

# شیمی تمبرهای پستی رنگینه‌ها، فسفرسانها، چسبها

جان ب. شرکی

بارۀ این مواد فراهم کرده‌اند. برای تمبر شناس، ترکیب دقیق رنگدانه یا رنگینه مرکب چاپ اهمیت دارد، زیرا این امر به مثابه «اثر انگشتی» است که هویت تمبر را مشخص می‌کند. و به این وسیله می‌توان تمبرهای تقلبی را کشف کرد. غالب رنگهای مورد استفاده در قرن نوزدهم دارای ماهیت معدنی بودند؛ از آن جمله اند، سرب نیترات ( $Pb(NO_3)_2$ )، آهن اکسید ( $Fe_2O_3$ ) قرمز یا سیاه، سرب اکسید ( $PbO$ ) سفید، فری فروسیانیت ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ ) آبی و کروم اکسید ( $Cr_2O_3$ ) سبز. این مواد، هنگامی که در یک روغن مناسب بدون حل شدن، مخلوط شوند و یک پاشیدگی یکنواخت ایجاد کنند، رنگدانه نامیده می‌شوند. مثال برجسته‌ای از یک رنگدانه قدیمی، لاجورد (با فرمول تقریبی  $CaNa_7Al_6Si_6O_{24}S_4SO_4$ ) است که در اصل از سنگ آبی رنگ «لاپس لازولی»<sup>۱</sup> به دست می‌آمد. در سال ۱۸۹۳ از این ماده برای تمبر چهار سنتی یادبود کلمبیا استفاده می‌شد. در این تمبر رنگهای دیگری که منشأ آنها نظیر ایندیگو و قرمز دانه گیاهی و حیوانی می‌باشند نیز به کار رفته بود. به‌طور کلی این مواد به عنوان رنگینه تلقی می‌شوند، زیرا در روغن یا مایع مرکب محلول‌اند. بالاخره، تعداد محدودی از رنگهای سنتزی از قطران زغال سنگ حاصل می‌شوند.

به این رنگینه‌ها یا رنگدانه‌ها قبل از اینکه بتوانند به عنوان مرکب در چاپ تمبرهای پستی مورد استفاده قرار گیرند، باید موادشیمیایی دیگری اضافه کنند. روغن «بزرک» یا روغن حاصل از پالایش مواد نفتی به عنوان حامل برای رنگ کننده‌ها مصرف می‌شوند. برای مات کردن رنگ مرکب، مواد شیمیایی بی اثر نظیر آلومینیم هیدروکسید یا کلسیم کربنات به عنوان پرکننده اضافه می‌کنند. یک عامل خشک کننده، حاوی عناصری مانند منگنز و کبالت می‌باشند، اغلب همراه با مواد دیگری نظیر رزینها، حلالها، مومها و نرم کننده‌ها به مرکب اضافه می‌کنند، تا به این ترتیب سیالیت مورد نظر و ویژگی خاص از لحاظ قابلیت سفت‌شوندگی را در آنها امکان‌پذیر سازند.

تمبرشناسی یا مطالعه تمبرهای پستی، می‌تواند مدخلی برای موضوعهای جالب و متنوع شیمی باشد، موضوعهایی که معمولاً در برنامه دوره کارشناسی شیمی نمی‌آید. از دیدگاه تاریخی، تمبرهای پستی نمایانگر کار بسیاری از شیمیدانها و کشفیات متنوع آنها در زمینه شیمی می‌باشد. انواع موادشیمیایی ساخته بشر مانند رنگینه‌ها، رنگدانه‌ها، فسفرسانها و چسبهای پلی وینیل به نحوی در تولید تمبرهای پستی راه یافته‌اند. رنگ انواع رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها را می‌توان از طریق فهم نظریه میدان لیگاند، انتقال بار، نظریه اوربیتال مولکولی و نظریه نوار توضیح داد. از خواص فلئوئورسانی و فسفرسانی بعضی ترکیبات، در کاغذ مرکبی که در تولید تمبر به کار می‌رود، استفاده شده است. تولید چسبهایی نظیر دکسترن و پنی وینیل الکل، اغلب شامل آبکافت اسیدی، اسپارش و استفاده از مواد محافظ و عوامل چاشنی گونه است. به‌طور خلاصه، بسیاری از نظریه‌های شیمیایی و فنی در تولید تمبرهای جدید در هم می‌آمیزند.

## رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها

تاریخ تمبرشناسی افزایش تدریجی در به کارگیری رنگ در مرکبهای مورد استفاده در تولید تمبرهای پستی را نشان می‌دهد. مصرف رنگهای خاکستری و متمایل به خاکستری در تمبرهای قدیمی با استفاده از کربن سیاه معمول بوده است. رنگهای قرمز و قهوه‌ای کم رنگ پابره‌گیری از رنگینه‌های طبیعی گیاهی، نظیر ایندیگو و رنگینه‌های حیوانی، نظیر قرمز دانه متداول شده است. امروزه رنگینه‌های سنتزی آلی و رنگدانه‌های متعددی وجود دارند که به تمبر، رنگهای ثابت‌تری می‌دهند.

رنگینه‌ها و رنگدانه‌هایی که در تولید تمبر مورد استفاده قرار می‌گیرند، مهمترین اجزای ساختار مرکبهای رنگین محسوب می‌شوند؛ ولی روغنها، پرکننده‌ها، رزینها و صمغهای موجود در مرکب نیز می‌توانند در ظاهر تمبر مؤثر باشند. به علت فقدان ثبت سوابق ویا به دلایل امنیتی، تاریخچه اندکی درباره رنگینه‌ها و رنگدانه‌های مورد استفاده در تمبرهای قدیمی در دسترس است. محققین با کمک طیف نورسنجی بازتابشی، اطلاعات بیشتری در

1. Lapis Lazuli

**منشا رنگ**

برای دانشجوی شیمی، تحقیق در منشأ رنگ این رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها در ایجاد اتمی و مولکولی بسیار آموزنده است. کورت تاسوا پاتزده علت را برای رنگ که شامل پنج طرح انرژی است، برشمرده است. سه موردی که در جدول ۲ ارائه شده است در فهم منشأ رنگ در رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها اهمیت دارند. در این جدول نمونه‌هایی از رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها که برای ایجاد رنگ در تمبرهای پستی در گذشته رایج بوده و یا اینکه در حال حاضر نیز به کار می‌روند، فهرست شده است.

در جدول ۱، انواع رنگها و رنگدانه‌هایی که در حال حاضر برای چاپ تمبرهای پستی توسط اداره پست ایالات متحده مورد استفاده قرار می‌گیرند، فهرست شده است. رنگینه‌های سنتزی آلی جاتشین بسیاری از مواد معدنی سمی (PbCrO<sub>4</sub>, CdS, HgS) شده‌اند. برای مثال رنگینه‌های آنیلین، برحسب اینکه چه مراحل و اعمال شیمیایی روی مولکول مادر انجام گرفته باشد، تقریباً ممکن است در هر رنگی ظاهر شوند.

جدول ۱. رنگینه‌ها و رنگدانه‌هایی که در حال حاضر برای چاپ تمبرهای پستی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جدول ۲. علل رنگ در رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها

**جهشهایی که به اثرات میدان لیگاند مربوط است**

- ترکیبات فلز واسطه و ناخالصیها
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, سبز کروم اکسید
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, سیاه آهن اکسید

**جهشهای بین اوربیتالهای مولکولی**

- ترکیبات آلی مزدوج
- زرد هنسا
- آبی مس فتالوسیانین

**رنگ‌کننده‌های الکترون‌دهنده — پذیرنده**

- نارنجی دی نیتروآنیلین (۲، ۶ — دی نیتروآنیلین)
- نارنجی دی آنیسیدین (۳، ۳' — دی متوکسی بنزیدین)

**رنگ‌کننده‌های انتقال بار**

- PbCrO<sub>4</sub>, زرد کروم
- CaNa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> آبی لاجوردی

**جهشهایی که به نوارهای انرژی مربوط است**

- نیم رسا ناها
- HgS قرمز دا نه
- CdS زرد کادمیم

**رنگدانه‌های زرد**

- الف) زرد دی آریلید، نوع AAA-، به آن دی کلروبنزیدین نیز می‌گویند
- ب) زرد G هنسا
- ج) زرد آهن اکسید

**رنگدانه‌های نارنجی**

- الف) نارنجی دی نیتروآنیلین
- ب) نارنجی دی آنیسیدین

**رنگدانه‌های قرمز**

- الف) قرمز Lack «C» — نمک کلسیم
- ب) Lithor Rubine — نمک کلسیم
- ج) قرمز 2B — نمکهای کلسیم و باریم

**رنگدانه‌های آبی**

- الف) آبی مس فتالوسیانین — RS و GS
- ب) آبی قلیایی — RS و GS نوع تری فنیل متان
- ج) آهن (آبی میلوری)

**رنگدانه‌های سبز**

- الف) سبز فتالوسیانین
- ب) سبز مالاشیت

**رنگدانه‌های بنفش**

- الف) بنفش متیل
- ب) بنفش کربازول

**رنگدانه‌های سیاه**

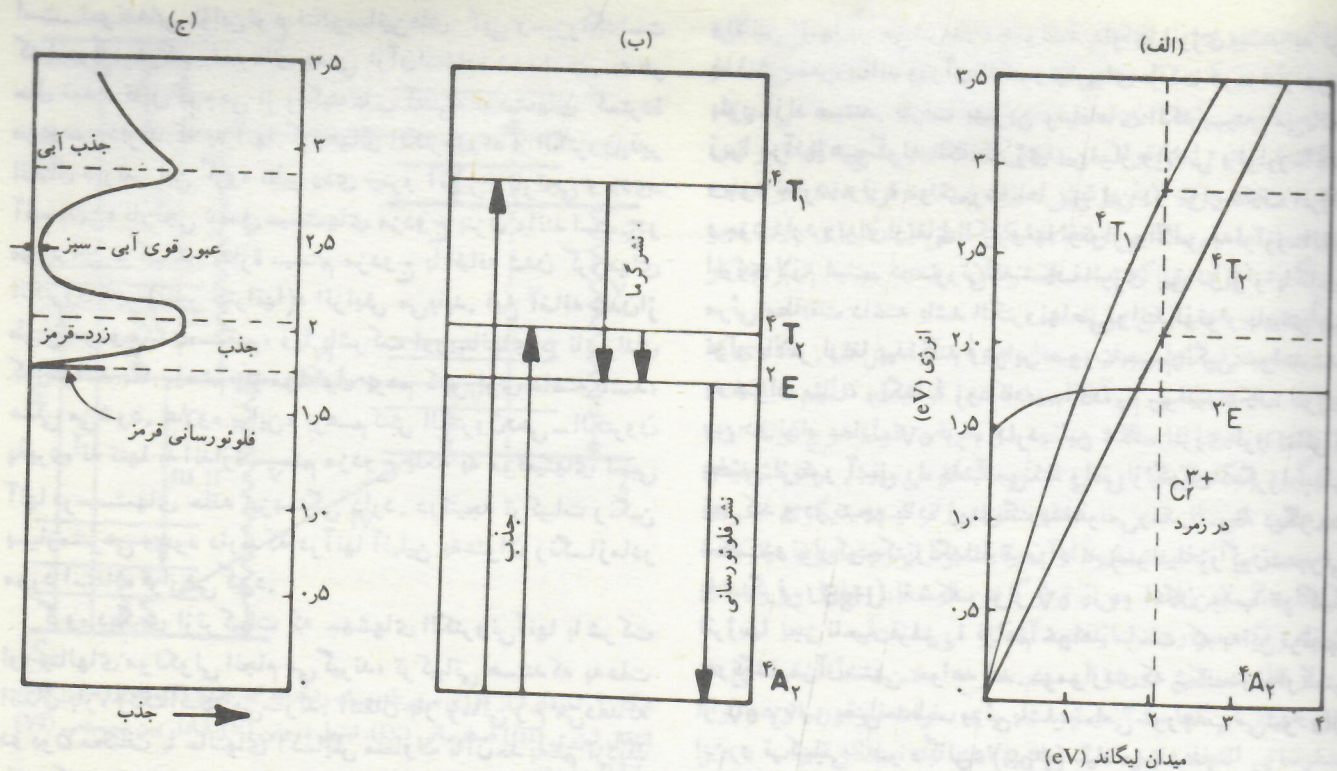
- الف) دوده — سیاههای روغن و کوره‌ای
- ب) سیاه آهن اکسید

**رنگدانه‌های سفید**

- الف) تیتانیم اکسید — مات
- ب) کلسیم کربنات — شفاف
- ج) باریت (باریم سولفات) — شفاف

این جهشها اختیاری می‌باشند و در واقع برخی در حال حاضر نظریه میدان لیگاند و نوارهای انرژی را حالت‌های خاصی از نظریه اوربیتال مولکولی در نظر می‌گیرند. در حال به نظر می‌رسد بیش از یک ویژگی ساختاری قابلیت ایجاد رنگهایی را دارند که توسط این ترکیبات به نمایش گذارده می‌شوند. به عنوان مثال گرچه اغلب فلزات واسطه ترکیبات رنگین می‌دهند، برخی از عناصر غیر واسطه نظیر سرب و آنتیموان نیز چنین نقشهایی دارند. یک چیز روشن به نظر می‌رسد و آن اینکه اجسام از خود رنگ بروز می‌دهند زیرا

1. Kurt Nassau



شکل ۱. الف) نمودار جمله‌های طیفی Cr(III) در میدان لیگاند هشت وجهی واپیچیده، (ب) ترازهای انرژی و جهشهای الکترونی در زمرد، (ج) نتایج طیف جذبی و فلورسانسی زمرد. رنگ سبز رنگدانه Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به جهشهای مشابهی است.

سنگ زمرد و Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با رنگ سبزی که مشخصه آن است، جلوه می‌کند. به این ترتیب، میدان انرژی که توسط لیگاند ایجاد می‌شود، همترازی ترازهای فرعی d کروم و همچنین سایر یونهای فلز واسطه را درهم می‌ریزد و در نتیجه آن، ترازهایی با انرژیهای متفاوت حاصل می‌شود. جهشهای الکترونی بین این ترازها و دیگر ترازهای انرژی مجاور به رنگهای زیبای ترکیبات فلز واسطه می‌انجامد.

به طوری که در بالا دیده شد یک ترکیب برای اینکه رنگین باشد، باید برخی از تابش الکترومغناطیس در ناحیه مرئی طیف را جذب کند. در مورد مولکولهای آلی بیرنگ، اختلاف انرژی بین اوربیتالهای مولکولی در حدی است که برای ارتقای الکترونها به اوربیتالهای بانرژی بالاتر فونون فرابنفش با انرژی بیشتر لازم است. چنین الزامی در مورد ترکیبات سیر شده و ترکیبات سیر نشده‌ای که حاوی فقط تعداد اندکی پیوند دوگانه است، ملاحظه می‌شود. به هر حال دیده شده هر اندازه که بر میزان مزدوج شدن ترکیب افزوده می‌شود، تفاوت انرژی بین ترازها کاهش می‌یابد، در نتیجه برای اینکه جذب انجام گیرد، انرژی کمتری لازم خواهد شد. این اثر به جابه‌جایی به سوی قرمز معروف است. در مورد بسپارهای غیر حلقوی مزدوج،  $\text{CH}_2(\text{---CH=CH---})_n\text{CH}_3$  در صورتی که  $n$  حداقل ۸ باشد، در ناحیه مرئی جذب خواهد داشت و لذا از خود رنگ ظاهر می‌سازد. بنابراین، از آنجایی که برای ترکیب ۲، ۴، ۶، ۸- دکاترا آن جذب در پایانه بنفش طیف رخ می‌دهد لذا با رنگ زرد ظاهر می‌شود. دومین گروه از ترکیبات آلی مزدوج که رنگین هستند، ترکیبات حلقوی نابنزن مانند (Nonbenzenoid)

آنها طول موجهای مشخصی از نور سفید را جذب می‌کنند و دیگر طول موجها را از خود عبور می‌دهند. در واقع جذب به ناحیه مرئی محدود نمی‌شود.

بحث عمیقتر جهشهای الکترونی در رابطه با رنگینه‌ها و رنگدانه‌هایی که در تولید تمبرهای پستی مصرف می‌شوند فراتر از دیدگاه این مقاله است. به‌رحال مثالی از هر یک از جهشها در جدول ۲ مجسم شده است.

کروم اکسید سبز، یا کرومیک اکسید (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) را نقاشان حدوداً از سال ۱۸۶۰ به عنوان رنگ مصرف می‌کردند. این ماده یکی از رنگدانه‌هایی است که به علت جهشهای میدان بلور از خود رنگ آشکار می‌سازد. در این ترکیب کروم در حالت اکسایش ۳+ است و به این ترتیب سه الکترون جفت نشده در پنج اوربیتال ۳d این یون باقی می‌ماند. در یون مجزای Cr(III) این پنج اوربیتال همترانند؛ ولی در Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> یون کروم در محیط هشت وجهی واپیچیده شش اتم اکسیژن قرار دارد. قدرت میدان لیگاند، ترازهای انرژی یون کروم را تغییر می‌دهد. نمودار ترازهای انرژی Cr(III) در میدان لیگاند هشت وجهی واپیچیده و جهشهای الکترونی مربوط در شکل ۱ به نمایش گذارده شده است. اگرچه این شکل، یون کروم را به عنوان ناخالصی در زمرد که یک بریلیم آلومینیم سیلیکات است، مجسم می‌کند، ولی محیط کروم در زمرد دقیقاً مشابه Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است. در اینجا دو جهش اهمیت دارند: جهش  $4A_1 \rightarrow 4T_1$  با انرژی حدود ۲۸ eV در ناحیه بنفش، و جهش  $4A_1 \rightarrow 4T_2$  با انرژی ۲۰ eV در ناحیه زرد-قرمز گسترده طیف مرئی رخ می‌دهد. حاصل آن عبارت است از عبور قوی آبی-سبز در حدود ۲۴ eV که در نتیجه آن

است. نمونه‌هایی از این نوع فتالوسیانین‌های آبی و سبزرنگ است که اخیراً در مرکب تمبرهای پستی از آن استفاده شده است. به هر حال تعداد قابل توجهی از رنگینه‌های آلی، سیستمهای گسترده مزدوجی دارند که به آنها گروههای الکترون ده و الکترون پذیر اتصال دارند. این گروه نظیر «دی نیترو آنیلین» نارنجی و «دی-آنسیلین» نارنجی شامل سیستمهای مزدوج بنزن مانند است. در مورد این ترکیبات اندازه سیستم مزدوج با اضافه شدن گروههای الکترون پذیر (نظیر نیترا‌تها)، افزایش می‌یابد. این اضافه شدن از طریق مزدوج شدن مستقیم، و یا با شرکت اوربیتالهای p ناپیوندی که بتوانند با سیستم  $Pz$  مولکول برهم کنش قوی داشته باشند، عملی می‌شود. علاوه بر این، برهم کنش الکترون دهی-الکترون پذیری نه تنها به اندازه سیستم مزدوج بلکه به موقعیتهای نسبی آنها در سیستمهای حلقه نیز بستگی دارد. در نتیجه ترکیبات رنگین بسیار متنوعی وجود دارند که در آنها آنیلین به عنوان رنگساز مادر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

گروه دیگری از ترکیبات که جهشهای الکترونی آنها با شرکت اوربیتالهای مولکولی انجام می‌گیرند، ترکیباتی هستند که به علت انتقال بار، رنگ آشکار می‌سازند. انتقال بار زمانی رخ می‌دهد که دو یون مختلف با حالت‌های اکسایش متفاوت تا آن حد بهم نزدیک باشند که همپوشانی اوربیتالهایشان را امکان پذیر سازند. جذب در ناحیه مرئی موجب می‌شود که الکترون از یونی که عدد اکسایش پایبندی دارد به سمت یون دیگری که در حالت اکسایش بالاتر قرار دارد، ارتقا یابد. به عنوان مثال، در کروم زرد  $(PbCrO_4)$ ،  $Cr(VI)$  جاذبه قوی برای الکترون‌ها دارد و اگر الکترون از اکسیژن به سوی کروم برود، پایدارتر خواهد شد. این نمونه مثالی از «انتقال بار» «لیگاند-به-فلز» است و لازم است این انتقال جذب نور در ناحیه «آبی» است، از این رو به رنگ زرد سرب کرومات منجر می‌شود. رنگدانه لاجورد که مورد مصرف آن قبلاً ارائه شده است نیز از طریق انتقال بار، رنگ تولید می‌کند. جهشهای بین اوربیتالهای مولکولی یون  $Sr^{2-}$  موجب پدید آمدن نوار جذب قوی در  $2.1 \text{ eV}$  در ناحیه زرد می‌شود و به این ترتیب به رنگ آبی این رنگدانه می‌انجامد. نمونه اخیر مثالی از انتقال بار آنیون-آنیون است. امکان زیادی وجود دارد که همین مکانیسم انتقال بار، در رنگ کننده‌های الکترون پذیرنده-الکترون دهنده نیز جاری باشد.

نوع سومی از جهشهای الکترونی که در رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها نقش دارند، در ترکیباتی مشاهده می‌شوند که نوارهای انرژی دارند. رنگدانه‌هایی نظیر شنگرف (HgS) و کادمیم زرد (CdS) به نظر می‌رسد هیچ یک از ویژگیهای ساختاری رنگینه‌ها و رنگدانه‌هایی که تاکنون به آنها اشاره شد، نداشته باشند. بدین جهت منشأ رنگ آنها را باید به شرکت نوع دیگری از جهش الکترونی نسبت داد. خواص این نیم رساناها را می‌توان از طریق بحث «نظریه نوار» درک کرد. به نظر می‌رسد که در بلور دو مجموعه ترازهای انرژی وجود دارند و این مجموعه‌ها از ترکیب اوربیتالهای «والانس» کلیه اتمها حاصل می‌شوند. این دو مجموعه ترازهای انرژی کاملاً شبیه به اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی می‌باشند که تنها از ترکیب اوربیتالهای دواتم به دست می‌آیند. مجموعه ترازها با انرژی کمتر را نوار والانس می‌نامند و توسط الکترونهای

والانس اتمها پر می‌شوند. مجموعه دارای انرژی بیشتر به نوار رسانشی معروف اند و در آن الکترون‌ها برای حرکت در سراسر درون بلور آزاد هستند. فلزات بهترین رساناهای الکتریسیته می‌باشند زیرا در آنها هیچ گونه شکاف انرژی بین نوار والانس و نوار رسانشی وجود ندارد. ولی، در نیم رساناها بین این دو نوار شکاف انرژی وجود دارد و برای ارتقای الکترون‌ها از نوار والانس به نوار رسانشی انرژی لازم است. در صورتی که شکاف انرژی بین دو نوار با ناحیه مرئی مطابقت داشته باشد الکترون‌ها می‌توانند از نوار پایبندی به نوار بالاتر ارتقا پیدا کنند و در این صورت جسم رنگین خواهد شد. به عنوان مثال، رنگدانه زرد کادمیم، کادمیم سولفید شکاف انرژی بین دو نوار معادل  $2.6 \text{ eV}$  دارد. این شکاف انرژی نور بنفش و بخشی از نور آبی را جذب می‌کند و لسی رنگهای دیگر را جذب نمی‌کند و در نتیجه ماده زرد رنگ به نظر می‌رسد. نمونه دیگر با شکاف دو نوار کوچکتر رنگدانه قرمز دانه (سولفید زرگون شنجرفی یا شنگرفی، HgS) با شکاف نوار  $2.0 \text{ eV}$ ، امکان جذب در کلیه انرژیها بجز ناحیه قرمز را فراهم خواهد ساخت که به این ترتیب به رنگ قرمز آن منتهی خواهد شد. در مواردی که شکاف دو نوار کمتر از  $1.77 \text{ eV}$  یعنی حد طیف مرئی باشد، تمامی نور جذب می‌شود و از این رو ترکیباتی نظیر «گالن» (PbS) سیاه می‌باشند.

#### لومینسانس\*

خواص لومینسان برخی از کساغذها و مرکبها برای دو مورد کاربردی مهم در رابطه با تمبرشناسی مورد استفاده قرار گرفته است. اولین مورد کاربردی، مصرف فسفرسانها در سطوح تمبرها می‌باشد که با کمک آن ماشینهای «ابطال کننده» می‌توانند محل تمبرهای الصاق شده را کشف و آنها را باطل کنند. فسفرسانها موادی هستند که اگر در معرض تابش فرابنفش قرار گیرند، نور مرئی از خود ساطع می‌کنند. کار برد دیگر مواد فسفرسان در تمبرشناسی، کشف تمبرهای تقلبی است.

مشکل بزرگی که خدمات پست با آن مواجه است جا به جایی تعداد قابل توجهی نامه‌های پستی است که باید همه روزه انجام گیرد. هر یک از نامه‌ها باید کنترل شود تا اطمینان حاصل کنند که به آن تمبر الصاق شده است و در ضمن یک یک آنها باطل و در مسیر خاص خودشان قرار گیرند. اداره پست در دهه ۱۹۶۰ استفاده از ماشینهای ابطال کننده را که قادر است نامه‌ها را با سرعتی تا ۳۵۰۰۰ مورد در ساعت جور و باطل نماید، آغاز کرد.

این شیوه از تمبری بهره می‌گیرد که روی آن با ماده فسفرسان چاپ شده و تقریباً نامرئی می‌باشد و اگر از طریق قرار گرفتن در معرض تابش فرابنفش با طول موج کوتاه، در یک لحظه کوتاه

\* مواد معینی وجود دارند که اگر در معرض تابشهای با طول موج کوتاه قرار گیرند، تابش با طول موج بلندتر را که معمولاً در ناحیه مرئی واقع اند، نشر خواهند کرد. این پدیده القانشر نور را لومینسانس می‌نامند. فلورسانس و فسفرسانس اشاره به دو پدیده متفاوت است. فلورسانس یک اثر آفرورزشی است که با قرار گرفتن اجسام به خصوص، در معرض نور فرابنفش حاصل می‌شوند، و در آن خاصیت آفرورزشی به استمرار فرود نور UV محدود می‌شود و پس از قطع آن خاتمه می‌یابد. فسفرسانس شبیه به فلورسانس است، با این تفاوت که ویژگی آفرورزش نه فقط با قرار گرفتن در معرض تابش UV مشاهده می‌شود، بلکه پس از قطع آن نیز ادامه می‌یابد.



نمونه	انواع چسب
سرسپهای که از پوست، استخوان و ماهی و دیگر پروتئینها ساخته می شوند	پروتئین یا مشتقات پروتئین
دکسترینها، صمغ عربی، صمغ کتیرا مواد بسیار شده مانند پلی وینیل استات و پلی وینیل الکل	نشاسته، سلولوزومشتقات آنها رزینهای سنتزی گرمانرم
فنول آلدهیدها، اوره آلدهیدها، رزینهای پلی اورتان	رزینهای سنتزی گرما سخت
مساوی که از آسفالت به دست می آیند، لاک شفاف	رزینهای طبیعی و قیرها
لاکس لاستیک، نوع طبیعی و سنتزی سدیم سیلیکات، گچ پاریس، سیمان	لاستیکهای طبیعی و سنتزی چسبهای معدنی

مورد بررسی قرار گرفته اند.

صمغ عربی نتیجه تراوش مستقیم درخت اقاقیاست که در مناطق مختلف حاره یافت می شود. ترکیب آن مخلوط پیچیده ای از نمکهای  $Ca$ ،  $Mg$  و  $K$  اسید عربی، یک پلی ساکارید شاخه دار که حاوی گالاکتوز، راموز، گلوکوز و نیک اسید و بنیانهای عربینوز می باشد. برای این صمغ وزن مولکولی در حدود ۲۶۰۰۰ تا ۱۱۶۰۰۰۰ گزارش شده است. کاربردهای دیگر آن به عنوان پایدار کننده و سفت کننده در مواد غذایی و کاربردهای اصلی غیر مواد غذایی آن در فرمولبندی مرکبها و چسبها می باشد. صمغ عربی به مقدار زیادی در آب محلول و نسبتاً اسیدی است.

دکسترین را صمغ انگلیسی نیز می گویند که جسمی صمغی شکل محلول در آب و مخلوطی از پلی ساکاریدهای با وزن مولکولی کم است. از آبکافت اسیدی نشاسته دانه ذرت خوراکی و متعاقب آن اسپارش اجزای آبکافت شده به دست می آید. علاوه بر خواص چسبندگی، از آن به عنوان عامل سفت کننده در مرکبهای چاپ و در مواد غذایی استفاده می شود.

دکسترین مورد استفاده در پشت تمبرهای پستی بر اثر گذشت زمان تمایل به فاسد شدن دارند. این مطلب را (SEM)\* که حاصل آن در شکل ۳ ارائه شده به وضوح نشان می دهد. در این تمبر مربوط به سال ۱۹۷۵ لایه دکسترین را می توان مشاهده کرد و از لایه زیرین سلولوز کاغذ قابل تشخیص است. ترکهای روی لایه دکسترین به چشم انسان نامرئی است، ولی در SEM به صورت شکافهای عمیقی ظاهر می شود. با گذشت زمان شکاف عمیقتر شده و سبب آسیب رسیدن به کاغذ می گردد (برای تمبرشناس، آنچه که در پشت تمبر است تقریباً به اندازه تصویری که روی تمبر است،

به یکسان شدن برچسب زنی از سال ۱۹۸۰ منجر شد. در حال حاضر کلیه تمبرها را با ترکیباتی که فسفرسان سبز رنگ دارند، برچسب می زنند. علاوه بر آن برای تشخیص ترکیبات برچسب زنی از کاغذها و مرکبهایی که تحت تابش با طول موج بلند فرابنفش فلئورسان می کنند، تمهاترکیباتی را در برچسب زنی به کار می برند که به تابش با طول موج کوتاه فرابنفش عکس العمل نشان می دهند. ماهیت و غلظت فسفرسانهایی که در حال حاضر توسط اداره پست مورد استفاده قرار می گیرند، معلوم نیست. دلیل این امر ایجاد نوعی مانع برای هرگونه جعل و تقلب با توجه به در دسترس بودن ماشینهای روگیر (کپی) رنگی پیچیده می باشد.

دومین کاربرد تمبرشناسی مواد شیمیایی لومینسان در تشخیص موارد جعل و تقلب است. از آنجایی که تابش فرابنفش تفاوتهای زیاد بین مواد را که معمولاً توسط نور مرئی دیده نمی شود، آشکار می سازد؛ اغلب از آن برای تشخیص موارد مرمت، دستکاری و جعل استفاده می کنند. موادی که برای مرمت تمبرها مصرف می شود ممکن است خواص فلئورسانتی متفاوتی از نسخه های اصیل تمبر داشته باشند و به همین دلیل استفاده از چنین تابشی برای تشخیص موارد مرمت، دستکاری و جعل می تواند کارساز باشد. برای مثال، برطرف کردن هرگونه آثار که برای ابطال تمبر مورد استفاده قرار گرفته، حذف رنگ، آثار پاک کنها، اثرات باقیمانده ناشی از پاک شدن، تغییر صمغهای پشت تمبر و بالاخره دوباره منگنه کردن، تماماً آثار فلئورسانتی از خود باقی می گذارند. طول موجهای بلندتر فرابنفش برای تشخیص و بررسی خواص فلئورسانتی کاغذ مفیدتر است.

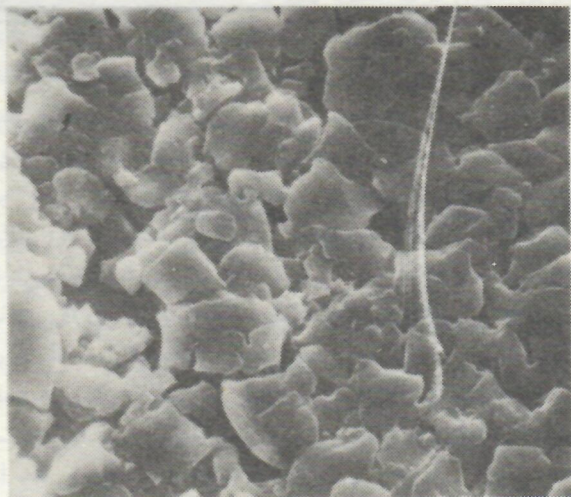
### چسبها

چسبها مواد یا ترکیباتی هستند که چسبیدن دوسطح را به یکدیگر میسر می سازند. چسبها را به طور کلی می توان به معدنی و آلی طبقه بندی کرد. چسبهای آلی ممکن است منشأ حیوانی، گیاهی یا سنتزی داشته باشند.

ولی تقسیم بندی چسبها بر اساس ماهیت شیمیایی آنها به نحوی که در جدول ۳ نشان داده شده است، آموزنده تر می باشد. سه نوع از این چسبها: صمغ عربی، دکسترین و پلی وینیل الکل (PVA) در تمبرهای پستی راه یافته است. این مواد چسبهایی هستند که قابلیت مجدد مرطوب شدن با آب را دارند و اگر روی پاکت قرار گیرند، برای رطوبت مجدداً فعال می شوند. صمغهایی که در گذشته استفاده می شدند، نظیر صمغ عربی و مشتقات نشاسته سیب زمینی به صورت خام مورد استفاده قرار می گرفتند. آنها بر اثر ترک خوردن، پوسته شدن و تغییر رنگ آن به زردی، فاسد شده و از بین می رفتند. در حال حاضر بسیاری از تمبرهای مربوط به قرن نوزدهم در حال فاسد شدن هستند. انتظار می رود چسبهای جدید عمر طولانیتری داشته باشند. صمغ خشک یا صمغ پلی وینیل الکل جایگزین جدید سریشم طبیعی محسوب می شود که از دکستروز یا صمغ عربی نوع قدیمی ساخته می شوند. ساخت و توسعه این نوع چسبها از آن جهت انجام گرفته که صمغ دکسترین تمایل به جذب رطوبت دارد و بدین ترتیب بر اثر آن، قبل از مصرف حالت چسبندگی پیدا می کند. از این جایگزین جدید اولین بار در سال ۱۹۷۱ استفاده شد. در بندهای زیر هر یک از این سه نوع چسب به طور مختصر

1. Arbinose

SEM مخفف Scanning Electron Photomicrograph است.



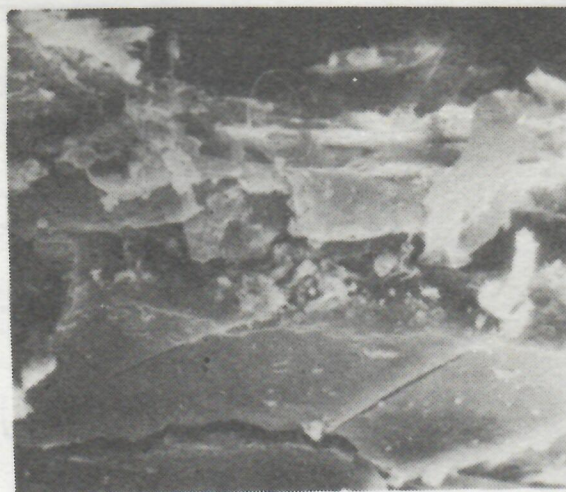
شکل ۴. فوتومیکروگراف میکروسکوپ الکترونی (با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر)، چسب پلی وینیل الکل موجود در پشت تمبر پستی را نشان می‌دهد. این صمغ تیره رنگ خصوصیت‌های کاملاً متفاوتی را در مقایسه با لایه‌د کسترین براق که در شکل ۳ نمایش داده شده، نشان می‌دهد.

پلی وینیل الکل را ضمن ساختن، روی کاغذ مورد استفاده قرار می‌دهند. این صمغ به‌طور فعال در کاغذ رسوخ می‌کند و همان‌طور که به‌وضوح فوتومیکروگراف الکترونی در شکل ۴ نشان می‌دهد، نسوج یا دانه‌هایی را می‌جسم می‌سازد. ظاهر آن در SEM به‌طور وضوح از ظاهر د کسترین قابل تشخیص است.

فرمولبندی به‌کار رفته برای چسب تمبرهای پستی در جریان، بنا به خواص مورد نظر چسب، می‌تواند متنوع باشد. برای مثال از آمیزه پلی وینیل الکل و پلی وینیل استات و همین‌طور آمیزه د کسترین و پلی وینیل استات نیز استفاده شده است. قبل از اینکه چسب را روی کاغذ مصرف کنند به آن تعداد دیگری از افزودنی‌های اصلاح کننده برای تأمین خواص ویژه مورد نظر اضافه می‌کنند. مواد اصلاح کننده به منظور افزایش انعطاف پذیری، بهبود کیفیت پخش چسب، سهولت مرطوب شدن مجدد، افزایش چسبندگی و افزایش مقاومت در مقابل گرما، سرما، رطوبت و بالاخره خشکی اضافه می‌شود. از بین آنها می‌توان از گلیسرین، شیره ذرت، گلیکولها، اوره، سدیم سیلیکات و مومهای امولسیون شده نام برد. محافظه‌هایی مانند سدیم بنزوات، نمکهای آمونیوم نوع چهارم و مشتقات فنول را نیز ممکن است به این مجموعه اضافه کرد. بالاخره عاملهای معطر کننده یا طعم دهنده مانند اسانسهای انگور، لیمو و بادام نیز معمولاً اضافه می‌کنند. به نظر می‌رسد دریایی از شیمی در استفاده از چسب تمبرهای پستی وجود داشته باشد. به‌طور کلی دانش چسبها مبحثی مهم و با سرعت در حال توسعه است و به حق سزاوار منظور کردن آن در برنامه دوره کارشناسی است.

#### ترجمه داور بقاعی

• Chemistry of Postage Stamps: Dyes, Phosphors, Adhesives  
John B. Sharkey  
Journal of Chemical Education. March 1987



شکل ۳. فوتومیکروگراف میکروسکوپ الکترونی (با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر)، چسب د کسترین موجود در پشت تمبر پستی را نشان می‌دهد. تصویر لایه ترک خورده چسب و لایه‌های زیرین سلولوز کاغذ تمبر را نشان می‌دهد.

اهمیت دارد). فاسد شدن صمغ، یا هر نوع بی‌نظمی در تمبر ارزش آن را پایین می‌آورد. بنابراین از نو چسب زدن به پشت تمبرها اقدام متداولی است و از این نظر نباید تعجب کرد. تشخیص تمبرهایی که مجدداً چسب دار شده‌اند از تمبر اصلی کار آسانی نیست.

PVA با فرمولبندی  $(-CH_2CHOH-)_n$  رزینی بیرنگ و محلول در آب است. عمدتاً به‌عنوان چسب و همچنین به‌عنوان آهار در کارخانه‌های تولیدی منسوجات، کاغذ و پلاستیک مصرف می‌شود. از آنجایی که رطوبت را جذب نمی‌کند، برای مصرف در مناطق حاره ایده‌آل است. برای مصارفی نظیر آلبومهای تمبر نیز مناسب است چرا که ممکن است برای هفته‌ها قبل از اینکه به فروش رسند، در انبار نگهداری شوند. شیوه تهیه آن برای دانشجویان شیمی آلی باید جالب باشد. پلی وینیل الکل را از بسپارش «وینیل الکل» نمی‌توان ساخت زیرا چنین ترکیبی وجود ندارد. سنتز آن به‌طور مختصر در زیر تشریح شده است.

**مرحله یکم:** استیلن در حضور  $HgSO_4$  به‌عنوان کاتالیزور با استیک اسید واکنش داده و وینیل استات تشکیل می‌دهد. این تکپار مایع اشتعال پذیر، نسبتاً سمی با بوی تند و مسمم کننده است.

**مرحله دوم:** سپس وینیل استات را با عمل بسپارش به پلی وینیل استات تبدیل می‌کنند، بسپاری که خنثی، بی‌طعم، بی‌بو و غیر سمی است.

**مرحله سوم:** بالاخره پلی وینیل استات در حضور اسید با متانول واکنش داده و متیل استات و پلی وینیل الکل می‌دهد. مخلوط واکنش را باید در دمای ۵۷ تا ۵۹ °C نگاه داشت تا جزء با نقطه جوش کمتر یعنی متیل استات، تقطیر و واکنش تا تکمیل شدن پیش رود. این واکنش که با کمک اسید به‌عنوان کاتالیزور انجام می‌گیرد، تبادل استری نامیده می‌شود، که بسیار پیچیده و تا شش مرحله را شامل می‌گردد.