

# Barwniki otrzymywane przy użyciu związków wielkocząsteczkowych

## Polymer based dyes

Małgorzata Kuśmierk<sup>1\*</sup>, Anna Marzec, Marian Zaborski

<sup>1</sup>Institut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

---

### Streszczenie

Tworzywa sztuczne, kosmetyki, leki, tekstylia zawierają liczne dodatki, mające na celu polepszenie ich właściwości użytkowych i zwiększenia ich funkcjonalności. Nowe metody wytwarzania substancji barwiących stały się jednym z ważniejszych kierunków rozwoju w technologii barwienia tworzyw sztucznych. W poniższym przeglądzie omówiono sposoby otrzymywania i możliwości aplikacyjne substancji barwiących otrzymanych przez modyfikację związków wielkocząsteczkowych barwnikami organicznymi.

### Abstract

Plastics, cosmetics, medicines, textiles contain numerous additives aimed at improving their functional properties and increasing their functionality. New methods for producing coloring substances have become one of the major development trends in plastic dyeing technology. The review below discusses the methods of preparation and application possibilities of coloring substances obtained by modification of macromolecular compounds with organic dyes.

*Słowa kluczowe:* środki barwiące, tworzywa sztuczne, polimery, barwniki.

*Keywords:* coloring agents, plastics, polymers, dyes.

---

## 1. Wprowadzenie

Substancjom barwiącym stosowanym między innymi w przemyśle farb i lakierów, poligraficznym, papierniczym czy tworzyw sztucznych stawiany jest szereg wymagań takich jak wysoka stabilność termiczna, odporność chemiczna, czy odporność na działanie szkodliwych czynników środowiska, w tym promieniowania UV. Dodatkowo, powinny one wykazywać dobrą kompatybilność z barwionym materiałem, dużą intensywność barwy oraz małą tendencję do agregacji i migracji z barwionego tworzywa. W odpowiedzi

---

\*autor korespondencyjny: mgr inż. Małgorzata Kuśmierk - małgorzata.kusmierk@edu.p.lodz.pl

na rosnące wymagania użytkowe stawiane barwnikom, jednym z kluczowych kierunków dotyczących tej dziedziny przemysłu jest projektowanie i otrzymywanie nowych układów barwiących [1-2]. Ze względu na budowę chemiczną środki barwiące można podzielić na:

- nieorganiczne – tlenki i sole żelaza, molibdenu, cynku, tytanu, metale,
- organiczne – barwniki azowe, antrachinonowe, indygoide, ksantenowe.

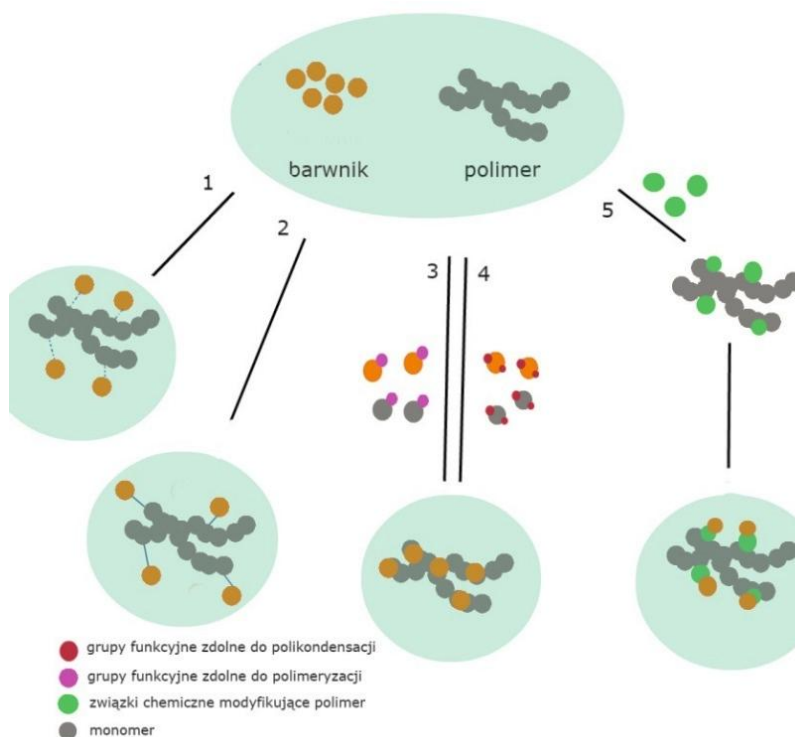
Największymi zaletami barwników nieorganicznych jest ich wysoka stabilność termiczna i odporność chemiczna, natomiast organiczne środki barwiące charakteryzują się znacznie szerszą gamą kolorystyczną oraz intensywniejszym nasyceniem kolorów. Jednym ze sposobów otrzymywania związków barwnych, łączących w sobie zalety obu substancji, jest modyfikacja nieorganicznych nośników przez organiczne chromofory. Uzyskiwane w ten sposób hybrydy organiczno-nieorganiczne cechują się szerokim spektrum kolorów, intensywną siłą barwienia (za które odpowiedzialna jest organiczna składowa hybrydy) oraz polepszoną stabilnością termiczną i odpornością chemiczną (które charakteryzują nieorganiczny nośnik). Dodatkowo wykorzystując strukturę nośników, możliwe jest uzyskanie wielofunkcyjnych dodatków, które pełniłyby w tworzywach sztucznych nie tylko funkcje barwiące, ale także poprawiały ich właściwości użytkowe [3-7]. Stosując barwniki organiczno-nieorganiczne, zawierające jako element nieorganiczny glinokrzemiany warstwowe, takie jak montmorylonit, hydrotalkit, wermikulit, w tworzywach sztucznych możliwe jest nadanie tym tworzywom interesujących właściwości, takich jak: mniejsza przepuszczalność par i gazów, wyższa stabilność termiczna, czy ograniczona palność [8-13].

Stosunkowo nowym kierunkiem jest otrzymywanie układów barwnych poprzez modyfikację związków o różnych masach cząsteczkowych barwnikami organicznymi. Otrzymane w ten sposób substancje barwiące, łączą w sobie cechy związków wielkocząsteczkowych, między innymi niską tendencją do migracji z barwionych materiałów z szeroką gamą kolorów oferowaną przez barwniki organiczne [14-18]. Tego typu układy zastosowane w kompozytach

polimerowych, mogą wykazywać lepszą stabilność termiczną i chemiczną oraz polepszoną równomierność zabarwiania w porównaniu z wyjściowym barwnikiem. Barwnik organiczny może tworzyć trwałe wiązania z makrołańcuchem na dwa sposoby: poprzez oddziaływania fizyczne (1) oraz wiązania chemiczne. Układy barwnik/związek wielkocząsteczkowy otrzymane przez utworzenie wiązań chemicznych pomiędzy reagującymi substratami można uzyskać przez:

- reakcję pomiędzy reaktywnymi grupami barwnika i polimeru (2),
- polimeryzację barwników zawierających w swojej strukturze grupy zdolne do reakcji polimeryzacji (3) lub polikondensacji (4),
- reakcje barwników z modyfikowanym polimerem (5).

Do uzyskania barwników polimerowych używane są w głównej mierze związki azowe i antrachinonowe. Charakteryzują się one wysoką wydajnością barwienia, stąd są używane jako środki barwiące w kosmetykach, tekstyliach, tworzywach sztucznych, lekach oraz żywności. Niektóre spośród barwników antrachinonowych posiadają szerokie spektrum właściwości możliwych do zastosowania m. in. w medycynie, gdyż wykazują działanie przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz hipoaergiczne [19-20].



**Rys. 1.** Sposoby otrzymywania substancji barwnych typu barwnik/związek wielkocząsteczkowy [źródło: opracowanie własne].

## 2. Barwniki na bazie biopolimerów

Związki barwiące typu barwnik/związek wielkocząsteczkowy mogą być również uzyskiwane z polimerów. Ze względu na dużą ilość grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z barwnikiem stosowanie polisacharydów pochodzenia naturalnego stało się interesującym kierunkiem rozwoju barwników wielkocząsteczkowych [21]. Polisacharydy takie, jak: celuloza, chityna, skrobia, otrzymywane są głównie z naturalnych źródeł odnawialnych. Środki barwiące oparte na biopolimerach stanowią liczną podgrupę układów barwnik/związek wielkocząsteczkowy [22].

Modyfikacja polisacharydów może przebiegać z zastosowaniem barwnika pochodzenia naturalnego, a otrzymane związki naturalne mogą służyć jako środki barwiące między innymi w artykułach mających kontakt z żywnością [23]. Jednym ze sposobów otrzymywania wspomnianych środków barwiących jest modyfikacja chitozanu barwnikiem organicznym. Chitozan powstaje w wyniku częściowej, lub całkowitej deacetylacji chityny, co więcej jest szeroko dostępnym, nietoksycznym, odnawialnym polisacharydem.

Z tego powodu modyfikacje z jego użyciem stały się ważnym kierunkiem rozwoju barwników o budowie wielkocząsteczkowej stosowanych w medycynie oraz przemyśle odzieżowym [24].

Tang i wsp. [25] poddał chitozan reakcji hydrolizy, dzięki czemu grupa aminowa chitozanu zdolna była stworzyć trwałe wiązanie kowalencyjne z grupą winylosulfonową barwnika C.I. Reactive Blue 19. Badanie antybakteryjności wykazało, iż barwnik otrzymany przy użyciu chitozanu wykazał lepsze właściwości antybakteryjne w porównaniu do wyjściowego związku. Modyfikację chitozanu związkami barwnymi przeprowadził również Dongjun i wsp. [26]. Poddał on bromowaniu wybrane barwniki antrachinonowe, by umożliwić ich szczepienie na zmodyfikowanych łańcuchach chitozanu. Uzyskane w ten sposób barwniki zostały przebadane toksykologicznie, co potwierdziło możliwość ich stosowania, jako substancji barwiących do żywności. Wang i wsp. [27] również zastosował modyfikowany chitozan do reakcji z barwnikiem C.I. Acid Red 73. W tym przypadku, grupa aminowa chitozanu uległa reakcji z grupą sulfonową barwnika. Uzyskany w ten sposób polimeryczny wielkocząsteczkowy związek barwny został użyty do barwienia drewna. Charakteryzował się on również polepszoną rozpuszczalnością w wodzie oraz większą siłą krycia w porównaniu z wyjściowym barwnikiem. Oprócz polepszonych właściwości barwiących, użycie tego barwnika zwiększyło odporność tego materiału na szkodliwe działanie bakterii.

### 3. Barwniki na bazie polimerów syntetycznych

Drugą grupę barwników wielkocząsteczkowych stanowią substancje wytworzone przy użyciu polimerów syntetycznych. Jednym z przykładów jest wykorzystanie barwnika Disperse Red 11 do szczepienia na makrołańcuchach poliuretanu. Uzyskany środek barwiący doskonale rozpuszczał się w wodzie, oraz wykazywał właściwości fluorescencyjne. Barwnik Disperse Red 11/PU posłużył w badaniach Hu i wsp. [28] do barwienia włókien poliestrowych uzyskując przy tym wysoką wydajność krycia. Poprzez polikondensację barwnych monomerów barwnika antrachinonowego z dichlorkiem tereftaloilu możliwe było uzyskanie barwnika wielkocząsteczkowego [29]. Barwnik ten został wykorzystany do barwienia włókien PET, wykazując doskonałą kompatybilność z barwionym polimerem.

W swoich badaniach Habibu i wsp. [30] przeprowadził reakcję polikondensacji barwników monoazowych z formaldehydem. Powstałe barwniki, zostały użyte do barwienia włókien poliamidowych oraz poliestrowych. Włókna te charakteryzowały się większym nasyceniem i trwałością barwy, niż włókna zabarwione wyjściowymi barwnikami azowymi.

Środki barwiące otrzymane przez modyfikację wodorozcieńzalnego poliuretanu pochodną azobenzenu pozwoliły otrzymać układy zdolne do reagowania na zmiany pH i promieniowanie UV. Zabawione włókna bawełny wykazały zmianę koloru z żółtego na amarantowy przy zmniejszającej się wartości pH. Ponadto, barwnik ten był zdolny do szybkiej zamiany koloru z żółtego na pomarańczowy (w wyniku zmiany konformacji azobenzenu – *trans* i *cis*) pod wpływem działania promieniowania UV. Pochodne azobenzenu obecne w makrocząsteczce polimeru, mogą utrzymywać długi fotoaktywowany czas życia formy *cis*, ze względu na efekt ograniczający wspólny ruch sąsiednich jednostek ograniczając szybkość zmiany wynikającej z transformacji izomeru *cis* do formy *trans*. W ten sposób Maoa i wsp. [31] uzyskali w swoich badaniach klasę

podwójnie reagujących tkanin o zwiększonej wrażliwości na zmiany pH lub promieniowanie UV. Autorzy pomysłu proponowali zastosowanie ich do barwienia profesjonalnej odzieży mającej zastosowanie przy monitorowaniu czynników środowiskowych.

**Tabela 1.** Przykłady otrzymywania barwników wielkocząsteczkowych

Związek wielkocząsteczkowy	Związek nadający barwę	Cechy barwnika wielkocząsteczkowego	Źródło
	poходna antrachinonu	niska toksyczność, może być stosowany jako barwnik spożywczy	[26]
chitozan	C.I Reactive Blue 19	polepszenie rozpuszczalności, antyseptyczność	[25]
	C.I. Acid Red 73	zwiększona siła krycia, polepszona rozpuszczalność, antyseptyczność	[27]
	fenoloftaleina	termochrom, wskaźnik pH	[21]
polialliloamina	2,4-dinitrochlorobenzen	trwały barwnik tekstylny	[32]
poliuretan	Disperse Red 11	zwiększona siła krycia, antyseptyczność	[28]
poli(tereftalan etylenu)	poходna antrachinonu	polepszona dyspersja w polimerze	[29]
polioksymetylen	barwnik monoazowy	wysoka siła krycia	[30]
poli(alkohol winylowy)	barwnik perylenowy	fotoczuły materiał polimerowy - sensor	[33-34]

#### 4. Podsumowanie

Wielkocząsteczkowe środki barwiące możliwe są do pozyskania na wiele sposobów – od modyfikacji polimeru barwnikiem, aż do modyfikacji barwnego związku małowcząsteczkowego w celu uzyskania grup zdolnych do polimeryzacji. Opisane układy barwiące łączą właściwości związków wielkocząsteczkowych z małowcząsteczkowymi barwnikami, stanowiąc interesującą alternatywę dla substancji stosowanych obecnie do barwienia włókien, tworzyw sztucznych, żywności, czy wyrobów farmaceutycznych.

#### Literatura

- [1] Guerra E., Llompарт M., Garcia-Jares C.: *Analysis of dyes in cosmetics: challenges and recent developments*, *Cosmetics*, **5**, 2018, str. 47.
- [2] Benkhaya S., El Harfi S., El Harfi A.: *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*, *Applied Journal of Environmental Engineering - Science*, **3**, 2017, str. 311-320.
- [3] Shahida M., Wertzallaria J., Maurizio D., Mohd A., Khand I., Quye A.: *Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review*, *Analytica Chimica Acta*, **1083**, 2019, str. 58-87.
- [4] Dauda M., Haib A., Banat F., Wazira M., Habiba M., Mamdouh G., Al-Harthic A.: *A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal*, *Journal of Molecular Liquid*, **288**, 2019, str. 110989.
- [5] Nambela L., Haule L., Q. Mgani Q.: *A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants*, *Journal of Cleaner Production*, 119036, 2019.
- [6] Josea S., Joshy D., Narendranath S., Periyat P.: *Recent advances in infrared reflective inorganic pigments*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **194**, 2019, str. 7-27.
- [7] Maile F., Pfaff G., Reynders P.: *Effect pigments—past, present and future*, *Progress in Organic Coatings*, **54**, 2005, str. 150-163.
- [8] Carmo D., Oliveira M., Soares B.: *Effect of the dispersive method in the preparation of the polyurethane/hydrotalcite nanocomposites by in situ polymerization*, *Applied Clay Science*, **101**, 2014, str. 128-135.
- [9] Zhu T., Zhou C., Kabwe F., Chun Q., Li S., Zhanga J.: *Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites*, *Applied Clay Science*, **169**, 2019, str. 48-66.
- [10] Modhur M., Joykumar B., Bhata S.: *Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler*, *Solid State Ionics*, **181**, 21–22, 2010, str. 964-970.



- [11] Shin J., Park J., Kim H.: *Clay-polystyrene nanocomposite from pickering emulsion polymerization stabilized by vinylsilane-functionalized montmorillonite platelets*, Applied Clay Science, **182**, 2019, str. 105288.
- [12] Tian W., Li Z., Ge Z., Xu D., Zhang K.: *Self-assembly of vermiculite-polymer composite films with improved mechanical and gas barrier properties*, Applied Clay Science, **180**, 2019, str. 105198.
- [13] Tang Z., Lu D., Guo J., Su Z.: *Thermal stabilities of vermiculites/polystyrene (VMTs/PS) nanocomposites via in-situ bulk polymerization*, Materials Letters, **62**, 2008, str. 4223-4225.
- [14] Grygar T., Kuckova S., Hradil D., Hradilova J.: *Electrochemical analysis of natural solid organic dyes and pigments*, Journal of Solid State Electrochemistry, **7**, 2003, str. 706.
- [15] Sanaeia Z., Ramezanzadehb B., Shahrabia T.: *Anti-corrosion performance of an epoxy ester coating filled with a new generation of hybrid green organic/inorganic inhibitive pigment; electrochemical and surface characterizations*, Applied Surface Science, **454**, 2018, str. 1–15.
- [16] Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y.: *Organic/inorganic hybrid sensors: A review*, Sensors and Actuators B, **182**, 2013, str. 467–481.
- [17] Hunger K.: *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, 2003.
- [18] Polette-Niewold L., Manciu F., Torres B., Alvarado Jr M., Chianelli R.: *Organic/inorganic complex pigments: ancient colors Maya Blue*, Journal of Inorganic Biochemistry, **101**, 2007, str. 1958–1973.
- [19] Wang J., Zang S., Tang Bing B., Yang J.: *Application of polymeric dyes in textile fields*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Functional Molecules, 2005.
- [20] Fleischmann C., Lievenbrück M., Ritter H.: *Polymers and dyes: developments and applications*, Polymers, **7**, 2015, str. 717-746.
- [21] Chalitangkoon J., Monvisade P.: *Dual pH/thermal-dependent coloring polymeric dye through Mannich reaction of chitosan: Synthesis and characterization*, Carbohydrate Polymers, **223**, 2019, str. 1-8.
- [22] Rinaudo M.: *Chitin and chitosan: properties and applications*, Progress in Polymer Science, **31 (7)**, 2006, str. 603–632.
- [23] Dongjun L., Zhang M., Cui J., Lu J., Li W.: *Grafting of edible colorants onto O-carboxymethyl chitosan: preparation, characterization and anti-reduction property evaluation*, New Journal of Chemistry, **40**, 2016, str. 3363–3369.
- [24] Jain A., Gulbake A., Shilpi S., Hurkat P.: *A new horizon in modifications of chitosan: Syntheses and applications*, Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems, **30**, 2013, str. 91 – 181.
- [25] Tang R., Yu Z., Zhang Y., Qi C.: *Synthesis, characterization, and properties of antibacterial dye based on chitosan*, Cellulose, **23**, 2016, str. 1741–1749.

- [26] Dongjun L., Cui J., Wang Y., Zhu G., Zhang M., Lic X.: *Synthesis and color properties of novel polymeric dyes based on grafting of anthraquinone derivatives onto O-carboxymethyl chitosan*, RSC Advances, **7**, 2017, str. 33494–33501.
- [27] Wang X., Tang R., Zhang Y., Yu Z., Qi S.: *Preparation of a novel chitosan based biopolymer dye and application in wood dyeing*, Polymers, **8**, 2016, str. 338.
- [28] Hu X., Liu X., Liu M., Li G.: *A waterborne polyurethane-based polymeric dye with covalently linked disperse red 11*, Reactive and Functional Polymers, **132**, 2018, str. 1–8.
- [29] Meng Q., Huang D., Wei S., Chen L.: *Synthesis and application of polymeric dyes containing the anthraquinone structure*, Journal of Applied Polymer Science, **83**, 2002, str. 1252–1257.
- [30] Habibu S., Gumel S., Ibrahim M., Ladan M., Fagge I.: *Synthesis, characterization and application of some polymeric dyes derived from monoazo disperse dyes*, Journal of Applied Chemistry, **5**, 2013, str. 42-47.
- [31] Maoa H., Linc L., Maa Z., Wang C.: *Dual-responsive cellulose fabric based on reversible acidichromic andphotoisomeric polymeric dye containing pendant azobenzene*, Sensors and Actuators B, **266**, 2018, str. 195–203.
- [32] Tang B., Zhang S., Jinzong Y. L.: *Synthesis of a novel water-soluble crosslinking polymeric dye with good dyeing properties*, Dyes and Pigments, **68**, 2006, str. 69-71.
- [33] Donati F., Pucci A., Ruggeri G.: *Temperature and chemical environment effects on the aggregation extent of water soluble perylene dye into vinyl alcohol-containing polymers*, Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 2009, str. 6276–6282.
- [34] Tang T., Qu J., Muellen K., Webber S. E.: *Photophysics of water soluble perylene diimides in surfactant solutions*, Langmuir, **22**, 2006, str. 7610–7616.