo dyes):
تمتاز اصباغ الازو باحتوائها على مجموعة الكروموفور (-N=N-) وتشكل اكثر من نصف الاصباغ المستعملة وتختلف في درجة تعقيدها بحسب المجاميع (مجاميع الازو) وعدد وطبيعة المجاميع الاوكسوكرومية الموجودة فيها.

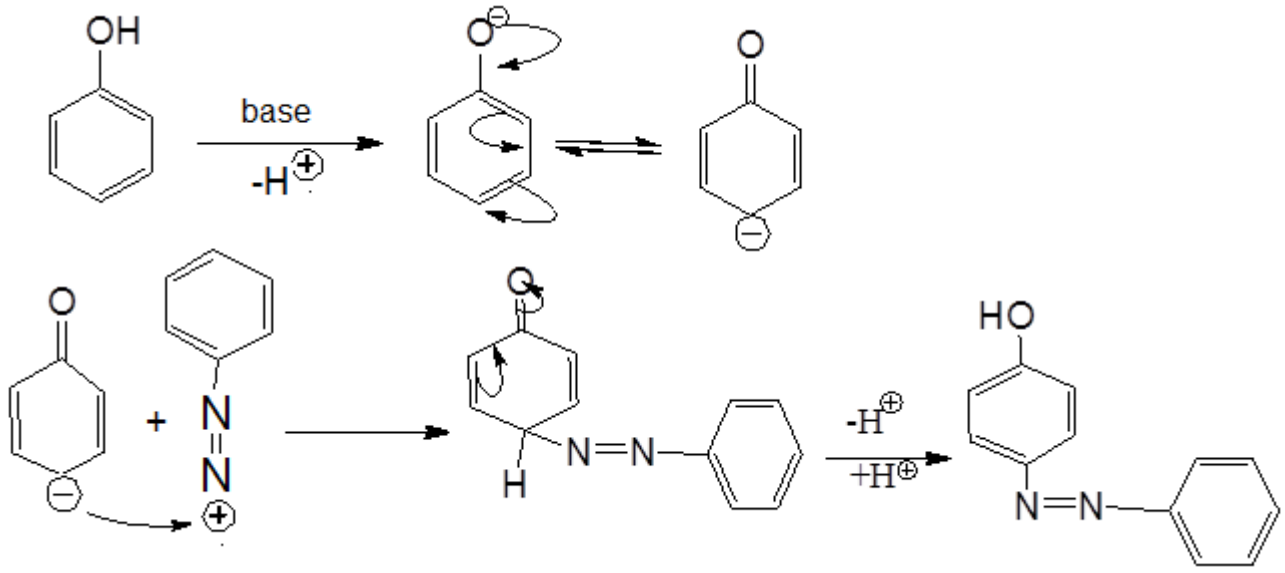
تحضر اصباغ الازو بعمليتين:
١ـ تكوين مركبات تسمى املاح الدايزونيوم وذلك من تفاعل الامينات الاولية مع حامض النيتروز بوجود حامض معدني وبدرجة الصفر المئوي:



ملح الدايزونيوم

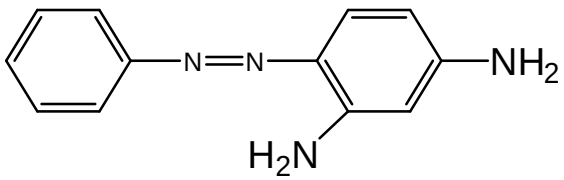
2- عملية الازدواج:

عبارة عن تعويض الكتروفيلي بايون الفينولات او مركبات الامين الاروماتية وان موقع الازدواج اوالارتباط تحدده مادة الازدواج حيث يكون هو الموقع الذي تزداد فيه الكثافة الاكترونية:

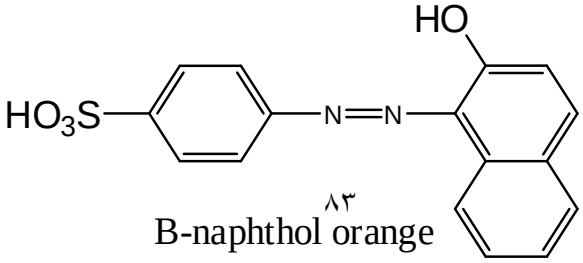


تصنيف اصباغ الازو:

أ- اصباغ الازو القاعدية:



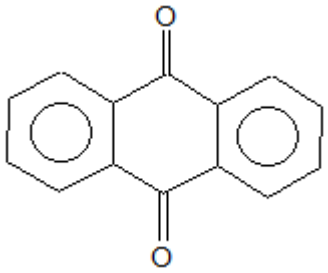
2,4-diamino asobenzene



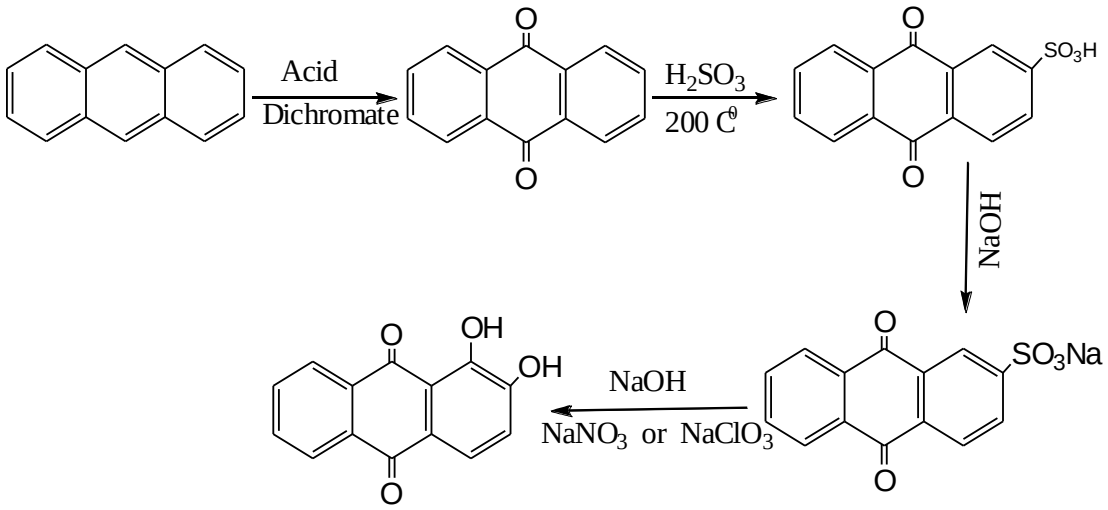
B-naphthol orange

ب- اصباغ الازو الحامضية
ج- الاصباغ ازو مباشرة

ثانيا: اصباغ الانثراكوينون (Anthraquinone dyes):
فيها الكروموفور عبارة عن مجاميع كاربونيل مترتبة على شكل تراكيب الكوينيد بالتعاون مع النظام المتبادل لتعطي جزيئة الانثراكوينون المعقدة.

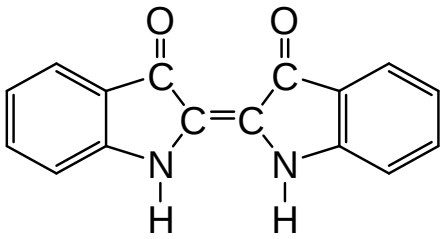


ومن الامثلة المهمة لهذا النوع من الاصباغ هي صبغة الاليزارين التي تحضر كالتالي:

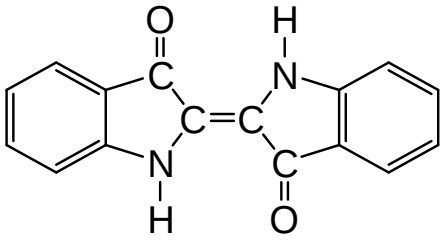


صبغة الاليزايرين

ثالثا: اصباغ الاندكويد (Indigoid):
وهي اهم انواع الاصباغ الحوضية التي تشمل مشتقات الاندكو والثايواندكووتستعمل لصباغة الانسجة السليلوزية كالقطن بالدرجة الاولى حيث تختزل عند صباغتها الى الحالة الذاتية ويعاد اكسدتها مرة ثانية على النسيج. يوجدالاندكو بصبغتين ايزومريتين (Cis) و(Trans) والاخيرة هي الصبغة الغالبة في الحالة الصلبة:

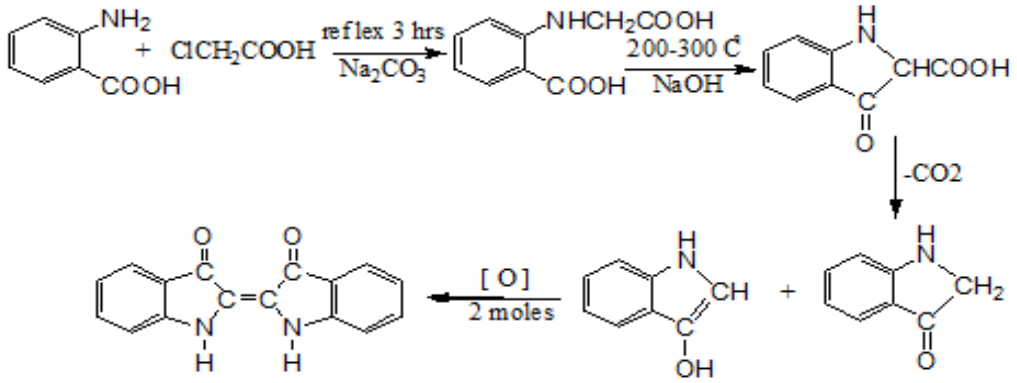


Indigo (Cis-form)



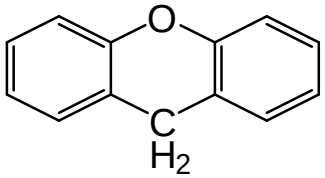
Indigo (Trans-form)

يحضر الاندكو من حامض الانثرانلك وحامض كلورو خليك كما موضح في المعادلات الاتية:



رابعا: اصباغ الزانثين (Xanthen dyes):

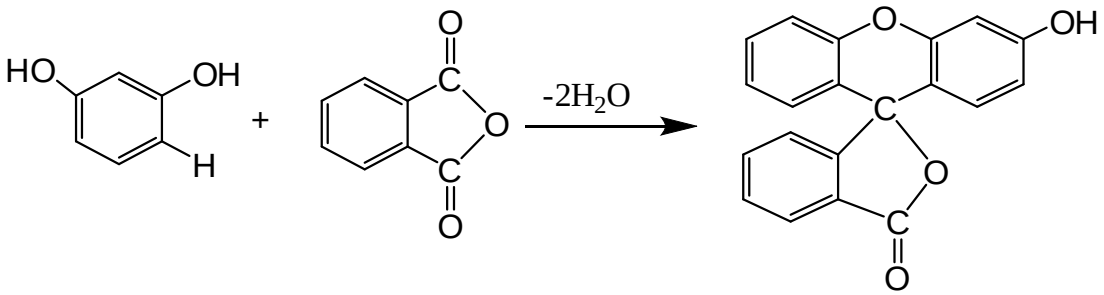
النظام الحلقي غير المتجانس الرئيس لهذا الصنف هو الزانثين (Xanthene):



لهذا النوع من المركبات الوان مشرقة ومشعة تتدرج من اللون الاحمر الى الاصفرالمخضر ومن امثلة هذا النوع هو الفلورسين (Fluroescein) والايوسين (Eosin) وهو مشتق البروم الرباعي.

ا- **الفلورسين (Fluroescein):**

يحضر من تسخين مول من انهدريد الفثاليك مع ٢ مول من ريسورسينول لعدة ساعات بدرجة (١٩٠-٢٠٠C^{o}) وبوجود كلوريد الخارصين اللامائي، التفاعل يتضمن تكاثف الجزيئتين لتكوين الفثالين يعقبها طرح جزيئة ماء من مجموعتي الهيدروكسيل في موقع الاورثو لتكوين حلقة جديدة غير متجانسة تسمى زانثين. الفلورسين مسحوق برتقالي اللون يذوب في المحاليل القلوية مكونا محلولا اصفر متفلور متألق:



ب- الايوسين (Eosin):

هو عبارة عن ملح الصوديوم لرباعي برومو فلورسين ويحضر من برمنة الفلورسين بوجود حامض الخليك الثلجي ويستعمل لصبغ الصوف بلون احمر براق وكذلك يستعمل في صناعة الحبر الاحمر: