



سنتز و بررسی خواص رنگرزی یک ماده رنگزای اسیدی آبی مشتق از نفتالیمید بر روی الیاف پلی آمید

بهروز قربانزاده^۱، کمال الدین قرنجیگ^{۲*}، شهره روحانی^۳، علیرضا خسروی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق سنتز یک ماده رنگزای اسیدی از طریق دی آزنوتاسیون ۴-آمینو-۹-متوکسی پروپیل نفتالیمید به روش نیتروزیل سولفوریک اسید و جفت شدن نمک دی آزنونیوم حاصله با جی اسید گزارش شده است. ماده رنگزای سنتز شده خالص شده و به روش‌های دستگاهی از قبیل $FTIR$ ، $UV-VIS$ و شناسایی گردید. این ماده برای رنگرزی الیاف پلی آمیدی به کار برده شده و خواص رنگرزی آن از قبیل قابلیت رنگرزی، خواص ثباتی و ویژگی‌های رنگی مورد ارزیابی قرار گرفته است. ماده رنگزای سنتز شده نشان داده است که قابلیت رنگرزی خوبی بر روی الیاف پلی آمید دارد و آن را به رنگ قرمز مایل به آبی رنگرزی می‌کند. ضمناً کالاهای رنگرزی شده نشان دادند که ماده رنگزای سنتز شده دارای خواص ثباتی نسبتاً قابل قبولی بر روی الیاف پلی آمیدی است. واژه‌های کلیدی: ماده رنگزای اسیدی، آزو، پلی آمید، جی - اسید، رنگرزی.

Synthesis and Dyeing Properties of an Acid Blue Dye Derived from Naphthalimide on Polyamide Fibers

B. Ghorbanzadeh¹, K. Gharanjig^{*1,2}, S. Rouhani^{1,2}, A. Khosravi³

¹ Department of organic colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box 16765-654, Tehran, Iran

² Center of Excellence for Color Science and Technology, P.O.Box 16765-654, Tehran, Iran

³ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of technology, P.O. Box. 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 16-04-2012

Accepted: 12-08-2012

Available online: 08-02-2013

Abstract

In this manuscript, synthesis of an acid dye by diazotization of 4-amino-9-methoxypropyl naphthalimide with nitrosyl sulfuric acid and coupling with J-acid has been reported. The synthesized dye was purified and characterized by use of DSC, $^1H NMR$, FTIR and Uv-vis techniques. The synthesized dye was applied on polyamide fibers and its dyeing properties such as build up, fastness properties and color characteristics were investigated. The measured spectrophotometric attributes of dyed fibers showed that the synthesized dyestuff has a good build up and creates bluish red on polyamide fibers. In addition, assessment of fastness properties of dyed fibers showed that the synthesized dyestuff has relatively acceptable results on polyamide fibres. J. Color Sci. Tech. 6(2013), 369-376 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Acid dye, Azo dye, Polyamide, J-Acid, Dyeing.

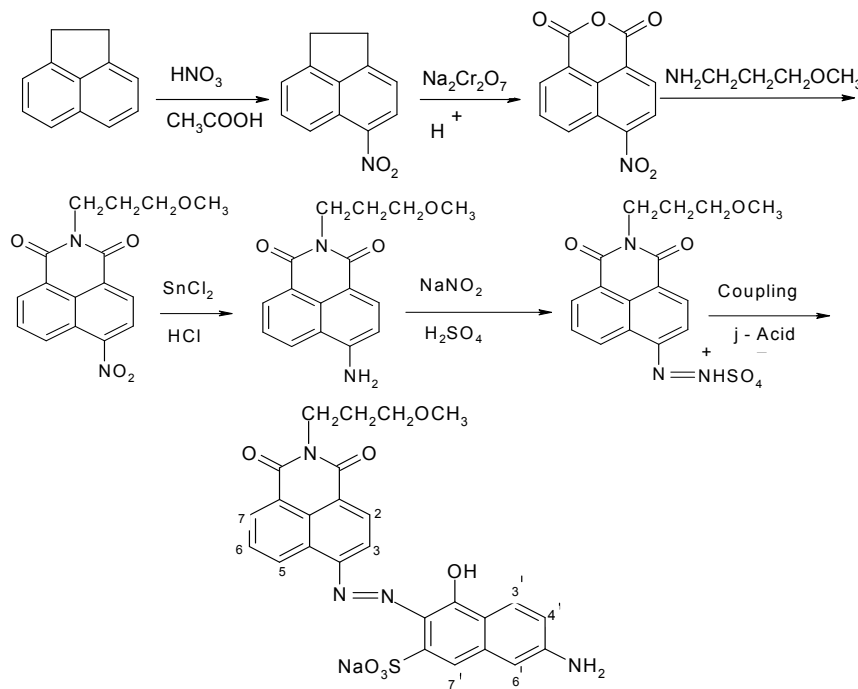
۱- مقدمه

آمینو و آلکیل آمینو وجود داشته باشد. از دیگر مزایای مواد رنگزای آزو نفتالیمید بالا بودن نقطه ذوب آنها است که به دلیل تجمع درون مولکولی بالای آنها است. مواد رنگزای آزو نفتالیمید دارای ثبات حرارتی و تصعیدی بالایی بر روی الیاف پلی‌استر هستند و دمای تصعید اولیه آنها زیاد است [۵].

در اکثر مواد رنگزای آزو نفتالیمید سنتز شده آمینونفتالیمیدها به عنوان اجزاء دی آزوتی شده به کار برده شده‌اند، اما محققین یکسری مشتقات ۴-هیدروکسی-۹-استخلاف یافته نفتالیمید را به عنوان اجزاء جفت‌شونده در تهیه مواد رنگزای نفتالیمید مورد استفاده قرار دادند. آنها از طریق دی آزوتی کردن مشتقات آنیلین و جفت‌کردن نمک‌های دی‌آزونیوم حاصله با ۴-هیدروکسی نفتالیمیدها به ترکیبات جدیدی از مواد رنگزای نفتالیمید دست یافتند. مواد رنگزای سنتز شده قدرت رنگی زیادی داشتند و فام‌های خیلی درخشانی ایجاد کردند [۶]. تاکنون بیشتر اجزاء دی آزو و جفت‌شونده مصرفی در ساخت مواد رنگزای آزو نفتالیمید دارای ساختارهای غیر قطبی بوده و مواد رنگزای حاصل از آنها در رنگرزی الیاف غیرآبدوست نظیر الیاف پلی‌استر به کار برده شده‌اند. ما در این تحقیق قصد داریم یک ماده رنگزای آبدوست جدیدی بر پایه نفتالیمید که قابلیت رنگرزی الیاف نایلون را دارد معرفی نماییم. برای این منظور آسنفتین نیترودار شده و محصول با انجام یکسری واکنش‌های پی در پی از قبیل اکسایش، ایمیدار کردن، احیا، دی آزوتی کردن و جفت‌شدن به ماده رنگزا تبدیل شده است (شکل ۱). ماده رنگزای سنتز شده برای رنگرزی الیاف نایلون به کار برده شده و خواص رنگرزی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد رنگزای آزو از لحاظ تجارتي مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از نیمی از کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. همچنین بیشترین تعداد از مواد رنگزای مطالعه شده و بیشترین حجم از مقالات مربوط به این طبقه است. به دو دلیل آنها دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. اول اینکه دارای قدرت رنگی زیادی می‌باشند. دوم اینکه آنها از مواد واسطه‌ای ساخته می‌شوند که به آسانی تهیه می‌شوند و دامنه وسیع این مواد واسطه سبب می‌گردد که فام‌های متنوع رنگ ایجاد شوند [۱، ۲]. به هر حال محدوده فام‌های حاکم توسط مواد رنگزای آزو از زرد تا قرمز است.

اخیراً تحقیقات وسیعی برای افزایش محدوده فام‌ها برای مواد رنگزای آزو انجام شده است. در این بررسی‌ها از اجزاء دی آزو و جفت‌شونده هتروسیکلیک در سنتز مواد رنگزای آزو استفاده شده است. نفتالیمیدها ترکیباتی هستند که هم به عنوان اجزاء دی آزو و هم به عنوان اجزاء جفت‌شونده در تهیه مواد رنگزایی با قدرت رنگی زیاد، درخشندگی بالا و ایجاد فام‌های قرمز مایل به آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳، ۴]. بررسی سنتز، ویژگی‌های طیفی، خواص شیمی فیزیکی و رنگرزی این گروه از مواد رنگزا نشان می‌دهد که آنها نسبت به مواد رنگزای آزو بنزن برتری دارند [۵]. مواد رنگزای آزو نفتالیمید نسبت به مواد رنگزای آزو بنزن اثر باتوکرومیک بیشتری نشان می‌دهند. البته طبیعت و قرارگیری گروه‌های آمینو در این سری از مواد رنگزا از اهمیت زیادی برخوردار است. جایجایی باتوکرومیک بیشتر وقتی مشاهده می‌شود که امکان مزدوج‌شدن بین سیستم‌های



شکل ۱: مراحل سنتز ماده رنگزا از ماده اولیه آسنفتین.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آسنتین، اسید نیتریک، اسید استیک، اسید سولفوریک، دی کرومات سدیم، هیدروکسید سدیم، کلرید قلع، ۳- متوکسی پروپیل، J- اسید، اتیلن گلیکول منو متیل اتر، نیتريت سدیم، اتیل استات، نرمال هگزان، اسید کلریدریک، استن و N,N- دی متیل فرمامید (DMF) از شرکت آلدریچ و مرک تهیه شده است. ورقه‌های TLC استفاده شده در تمامی سنتزها از نوع Kieselgel 60 شرکت مرک و پارچه پلی‌آمید رنگرزی شده از نوع نایلون ۶، کشیاف حلقوی پودی (101 g Cm^{-2}) بوده است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز مواد واسطه

سنتز ۵- نیتروآسنتین، ۴- نیترو-۸،۱-انیدرید نفتالیک، ۴-نیترو-۹- متوکسی پروپیل-۸،۱-نفتالیمید و ۴-آمینو-۹- متوکسی پروپیل-۸،۱-نفتالیمید قبلا در مقالات گزارش شده است [۹-۷، ۵].

۲-۲-۲- سنتز ماده رنگزا

۱،۳۸ گرم نیتريت سدیم به آرامی و در طی ۲۰ دقیقه به یک بالن حاوی ۱۵ ml اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد، به طوری که دمای مخلوط واکنش از 7°C تجاوز نکند. پس از آن بالن در حمام آب گرم قرار گرفت و دمای محتویات آن به آرامی تا 65°C افزایش یافت. محلول شفاف و بی‌رنگ داخل بالن تا دمای زیر 10°C سرد و به آن ۵،۶۸ گرم ۴-آمینو-N- متوکسی پروپیل-۸،۱-نفتالیمید در طی بیش از ۳۰ دقیقه اضافه شد. به این مخلوط به آرامی ۱۰ ml اسید استیک غلیظ اضافه شد و دی‌آزوتاسیون به مدت سه ساعت تا واکنش کامل ادامه یافت.

به یک بشر مجهز به هم‌زن ۵،۳ گرم جی- اسید و ۵ ml سدیم هیدروکسید ۳۰٪ اضافه شد. مخلوط واکنش خوب هم‌زده شده تا جی- اسید در آن حل شود. پس از آن بشر در داخل حمام یخ قرار گرفته تا دمای محتویات آن به زیر 10°C برسد. نمک دی‌آزونیوم به آرامی و در طی ۳۰ دقیقه به محلول جزء جفت‌شونده اضافه شد. پس از اینکه محتویات بشر به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد، pH محلول با افزودن سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به ۹ افزایش یافت و مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای زیر 10°C هم‌زده شد و به آن ۱ گرم نمک اضافه گردید. مخلوط واکنش ابتدا تا 70°C گرم شد و سپس تا رسیدن به دمای محیط سرد شد. در پایان رسوب ماده رنگزا صاف و جمع‌آوری شد و خالص‌سازی ماده رنگزا به روش کروماتوگرافی با مخلوطی از استیک اسید: کلروفرم: متانول به نسبت ۱:۸:۲ انجام گرفت. وزن محصول ۷،۸ گرم بود که بازدهی در حدود ۶۹،۴۵٪ را نشان داد. نتیجه TLC نشان داد که در محصول نهایی مقداری

ناخالصی که به عنوان یک محصول جانبی است تشکیل شده است با روش Preparative TLC محصول خالص شد و TLC نشان داد که محصول نهایی خالص است و فقط یک لکه بر روی ورقه TLC وجود دارد.

برای شناسایی ماده رنگزا و واسطه‌های آن از روش طیف‌سنجی زیر قرمز FTIR شرکت Perkin Elmer و رزونانس مغناطیس هسته‌ای DRX $^1\text{H NMR}$: AVANCE 500MHZ شرکت Bruker استفاده شده است. برای تعیین نقطه ذوب محصولات از دستگاه تعیین نقطه ذوب BUCHI Melting Point B-545 و آنالیز حرارتی DSC شرکت Perkin Elmer استفاده گردیده است. مشخصات جذبی ماده رنگزای سنتز شده توسط اسپکتروفوتومتر ناحیه فرابنفش- مرئی (Double beam CECIL 9200) و مشخصات انعکاسی کالاهای رنگرزی شده به وسیله اسپکتروفوتومتر انعکاسی Grating Macbeth 7000A تعیین شده است. برای رنگرزی پارچه‌های نایلونی به وسیله ماده رنگزای سنتز شده از دستگاه رنگرزی روتادایر استفاده شده و ثابت سایشی پارچه‌های رنگرزی شده توسط کراکومتر شرکت نیک تکس اندازه‌گیری شده است.

۲-۲-۳- تعیین ویژگی‌های طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی ماده رنگزا

برای تعیین ویژگی‌های رنگی ماده رنگزا در محلول از روش‌های اسپکتروفوتومتری در ناحیه مرئی استفاده شده است. برای این کار ۰،۲ g از ماده رنگزای سنتز شده در یک لیتر از حلال حل شد و محلولی با غلظت $3,745 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ تهیه گردید. از محلول تهیه شده مقادیر مختلف ۰،۶، ۱، ۰،۵، ۱، ۲ و ۳ ml برداشته و با آب به حجم ۱۰ ml رسانده شد. بدین ترتیب طول موج بیشینه جذب و ضریب جذب مولار به دست آمد.

۲-۲-۴- رنگرزی الیاف پلی‌آمید با ماده رنگزای اسیدی

قبل از رنگرزی، الیاف پلی‌آمید در حمامی حاوی ۵ g/l شوینده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با L:R = ۴۰:۱ شستشو داده شد. برای تعیین قابلیت رنگرزی ماده رنگزای اسیدی سنتز شده بر روی الیاف پلی‌آمید هشت غلظت از ماده رنگزا تهیه شده و به همراه اسید استیک ۳٪ با L:R = ۴۰:۱ برای رنگرزی به کار گرفته شد. pH برای ماده رنگرزی بین ۵-۶ و غلظت مواد رنگزای مصرفی عبارت بودند از ۰،۱، ۰،۳، ۰،۵، ۰،۷، ۱،۰، ۱،۲، ۳، ۴ و ۶ درصد. رنگرزی در دمای 20°C آغاز شد و دمای محلول رنگرزی در طی ۴۵ دقیقه با شیب حرارتی 2°C/min تا 100°C افزایش یافت. رنگرزی به مدت یک ساعت در این دما ادامه یافت و پس از آن، دمای حمام تا 70°C سرد شد و کالاها پس از خارج شدن از حمام‌ها آبکشی و خشک شدند.

۲-۲-۸- تعیین ثبات ماده رنگزای سنتز شده در برابر عرق بدن

برای اندازه‌گیری ثبات رنگ در برابر عرق بدن از روش استاندارد ISO 105-E04: 1994 استفاده شد. برای اینکار حمامی حاوی مواد ذکر شده در جدول ۱ تهیه شد و کالا و پارچه همراه (جنس تار، نخ پنبه و جنس پود، به ترتیب پشم، پنبه و نایلون) در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه در داخل حمام غوطه‌ور گردید. سپس نمونه‌ها بین دو صفحه دستگاه اندازه‌گیری ثبات رنگ در برابر عرق بدن با وزن ۵ Kg پرس شدند و به مدت ۴ ساعت در آون با دمای $37,2^{\circ}\text{C}$ قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از خشک‌شدن با معیار خاکستری مورد ارزیابی قرار گرفتند.

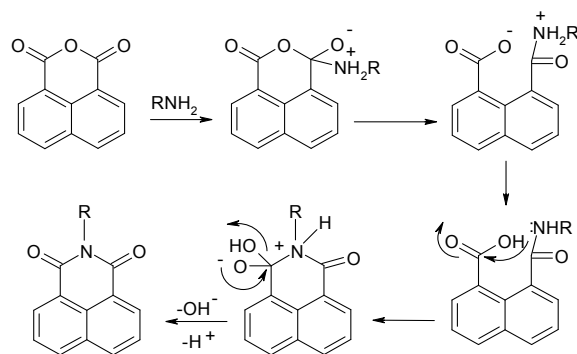
جدول ۱: مواد مصرفی در اندازه‌گیری ثبات در برابر عرق بدن.

ماده مصرفی و شرایط	اسیدی	قلیایی
ال- هیستیدن منو هیدروکلرید منوهیدرات (g/l)	۰,۵	۰,۵
سدیم کلرید (g/l)	۵	۵
سدیم دی هیدروژن اورتو فسفات دی هیدروژن (g/l)	-	۵
سدیم دی هیدروژن اورتو فسفات دودکا هیدرات (g/l)	۵	-
L.R	۵۰:۱	۵۰:۱
pH	۵,۵	۸

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز ماده رنگزا و واسطه‌های آن

نفتالیمیدها ترکیباتی هستند که در واکنشی که شامل دو هسته دوستی افزایشی با یک جایگزینی گروه ترک‌کننده است از انیدرید نفتالیک‌ها تهیه می‌شوند (شکل ۲).



شکل ۲: سازوکار تهیه نفتالیمیدها.

۲-۲-۵- اندازه‌گیری ثبات رنگ ماده رنگزای سنتز شده بر روی کالا

برای اندازه‌گیری ثبات نوری کالاهای رنگزای شده از روش استاندارد BS 1006-1990 UK-TN استفاده شد. پارچه‌های رنگزای شده در دستگاه اندازه‌گیری ثبات رنگ در برابر نور به مدت ۷۲ ساعت در معرض نور قرار گرفته و اختلاف رنگ بین قسمت‌های نور خورده و خام با معیار آبی سنجش شده است.

۲-۲-۶- تعیین ثبات شستشویی ماده رنگزای سنتز شده بر روی کالا

برای اندازه‌گیری ثبات شستشویی کالاهای رنگزای شده از روش استاندارد ISO 105 C06 C2S استفاده شد. در این روش کالاهای رنگزای شده به یک پارچه همراه از جنس پنبه و نایلون دوخته شد و در دستگاه شستشو که حاوی ۱ g/l پربرات سدیم، ۵ g/l شوینده، ۲ g/l کربنات سدیم و آب است، قرار داده شده است. حجم محلول شستشو ۵۰ ml بود. دمای حمام شستشو در 60°C تنظیم و کالاها به مدت ۳۰ دقیقه در این دما قرار گرفت. پس از پایان شستشو کالاها در حمامی حاوی ۱۰۰ ml آب با دمای 40°C قرار داده شد و دوبار و هر بار به مدت یک دقیقه آبکشی شد. سپس ثبات شستشویی کالاهای خشک شده (تغییر رنگ و لکه‌گذاری) توسط معیار خاکستری ارزیابی شد.

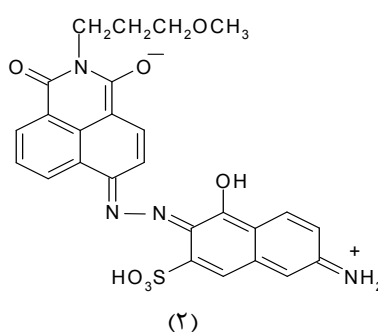
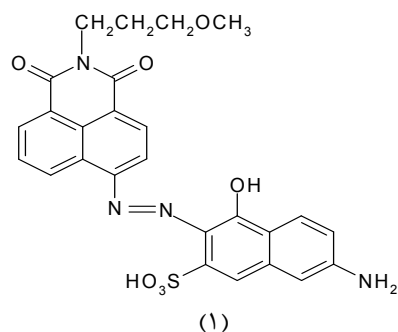
۲-۲-۷- تعیین ثبات سایشی ماده رنگزای سنتز شده بر روی کالا

برای اندازه‌گیری ثبات رنگ در برابر سایش کالاهای رنگزای شده در دو حالت خشک و تر، از روش استاندارد ISO 105-X12:1993(E) استفاده شد. سایش با یک پارچه پنبه‌ای که به یک وزنه ۹ نیوتنی متصل بود، انجام گرفت و تعداد سایش ده بار رفت و برگشت و به فاصله ۱۰ cm در نظر گرفته شد.

C=O کششی گروه‌های کربونیل را در 1638 cm^{-1} و 1676 cm^{-1} و گروه آزو کششی را در ناحیه 1580 cm^{-1} نشان می‌دهد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته نیز نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده با ساختار شیمیایی آن تطابق خوبی دارد. طیف $^1\text{H NMR}$ در DMSO دوتریوم‌دار نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای مشخصات زیر است: نوار چند شاخه مربوط به $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ در $1.93-1.91$ ppm، نوار تک شاخه مربوط به $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ در $3.24-3.22$ ppm، نوار سه شاخه در $3.40-3.51$ ppm مربوط به دو پروتون $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ، نوار سه شاخه مربوط به NCH_2 در 4.17 ppm، 4.14 ppm نوار یکتایی متعلق به گروه OH در ناحیه 5.08 ppm، نوار یکتایی مربوط به گروه NH_2 در ناحیه 7.12 ppm، نوارهای مربوط به ^3H ، ^4H و ^6H در $7.98-8.08$ ppm، نوار مربوط به ^7H در 8.1 ppm، نوار مربوط به ^5H و ^6H در 8.53 ppm، نوار مربوط به ^2H و ^7H در $8.65-8.59$ ppm و یک نوار مربوط به ^3H در $9.07-9.06$ ppm.

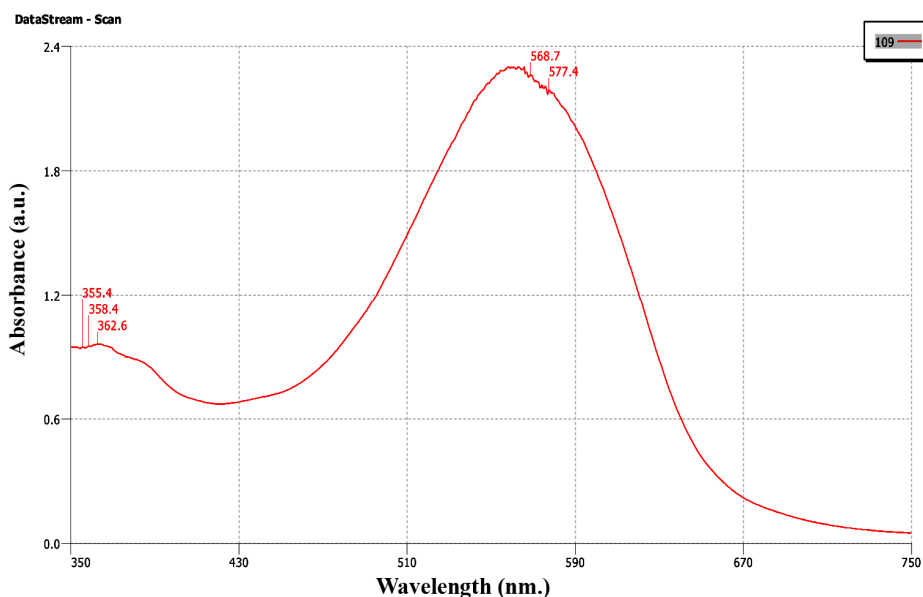
۲-۲- ویژگی‌های طیف جذبی ماده رنگزا

ارتباط تنگاتنگی بین رنگ و ساختار شیمیایی مواد رنگزا وجود دارد. گروه‌های رنگ‌ساز، آکسوکروم، تعداد پیوندهای مزدوج دوگانه، قطبیت مولکول و مسطح بودن همگی در تعیین نوع رنگ یک ماده رنگزا اثر گذارند. رنگ یک ماده رنگزا معمولاً از طریق اندازه‌گیری طول موج بیشینه جذب، ضریب جذب مولار و عرض نوار در نصف ارتفاع تعیین می‌گردد. در این راستا طول موج بیشینه جذب ماده رنگزا معمولاً فام و ضریب جذب مولار قدرت رنگی آن را مشخص می‌کند. ضمن اینکه عرض نوار در نصف ارتفاع نشان‌دهنده درخشندگی ماده رنگزا است. ویژگی‌های طیف جذبی ماده رنگزا در جدول ۱ نشان می‌دهد که طول موج بیشینه جذب آن در DMSO در حدود 560 nm است که فام قرمز مایل به آبی را نشان می‌دهد (شکل ۳). فام مواد رنگزای نفتالیمید به الکترون‌های غیر مستقر مزدوج‌شده گروه رنگ‌ساز آزو بستگی دارد و به اختلاف انرژی بین ساختارهای ۱ و ۲ بستگی دارد (شمای ۱). در اختلافات کمتر، اثر باتوکرومیک از نوار جذبی حالت پایه بیشتر است [۷].



شمای ۱: ساختارهای شیمیایی ماده رنگزای سنتز شده.

۴-نیترو-۱،۸-انیدرید نفتالیک با ۳-متوکسی پروپیل آمین در محیط الکلی و تحت تقطیر برگشتی واکنش می‌دهد تا ترکیب نفتالیمید مربوطه بدست آید. این ماده در حضور کلرید قلع و اسید کلریدریک در دمای جوش به ۴-آمینو-۹-متوکسی پروپیل نفتالیمید تبدیل می‌شود. محصول پس از خالص‌سازی به روش نوبلور کردن با اتانول شناسایی گردید. طیف زیرقرمز حضور گروه آمینو نوع اول را به صورت نوار دو تایی در نواحی 3346 cm^{-1} و 3406 cm^{-1} نشان داد. دیگر گروه‌های عاملی این ماده در 1638 cm^{-1} و 1676 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل نفتالیمید می‌باشند. ۴-آمینو-۹-متوکسی پروپیل نفتالیمید با نیتروزیل سولفوریک اسید حاصل از اثر نیتريت سدیم بر اسید سولفوریک دی‌آزوتی می‌گردد. در این واکنش نحوه حل کردن نیتريت سدیم در اسید سولفوریک از اهمیت خاصی برخوردار است. این واکنش که در دمای زیر 10°C انجام می‌گیرد نباید گازهای رنگی تولید شوند و یا محلول واکنش نباید رنگی شود. برای این کار بهتر است نیتريت سدیم به آرامی و به تدریج در دمای زیر 10°C به اسید سولفوریک اضافه گردد. پس از آن مخلوط واکنش در یک حمام آب گرم می‌شود تا دمای آن به 65°C برسد. بدین ترتیب محلول نیتروزیل سولفوریک اسید آماده می‌گردد. افزایش تدریجی ۴-آمینو-۹-متوکسی پروپیل نفتالیمید در دمای زیر 10°C به محلول نیتروزیل سولفوریک سبب ایجاد نمک دی‌آزونیوم می‌گردد. البته افزایش اسید استیک به مخلوط واکنش جهت افزایش pH ضروری است. واکنش جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم حاصله با جی-اسید انجام گردید. در این واکنش pH مخلوط واکنش و دما از اهمیت زیادی برخوردار بود. بهترین نتیجه وقتی به دست آمد که pH واکنش در حدود 9 و دما زیر 10°C بود. بازده کلی واکنش پس از خالص‌سازی ماده رنگزا در حدود 70% بود. ماده رنگزای سنتز شده از طریق دستگاهی شناسایی شد. طیف DSC نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده فقط دارای یک نوار تیز است که نشان‌دهنده درجه خلوص بالای آن است. ضمناً ماده رنگزای سنتز شده در دمای 209.22°C ذوب می‌شود. طیف زیر قرمز ماده رنگزای سنتز شده حضور OH و NH_2 کششی را در ناحیه 3429 cm^{-1} ، C-H کششی آلیفاتیک را در ناحیه 2932 cm^{-1} .



شکل ۳: طیف مرئی-فرابنفش ماده رنگزا در حلال DMSO.

افزایش می‌یابد. برای مثال با تغییر حلال از استن به DMF و از DMF به DMSO، طول موج بیشینه جذب ماده رنگزا به ترتیب ۱۵ nm و ۴۵ nm افزایش می‌یابد. این نتایج با کار سایر محققین در مورد ترکیبات آزو نفتالیمید مطابقت دارد [۱۱-۱۳]. با تغییر حلال از حالت قطبی کمتر به حالت قطبی بیشتر اثر سولواتوکرومیسم مثبت مشاهده می‌شود.

جدول ۲: ویژگی‌های طیف جذبی ماده رنگزا.

Acetone λ_{\max} (nm)	DMF λ_{\max} (nm)	DMSO		
		$\Delta\lambda_{1/2}$ (nm)	ϵ_{\max} (l/mol.cm)	λ_{\max} (nm)
۵۱۵	۵۲۵	۱۳۰	۲۸۶۷۶	۵۶۰

ضریب جذب مولار برای ماده رنگزای سنتز شده در حدود $28676 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است که نشان می‌دهد ماده رنگزا دارای قدرت رنگی نسبتاً زیادی است. قدرت رنگی مواد رنگزای تجارتي در حدود $2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است. قدرت رنگی زیاد ماده رنگزا به حضور گروه نفتالیمیدی به عنوان جزء دی‌آزوتنه‌شونده و به حضور گروه‌های الکترون‌دهنده قوی مثل NH_2 و OH بر روی جزء جفت‌شونده نسبت داده می‌شود. خاصیت الکترون‌کشندگی گروه‌های کربونیل از یک طرف و خاصیت الکترون‌دهندگی گروه‌های آمینو و هیدروکسی در طرف دیگر مولکول سبب افزایش احتمال جذب فوتون توسط مولکول ماده رنگزا می‌گردد.

$\Delta\lambda_{1/2}$ یک معیار متداول برای ارزیابی درخشندگی فام مواد رنگزا است. مواد رنگزایی که دارای مقدار $\Delta\lambda_{1/2}$ کمتری هستند فام‌های

توزیع بالاتر انرژی پایداری ساختار دو قطبی ۱ از طریق حضور یک گروه الکترون‌گیرنده (حلقه نفتالینی) و الکترون‌دهنده (جی اسید) افزایش می‌یابد و این منتج به اثر باتوکرومیک قابل توجهی می‌شود. با مقایسه طول موج بیشینه جذب ترکیبات ۸،۱-نفتالیمیدها با ماده رنگزای سنتز شده می‌توان به این واقعیت پی برد که اثر باتوکرومیک قابل توجهی در ماده رنگزای سنتز شده نسبت به پایه‌های ۸،۱-نفتالیمید بوجود آمده است. رنگ ماده رنگزای سنتز شده از طریق قرار دادن گروه‌های الکترون‌دهنده اضافی بر روی جزء جفت‌شونده و یا گروه‌های الکترون‌گیرنده بر روی جزء نمک دی‌آزونیوم به طول موج‌های بالاتر میل پیدا می‌کند [۵، ۶]. لازم به توضیح است که طول موج بیشینه جذب برای ترکیبات مشابه ۴-آمینو- N -استخلاف یافته ۸،۱-نفتالیمید در محدوده ۴۲۰-۴۰۰ nm قرار دارد. اثر باتوکرومیک ماده رنگزای آزو سنتز شده به حضور گروه‌های الکترون‌دهنده قوی هیدروکسی در مکان ارتو نسبت به پیوند آزو و گروه آمینو در موقعیت ۵ نسبت داده می‌شود. همان‌طوری که قبلاً نیز ذکر شد حضور گروه‌های الکترون‌دهنده قوی در جزء جفت‌شونده و گروه‌های الکترون‌کشنده در جزء نمک دی‌آزونیوم سبب اثر باتوکرومیک قابل توجهی می‌شود [۸، ۹]. حضور گروه‌های الکترون‌کشنده $\text{C}=\text{O}$ در حلقه‌های نفتالیمید برای ایجاد این اثر باتوکرومیک کافی است [۱۰].

برای بررسی اثر سولواتوکرومیسم ماده رنگزای اسیدی سنتز شده در حلال‌های مختلف، طول موج بیشینه جذب هر یک از آنها در حلال‌های با قطبیت متفاوت بدست آمدند (جدول ۲). درجه قطبیت حلال‌ها عبارت است از: $\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{Acetone}$. نتایج نشان می‌دهد که طول موج بیشینه جذب ماده رنگزا با قطبیت حلال‌ها

جدول ۳: داده‌های رنگ‌سنجی پلی‌آمید رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی.

ماده رنگزا (%)	L*	a*	b*	C	h°
۰.۱	۵۶.۵۳	۷.۵۲	-۱۴.۲۲	۱۶.۰۹	۲۹۷.۸۵
۰.۳	۴۴.۸۹	۹.۵۹	-۱۵.۳۷	۱۸.۱۲	۳۰۱.۹۸
۰.۵	۳۶.۵۶	۱۱.۳۸	-۱۵.۴۶	۱۹.۲۰	۳۰۶.۳۴
۰.۷	۳۲.۶۹	۱۱.۴۶	-۱۵.۶۲	۱۹.۳۷	۳۰۶.۲۷
۱	۲۶.۸۹	۱۱.۸۶	-۱۴.۴۷	۱۸.۷۱	۳۰۹.۳۲
۲	۲۰.۳۱	۱۱.۳۷	-۱۰.۵۷	۱۵.۵۳	۳۱۷.۱۰
۴	۱۵.۸۶	۷.۶۳	-۵.۷۸	۹.۵۸	۳۲۲.۸۵
۶	۱۱.۵۳	۷.۵۲	-۲.۲۲	۷.۸۴	۳۳۷.۸۵

۴- نتیجه‌گیری

یک ماده رنگزای اسیدی بر پایه نفتالیمید از طریق دی‌آزوتنه‌شدن ۴-آمینو-۹-متوکسی پروپیل نفتالیمید و جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم حاصله با جی‌اسید تهیه شد. ویژگی‌های رنگی و خواص رنگرزی ماده رنگزای سنتز شده پس از خالص‌سازی و شناسایی به روش‌های دستگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده قدرت رنگی قابل قبولی دارد و در DMSO دارای طول موج بیشینه جذب ۵۶۰ nm و فام قرمز مایل به آبی است. همچنین ماده رنگزای سنتز شده نشان داد که قادر است الیاف پلی‌آمید را به رنگ قرمز مایل به آبی رنگرزی کند و دارای ثبات شستشویی خوبی بر روی این الیاف است. قابلیت رنگرزی خوب، ثبات شستشویی و سایشی عالی و ثبات خوب در برابر عرق بدن در محیط اسیدی و قلیایی از مزایای ماده رنگزای سنتز شده بوده و داشتن ثبات نوری ضعیف از معایب آن است.

درخشان‌تری دارند (اثر هیپروکرومیک) و مواد رنگزایی که دارای مقدار $\Delta\lambda_{1/2}$ بالاتری هستند فام‌های کدرتری دارند (اثر هیپوکرومیک) [۱۵]، [۱۴]، [۱۷]. نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان می‌دهد که ماده رنگزا دارای درخشندگی خوبی نیست. افزایش اندازه مولکولی ماده رنگزا بخاطر استفاده از جی‌اسید به عنوان جزء جفت‌شونده سبب شده است که جذب ناخواسته افزایش یافته و درخشندگی کاهش یابد.

۳-۳- خواص ثباتی

اندازه‌گیری خواص ثباتی کالاهای رنگرزی شده نشان می‌دهد که ماده رنگزای سنتز شده بر روی الیاف پلی‌آمید دارای ثبات شستشویی خوبی است. درجه تغییر رنگ کالای شستشو داده شده ۵ و درجه لکه‌گذاری ۴ است. ثبات سایشی پلی‌آمید رنگرزی شده در حالت خشک و تر از درجه ۵ است و این بدان معنی است که ماده رنگزای سنتز شده بر روی الیاف پلی‌آمید در برابر سایش کاملاً مقاوم است. بهر حال ماده رنگزای سنتز شده ثبات نوری نسبتاً ضعیفی دارد (درجه ۳). ماده رنگزای سنتز شده بر روی کالای پلی‌آمید ثبات خوبی در برابر عرق بدن دارد. درجه ثبات در برابر عرق بدن در محیط اسیدی و قلیایی به ترتیب عبارتند از: ۴-۵ و ۴.

۴-۳- مشخصات طیفی پلی‌آمید رنگرزی شده

ویژگی‌های رنگی کالاهای رنگرزی شده به وسیله دستگاه رنگ‌سنجی انعکاسی تعیین شدند و مقادیر L^* ، a^* ، b^* ، c^* ، h و K/S برای هر یک از طول موج‌ها در زیر منبع نوری D65 با زاویه مشاهده 10° به دست آمدند. مشخصات طیفی پلی‌آمید رنگرزی شده نشان می‌دهد که کالاهای رنگرزی شده در محدوده قرمز تا آبی قرار دارند (جدول ۳). منفی بودن b^* و مثبت بودن a^* نشان دهنده فام قرمز مایل به آبی نمونه‌های رنگرزی شده است. همچنین با افزایش غلظت ماده رنگزا، میزان روشنایی رنگ (L^*) روی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. میزان خلوص رنگ (C^*) روی نمونه‌ها نیز تا غلظت ۷٪ ماده رنگزا بر روی کالا افزایش یافته و بعد از آن C^* کاهش می‌یابد.

۵- مراجع

- R. Egli, A. T. Peters, H. S. Freeman, Colour Chemistry: The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments. Elsevier science publishers LTD, London. 1991, 1-5.
- M. Albayrak, C. Ozkanca, R. Zehra Aykan, F. Lonecke, Some polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies. *J. Mol. Struct.* 840(2007), 71-89.
- J. Griffiths, Colour and constitution of organic molecules. VCH Inc, London. 1976, 181-186.
- H. Shaki, K. Gharanjig, S. Rouhani, A. Khosravi, Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A.* 216(2010), 44-50.
- A. T. Peters, M. J. Bide, Phenylazo derivatives of 1,8-naphthalimides and of 7h-benzimidazo(2,1-a)benz(d,e)isoquinolin-7-ones: Dyes for polymeric fibres. *Dyes Pigm.* 7(1986), 237-247.
- J. szadowski, K. Wojciechowski, W. Malinowski, Synthesis and properties of amide derivatives of 4-N, N-dialkylaminoazobenzenes. *JSDC.* 101(1985), 105-108.
- K. Wojciechowski, Structure-property relationships in azo

- disperse dyes, derivative of naphthalimide: Synthesis and properties of amide derivatives of 4-N,N-dialkylaminoazobenzenes. *Dyes Pigm.* 2(1997), 149-165.
8. K. Gharanjig, M. Arami, H. Bahrami, B. Movassagh, N. M. Mahmoodi, S. Rouhani, Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1,8-naphthalimide to polyester. *Dyes Pigm.* 76(2008), 684-689.
 9. A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, F. Afshar Taromi, Synthesis and characterization of some monoazo disperse dyestuffs based on naphthalimide derivatives for dyeing of polyester fabrics. *JCCS.* 52(2005), 495-502.
 10. K. Wojciechowski, Spectral properties of disperse dyes, derivatives of N-methylnaphthalimidoazobenzene. *Dyes Pigm.* 12(1990), 273-286.
 11. K. Gharanjig, PhD thesis, Synthesis and dyeing investigation of some novel hydrolysis able disperse dyes, Amirkabir University, 2008.
 12. K. Singh, S. Singh, J. A. Talyor, Monoazo disperse dyes. Part 2: colour-constitution relationships of some novel blue disperse dyes. *Color. Technol.* 119(2003), 158 – 163.
 13. K. Singh, S. Sing, J. Taylor, Monoazo disperse dyes-part 1: Synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles. *Dyes Pigm.* 54(2002), 189-200.
 14. T. Philipova, I. Karamancheva, I. Grabchev, Absorption spectra of some N-substituted-1,8-naphthalimides. *Dyes Pigm.* 28(1995), 91-99.
 15. M. Hossein-nezhad, A. Khosravi, K. Gharanjig, S. Moradian, The synthesis, application and investigation properties of two new acid dyes based on naphthalimide. *J. Color. Sci. Tech.* 4(1389), 233-243.