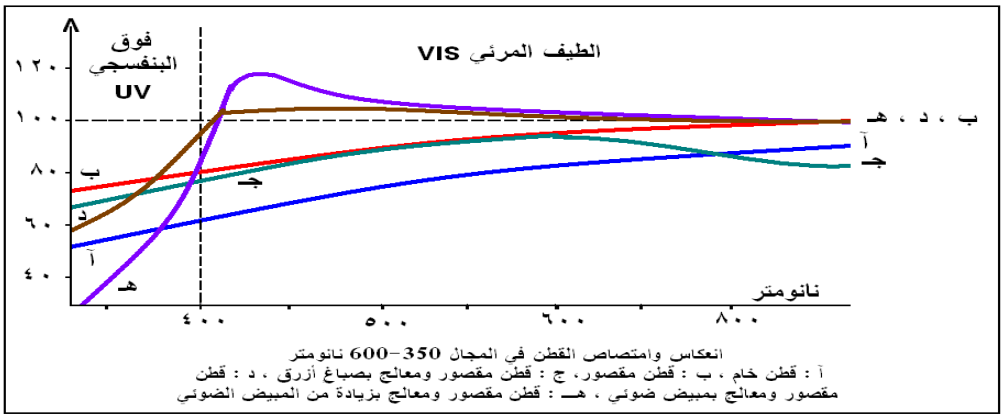
Chem. Bilal A. Al-rifaii
الكيماوي بلال عبد الوهاب الرفاعي
مستشار في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية ومدرب التقنيات الصباغية في غرفتي صناعة دمشق وحلب
b.rifatex@hotmail.com دمشق: هاتف: ٣٤٤٠٥٣٨ ٠١١، حلب: ٢٢٦٢١٣٩ ٠٢١، جوال: ٥٨٤٣١٦ ٠٩٤٤،

المبيضات الضوئية

من كتاب : كيمياء الألوان : اصطناع وخواص وتطبيق الأصبغة والبيغمانات العضوية
Prof.Dr.Drs.h.c.Heinrich Zollinger

١ـ المبادئ البصرية لتأثيرات المركبات المفلورة : تمتص أنواع خامات الخيوط والورق والبلاستيك عادةً والمركبة بشكل رئيس من مركبات عضوية بعضاً من الضوء المرئي وخاصةً في مجال طول الأمواج ٤٠٠ـ٥٠٠ نانومتر ما يسبب تلونها باللون الأصفر البني " المنحني آ من الشكل ١ " .



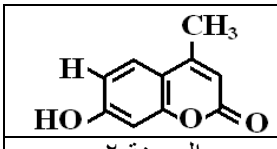
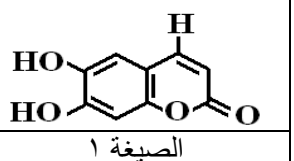
انعكاس وامتصاص القطن في المجال 350–600 نانومتر
آ : قطن خام ، ب : قطن مقصور ، ج : قطن مقصور ومعالج بصباغ أزرق ، د : قطن مقصور ومعالج بمبيض ضوئي ، هـ : قطن مقصور ومعالج بزيادة من المبيض الضوئي

لذا فإنها تبدي لوناً بنياً فاتحاً لاحتوائها أصبغة طبيعية : فالقطن لاحتوائه الكيراتين ولأصبغةٍ أخرى ، والصوف والحرير فلاحتوائهما مزائج معقدة من البولي ببتيدات والملونات البروتينية الأخرى ، أما في حالة الخيوط المجددة فلمنتجات التفكك الحراري الحاصلة فيها ، ويمكننا التخلص عادةً عبر الأكسدة بقصرها كيماوياً " المنحني ب " دون المبالغة منعاً للتخرب الزائد والضار.

ويمكننا تعديل اللون الأصفر الخفيف بتزريق الخامات بالأصبغة الزرقاء ، وليضرب لون الخامات آنئذٍ باتجاه الرمادي الأقل بياضاً "المنحني ج " ، ومن الصعب على العين تمييز اللون الرمادي الكاسر للضوء عن التدرج الخفيف للألوان مثل اللون الأصفر البني في المنتجات الخام غير المقصورة .

ونجد من ناحيةٍ أخرى أن المبيضات الضوئية تستلزم امتصاص الضوء في مجال ٤٠٠ـ٤٨٠ نانومتر لتتمكن من تعديل اللون الأصفر دون أن يكون لها القدرة على امتصاص أي ضوء مرئي ، لذا فإن تأثيرها يظهر عند امتصاصها الإشعاع فوق البنفسجي وفي مجال ٣٥٠ـ٣٧٥ نانومتر وانعكاس عند ٤٢٠ـ٤٤٠ نانومتر" المنحنيان د ، هـ" ، ويعطينا المنحني د أعلى درجة بياض ممكنة ، إذ أنه وبالتراكيز الأعلى " المنحني هـ" نحصل على لون أبيض شديد اللمعان ولكن باتجاه الأبيض الزرق .

تم اكتشاف مفعول التبييض الضوئي من قبل كريز عام ١٩٢٢ عندما قام بتشريب الحرير الصناعي وخيوط الكتان بخلاصة مركبات قشور الكستناء الحاوية على الاسكولين *Esculin* ، فالمبيضات الغلوكوزيدية تحوي تحوي ٦,٧-ثنائي هيدروكسي الكومارين " الصيغة ١ " ، أما أول مبيض صنعي أمكن استخدامه فكان اصطناعه من ميتيل اومبيلي فيرون *Methyl umbelli ferone* " الصيغة ٢ " والذي أمكن اصطناعه بسهولة من الريزوسينول *Reserinol* واستر حمض الخل :

	
الصيغة ٢	الصيغة ١

وكان الانقلاب الحقيقي لصناعة المبيضات عام ١٩٤٠ بتحضير : ٤-٤- ثنائي أمينو ستلبين – ٢,٢- ثنائي حمض السلفون .

وقد بلغ الإنتاج العالمي من المبيضات عام ١٩٨٤ حتى ٣٣.٠٠٠ طن " مادة فعالة " حسب إحصاءات شركة سيبا ، وتم استخدامها في صناعة : المنظفات ، الورق ، النسيج ، البلاستيك .

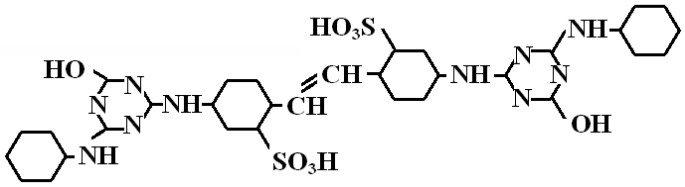
المجموعات الكيماوية الرئيسة للمبيضات الضوئية

تحوي جميع البنى الكيماوية التجارية للمبيضات الضوئية إحدى المجموعات : الايتيلين *-CH=CH–* ، آزو الميتين *-HC=N–* ، الكربونيل متصلةً بـِ : البنزن أو النفتالين أو البيرين ، أو بنظام الخواتم العطرية المتغايرة والتي يمكنها أن تتهيج بتأثير الإشعاع فوق البنفسجي عند ٣٤٠-٤٠٠ نانومتر تقريباً ، كما يمكن لهذه المجموعات العطرية المتغايرة أن ترتبط ارتباطاً مباشراً دونما حاجةٍ لمجموعات جسرية رابطة شرط امتلاكها الثبات والمقاومة الكافيين ، دون أن ننسى إمكانيات البنى المستوية لامتصاص الطاقة الضوئية وإصدارها الإشعاع .

ويمكننا تصنيف المبيضات الضوئية عموماً في مجموعاتٍ ست :

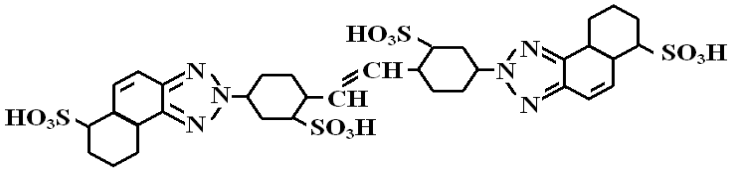
١. المركبات ذات الزمرة الواحدة أو الزمرتين من الستلبين .
٢. ٢،١- مشتقات الايتيلين مع متبقيي زمرتين عطريتين متغايرتين أو عطريات متغايرة مع متبقي عضوي .
٣. مشتقات الكومارين .
٤. مشتقات البيرازولين .
٥. مركبات النفتاليميد .
٦. ويتم اصطناعها من مركبات عطرية بربطها بخواتم عطرية متغايرة كربط حلقات التيوفين والفوران بخواتم البنزو كسازول .

١- المركبات ذات الزمرة الواحدة أو زمرتي ستلبين : وتشكل هذه الزمرة ما يقارب ٨٠% من مجموع المنتجات التجارية ، إذ غالباً ما تكون المبيضات الأحادية الستلبين مؤستلة كما هو حال ٤,٤- ثنائي أمينو الستلبين – ٢,٢- ثنائي حمض السلفون ، وتسيطر عموماً زمرة *N,N'- Diaroylation* ومن المتوقع أن تسود في المستقبل القريب المركبات من مشتقات كلور التريازين ، إذ أن أول مشتقات كلور التريازين كانت بلانكفور B " الصيغة ٣ : رقم الفهرس : مبيض ضوئي ٣٢ " ، الذي اصطنعه وندت Wendt عام ١٩٤٠ ، وتم استخدامه في عالم المنظفات وتبييض : القطن ، البولي أميد ، الصوف ، الورق ، ونجد اليوم أن أكثر من ٢٠ بنية مختلفة للنمط ذاته يتم إنتاجها بشكلٍ تجاري ، ويعود الاختلاف فيما بينها لخاتم التريازين :



بلانكفور *B* : مبيض ضوئي ٣٢

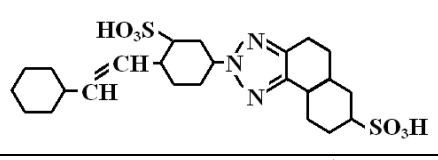
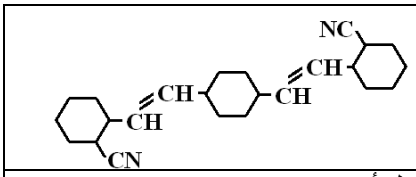
وتحوي بعض المبيضات الضوئية مجموعات عضوية متغايرة بدلاً عن مجموعة أمينو التريازين مثل التريازول ، وكانت أولى منتجات هذا النوع البلانكفور *G* " الصيغة ٤ : ر. ف : م . ض : ٤٠ " والذي لم يُنتَج بعد ذلك نهائياً :



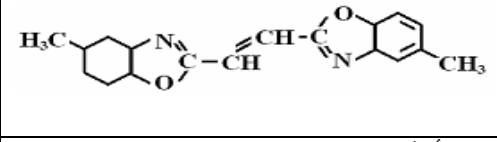
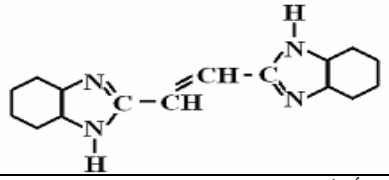
بلانكفور *G* : مبيض ضوئي ٤٠

في حين أننا نجد اليوم أن الأهمية الأكبر لمشتقات التريازول غير المشابهة كما هو الحال مع التينوبال *RBS* " الصيغة ٥ : ر. ف : م . ض : ٤٦ " المستخدم للألياف السيليلوزية والبولي أميد والمنظفات بسبب إدخال زمرة سلفون لجعله قادراً على الانحلال بالماء ، ونجد المركب المشابه له التينوبال E الذي أدخلت عليه زمرة N- ايتيل سولفاميدو بدلاً عن مجموعة حمض السلفون والمستخدم لخيوط البولي استر:

ويحوي البلانيل الأبيض اللامع *R* " الصيغة ٦ : ر. ف : م . ض : ١٩٩ " مجموعتي ستلبين ويسمى ١,٤- مقرون (٢- سيانو سيتريل) البنزن ، بالإضافة لمجموعاتٍ أخرى تحوي ٤,٤- ثنائي الفينيل ترتبط عبر جسر على البنزن في وسط المركب :

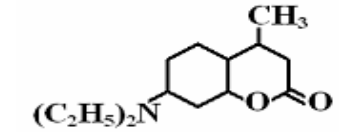
	
تينوبال *RBS* : مبيض ضوئي ٤٦	بلانيل أبيض لامع *R* : مبيض ضوئي ١٩٩

٢- مشتقات الايتيلين مع متبقيي زمرتين عطريتين متغايرتين أو عطريات متغايرة مع متبقي عضوي : وكمثال عليها نجد مشتقات مقرون – (بنزو كسازول -٢- YL) مثل الأوفيتكس *ERN* " الصيغة ٧ : ر. ف : م . ض : ١٣٥ " وأوفيتكس *A* " الصيغة ٨ : ر. ف : م . ض : ١٣٣ " اللذين تتم تقويتهما بخواص الستلبين ليكونا أكثر شراهية للماء وبالتالي للألياف وخاصة اللينة منها :

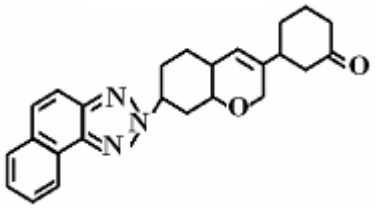
	
أوفيتكس *ERN* : مبيض ضوئي ١٣٥	أوفيتكس *A* : مبيض ضوئي ١٣٣

كما يستخدم أيضاً ٢- سيتريل بنزو كسازول الذي يكتسب أهميته من كونه مزيج مختلط للستلبين مع مقرون بنزو كسازول .

٣- مشتقات الكومارين : ونجد منها هيدروكسي الكومارين مثل الصيغتين ١ و٢ اللذين تم استعراضهما تاريخياً ولم يعودا مكان استخدام ، وإنما استبدلا بمشتقاتٍ تحوي زمر أمينو أو N- حلقات عطرية متغايرة في سبعة مواضع ، فنجد منها تينوبال *SWN* " الصيغة ٩ : ر. ف : م . ض : ١٤٠ " وليكوفور *EGM* " الصيغة ١٠ : ر. ف : ٢٣٦ " والذي يمكن اعتباره من مشتقات الستلبين مع حلقة متغايرة بين الموضع أورتو لإحدى حلقات البنزن وبيتا – ميتين كربون :

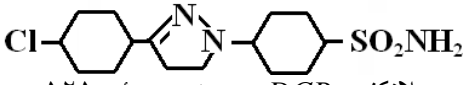


تينوبال *SWN* : مبيض ضوئي ١٤٠



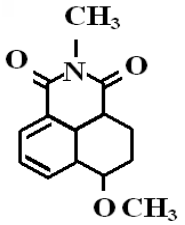
ليكوفور *EGM* : مبيض ضوئي ٢٣٦

٤- مشتقات البيرازولين : تتألف هذه المجموعة من ١-٣- ثنائي فينيل – ٢ – بيرازولين والتي تدخل في معظمها مجموعة السلفون أو أميد السلفون في الموقع ٤ كما هو حال البلانكفور *DSB* " الصيغة ١١ : ر. ف : م . ض : ١٢١ " والمستخدم للألياف البروتينية ، أسيتات السيليلوز، البولي أميد :



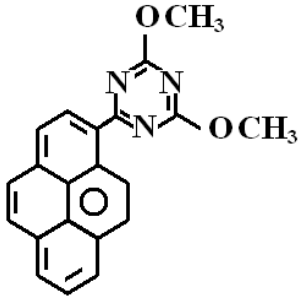
بلانكفور *DCB* : مبيض ضوئي ١٢١

٥- مركبات النفتا ليميد : ونجد من أهمها *N* – ميتيل-٤ ميتوكسي نفتاليميد مثل ميكاوايت *AT* " ر. ف : م . ض : ١٦٢ " الصيغة ١٢ والذي يتمتع بأهمية كبيرة لإمكانية استخدامه لمجموعة واسعة من الخيوط والبلاستيك ، مثل : أسيتات السيليلوز، الاكريليك ، البولي أوليفين ، البولي استر.



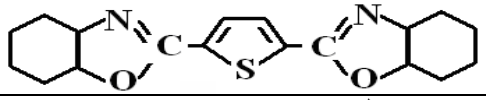
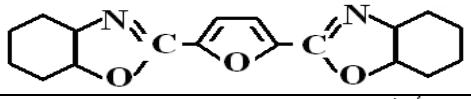
ميكا ويت *AT* : مبيض ضوئي ١٦٢

٦- المجموعة السادسة : ويتم اصطناعها من مركبات عطرية بربطها بخواتم عطرية متغايرة ، ونجد من أهم أمثلتها مبيض البولي استر فلوليت *XMF* " الصيغة ١٣ : ر. ف : م . ض : ١٧٩ " ذي التركيب : ٤,٢- ثنائي ميتوكسي – ٦- (١- بيرنيل) – ١,٣,٥- تريازين .



فلوليت *XMF* : مبيض ضوئي ١٧٩

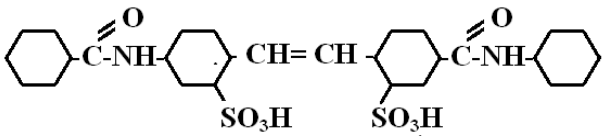
أما التينوبال *SOF* (الصيغة ١٤ : ر. ف : م . ض : ١٩٠) وأوفيتكس *ALN* (الصيغة ١٥ : ر. ف : م . ض : ١٨١) فنجد أن حلقات التيوفين والفوران فيهما ترتبط بخواتم البنزو كسازول :

	
تينوبال *SOF* : مبيض ضوئي ١٩٠	أوفيتكس *ALN* : مبيض ضوئي ١٨١

لقد أدرك كيميائيو الأصبغة أهمية معامل الانطفاء الجزيئي " الكتلي " لقوة الصباغ التلوينية ، ومن أجل المبيضات الضوئية يكون المردود الكمي للفلورة هاماً بإضافة معامل الانطفاء للامتصاص ، ولسوء الحظ فإنه نادراً ما تعطى قيمته في الصناعة باستثناءٍ تمت ملاحظته من قبل فريكشونن وشينزل عام ١٩٨٤ " *Frichkorn & Schinzel* على ٢،٢- ثنائي بنزازول أو كسازول النفتالين والذي وجد أن مردوده الكمي " الكوانتي " عموماً فيما بين ٠.٤٨-٠.٨٥ وهناك دراسات وأبحاث مختلفة على كيمياء المبيضات الضوئية تتمحور حول إضافة مجموعات لهذه المركبات.

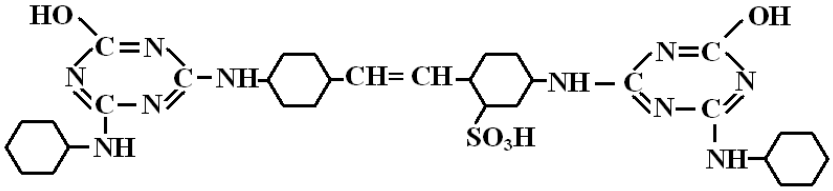
مبيضات مجموعة الستلبين

تعتبر مجموعة مبيضات الستلبين الأكثر انتشاراً على الصعيد التجاري اليوم ، فنجد منها مثلاً ثنائي أمينو ثنائي سلفون الستلبين الذي نراه في الصيغة التالية :



ثنائي أمينو ثنائي سلفون الستلبين

والذي تم إدخال نواة التريازين إليه فيما بعد لرفع ثباتيته لغسيل الألياف السيليلوزية كما في الصيغة التالية :



ويبين الجدول التالي مجموعة مبيضات ضوئية والذي نتبين فيه وحدة تركيب المادة الفعالة بين مجموعة مبيضات تتوزع في ثباتياتها واتجاه لون بياضها والألياف الأنسب لها وبالتالي شروط استنزافها ما بين وسطٍ حمضي أو قلوي وشحنته الشاردية :

المبيضات الضوئية لبعض الشركات العالمية ***Optical brighteners (fluorescent brighteners)***				
المبيض الضوئي	الشركة	الخواص	الشحنة	التركيب
بيتكس *BNF 2000*	*SUPROSS*	مبيض زرق للبولي استر	سالب	مشتقات ستريل البنزن
ريكوبلانك *OAB*	*Rodulf*	مبيض حمر للبولي استر		مشتقات البنزوكسازول
ريكوبلانك *OBL*		مبيض زرق للبولي استر		
بيري بلانك *PES Conc*	*Dr.PETRY*	مبيض حمر للبولي استر ، ملائم للطرق المتقطعة والمستمرة عند ٩٨-١٣٠ْم ، والترموزول عند ٢١٠ْم		مشتقات حمض ثنائي سلفون الستلبين
بيري بلانك *BA*		للألياف السيليلوزية والصوفية والنايلون ، زرق ، ثابت تجاه الكهرليتات ورزينات الإنهاء حتى *pH: 1*		
بيري بلانك *PAC Liq*		للبولي أكريلونتريل ، حمر ، ساطع ، ثابت تجاه الكلوريت	موجب	بنزايميدازول
توبو بلانك *DIC*	*CHT*	للسيليلوز ، منخفض الألفة ، حيادي ، ثابت للأكسجين والهيدروسلفيت ، غير ثابت تجاه الكلوريت والهيبوكلوريت	سالب	مشتقات الستلبين
توبو بلانك *BA Conc*		للسيليلوز والنايلون ، ألفة عالية ، زرق ، ثابت للأكسجين والهيدروسلفيت ، غير ثابت تجاه الكلوريت والهيبوكلوريت		
توبو بلانك *HA*		للسيليلوز والنايلون والصوف والحرير ، ألفة عالية ، حيادي إلى زرق ، ثابت للأكسجين والهيدروسلفيت ، غير ثابت تجاه الكلورين والكلوريت		
أوفيتكس *4313-2 BHV Liq*	*Ciba*	للسيليلوز ، ثابت للبيروكسيدات ، غير ثابت تجاه الهيدروسلفيت والبيسلفيت والكلوريت والهيبوكلوريت		مشتقات حمض ثنائي سلفون الستلبين

فوائد للتذكرة :

استخدام الواحدات

تختلف الواحدات المستخدمة لتوصيف الأطوال الموجية بحسب المجال الطيفي على الشكل :
الأنغستروم " ١٠$^{-٧}$ مم " : يستخدم في مجال أشعة رونتجن وفوق البنفسجي.
الميلي ميكرون " ١٠$^{-٦}$ مم " **أو** النانومتر : يستخدم في المجال المرئي وفوق البنفسجي.
الميكرون " ١٠ $^{-٣}$ **مم** " : يستخدم في مجال الأشعة تحت الحمراء.

تحويل بعض الواحدات				
الرمز	الاسم		الكتابة	المرتبة
T	*Tera*	تيرا	*1 000 000 000 000*	10^{12}
G	*Gega*	غيغا	*1 000 000 000*	10^{9}
M	*Mega*	ميغا	*1 000 000*	10^{6}
K	*Kilo*	كيلو	*1 000*	10^{3}
M	*Milli*	ميللي	*0.001*	10^{-3}
μ	*Micro*	ميكرو	*0.00 0001*	10^{-6}
N	*Nano*	نانو	*0.00 000 0001*	10^{-9}
P	*Pico*	بيكو	*0.00 000 000 0001*	10^{-12}

معامل الانطفاء الجزيئي وقوانين الامتصاص

عندما تمر حزمة وحيدة اللون شدتها I_1 من خلال محلول سماكته العمودية على الحزمة b وتخرج بشدة تساوي I فإن ثمة علاقة تربط بين هذه المعطيات وتركيز المحلول c تدعى قانون بيير *Beer's law* :

$$Log\ I_1/I = abc$$

يُدعى الحد الأيسر من قانون بيير الامتصاص ، ويرمز له بـِ A، في حين أن a ثابت التناسب والذي يدعى الامتصاصية أو معامل الانطفاء، وهكذا يؤول قانون بيير إلى الشكل :

$$A=abc$$

فإذا كان التركيز بواحدة مول / ليتر ، والسماكة بالسم ، أُطلق على ثابت التناسب الامتصاصية الجزيئية أو معامل الانطفاء الجزيئي.