



سنتز و کاربرد ماده رنگزای دیسپرس ۳-((۴-اتیل-۲-هیدروکسی اتیل) آمینو) فنیل (دی آزینیل) -۱، ۳-دی اکسو-۱H-بنزو [de] ایزو کوئینولین-۲- اتیل (۳H ایل) پروپانویک اسید

کمال الدین قرنجیگ^{۱*}، فرهاد عامری^۲، فرحناز صدر دادرس^۳، علیرضا خسروی^۴

۱- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- استادیار، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- کارشناس، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۹/۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۱۲/۲۰

چکیده

یک ماده رنگزای دیسپرس بر پایه نفتالیمید با به کار بردن ۳-((۶-آمینو-۱،۳-دی اکسو-۱H-بنزو [de] ایزو کوئینولین-۲- اتیل) آمینو) فنیل پروپانویک اسید به عنوان جزء دی آزوته شونده و N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین به عنوان جزء جفت شونده سنتز گردید. ماده رنگزای سنتز شده پس از خالص سازی به روش های آنالیز دستگاهی FTIR، ¹HNMR، DSC و UV-Vis شناسایی گردید. ویژگی های اسپکتروفوتومتری ماده رنگزا در حلال های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که ماده رنگزای سنتز شده دارای اثر سولواتو کرومیسم مثبت بوده و دارای طول موج بیشینه جذب و ضریب جذب مولار به ترتیب ۵۲۴٫۳ nm و ۳۴۱۲۵ l mol⁻¹cm⁻¹ در استن می باشد. ماده رنگزای سنتز شده جهت رنگرزی الیاف نایلون، پلی استر و آکرلیک به کار برده شد و اثر دما، زمان و قابلیت رنگرزی بر روی سه لیف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده قابلیت رنگرزی خوبی بر روی الیاف نایلونی دارد و دارای ثبات شستشویی ۵، ثبات مالشی ۵ و ثبات نوری ۳ بر روی این لیف می باشد.

واژه های کلیدی: ایزو کوئینولین، ماده رنگزای دیسپرس، سولواتو کرومیسم، سنتز، رنگرزی.

Synthesis and Application of 3-((6-((4-ethyl-2-hydroxyethyl)amino) phenyl)diazinyl)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2-(3H)yl)propanoic acid as a Disperse Dye

K. Gharanjig^{1*}, F. Ameri², F. S. Dadras¹, A. Khosravi³

¹ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box:16765-654, Tehran, Iran

² Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box:16765-654, Tehran, Iran

³ Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-413, Tehran, Iran

Abstract

A monoazo disperse dye based on naphthalimide was synthesized by using 3-((6-amino-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinoline-2-(3H)yl) propanoic acid as a diazo component and N-ethyl-N-hydroxyethyl aniline as a coupling component. The synthesized dye was purified and characterized by FTIR, ¹HNMR, DSC and UV-Vis spectroscopic techniques. The spectrophotometric characteristics of the dye were investigated in various solvents. The results showed that the synthesized dye has a positive solvatochromism. Wavelength of maximum absorption and molar extinction coefficient in acetone were 524.3 nm and 34125 l mol⁻¹cm⁻¹, respectively. The synthesized dye was applied to nylon, polyester and acrylic fibers and the effects of temperature, time and build up were investigated. The results showed that the synthesized dye had a good build up on nylon which gave excellent wash and rubbing fastnesses and fair light fastness. J. Color Sci. Tech. 3(2010), 257-266 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Isoquinoline, Disperse dye, Solvatochromism, Synthesis, Dyeing.

۱- مقدمه

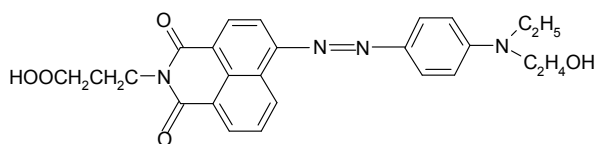
مواد رنگزای آزو بیش از نیمی از کل تولید مواد رنگزای دیسپرس در جهان را تشکیل می‌دهند [۱]. این گروه از مواد رنگزا دارای سنتز نسبتاً ساده‌ای هستند و از مواد اولیه‌ای تهیه می‌شوند که برآحتی در دسترس می‌باشند. مواد رنگزای آزو دارای قدرت رنگی زیادی هستند و معمولاً در ایجاد رنگ‌های زرد، نارنجی و قرمز به کار می‌روند.

یک گروه از مواد رنگزای آزو دیسپرس ترکیباتی هستند که از نفتالیمیدها تهیه شده‌اند [۲]. حضور حلقه نفتالیمیدی در ساختار شیمیایی این گروه از مواد رنگزا سبب شده است تا آنها دارای قدرت رنگی زیادی باشند و طول موج بیشینه جذب آنها به سمت طول موج‌های بالاتر جابجا شود [۳]. همچنین حضور حلقه نفتالیمیدی سبب شده است تا گرایش به تجمع در حالت کریستالی این گروه از مواد رنگزا افزایش یابد و ثبات حرارتی آنها بالا رود [۴].

در این راستا تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه سنتز و کاربرد مواد رنگزای آزو نفتالیمید انجام شده است. ترکیبات آزو نفتالیمید به منظور رنگرزی الیاف غیرآبدوست و بخصوص الیاف پلی‌استر سنتز گردیده‌اند که ادعا می‌شود مشتقات نفتالیمید سنتز شده قادرند الیاف پلی‌استر را با قابلیت بسیار خوبی رنگ کنند و خواص ثباتی معقولی بر روی کالا ایجاد نمایند [۳، ۵]. در مواد رنگزای آزو نفتالیمید سنتز شده، حلقه نفتالیمیدی هم به صورت جزء نمک دی‌آزونیوم و هم به صورت جزء جفت‌کننده به کار رفته است [۶].

۴-آمینو-N-استخلاف یافته-۸،۱-نفتالیمیدها و مشتقات آنها گروه مهمی از آمین‌ها می‌باشند که به عنوان اجزاء دی‌آزوتی شونده در تهیه مواد رنگزای آزو به کار می‌روند [۷]. حضور دو گروه الکترون کشنده کربونیل در ساختار شیمیایی این ترکیبات سبب می‌شود که ماده رنگزای سنتز شده از آن نسبت به ترکیبات بنزنی مشابه دارای اثر باتوکرومیک نسبتاً قوی‌تری باشد و رنگ‌های ایجاد شده از زرد به سمت قرمز و قرمز مایل به آبی جابجا شود [۳]. البته در این جابجایی علاوه بر حضور گروه‌های الکترون کشنده نظیر گروه‌های کربونیل در ساختار حلقه نفتالیمیدی، حضور گروه‌های دهنده الکترون بر روی جزء جفت‌کننده لازم و ضروری است. معمولاً در اجزاء جفت‌کننده گروه‌هایی نظیر الکیل آمینو، مشتقات الکیل آمینو و هیدروکسی وجود دارند که قادرند کمبود الکترونی گروه‌های کربونیل را جبران نمایند. مشتقات دیگری از نفتالیمیدها وجود دارند که در آنها استخلافات بر روی حلقه نفتالیمیدی انجام می‌گیرد. تاکنون مشتقاتی از قبیل الکیل، الکوکسی، آلیل، استر و کربوکسیلیک اسیدهای نفتالیمیدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸-۱۰]. معمولاً حضور این گروه‌ها بر روی نیتروژن حلقه نفتالیمیدی در رنگ نهایی ماده رنگزا بی‌تاثیر است و یا تغییرات مهمی را در رنگ ایجاد نمی‌کند ولی ماهیت این گروه‌ها می‌تواند بر خواص رنگرزی الیاف تأثیر بسزایی داشته باشد. هر چه این

گروه‌ها غیرآبدوست تر باشند تمایل ذاتی آنها نسبت به الیاف غیرآبدوست بخصوص پلی‌استر بیشتر خواهد بود. به همین دلیل مواد رنگزای منوآزو دیسپرس بر پایه N-آلکیل نفتالیمیدها برای رنگرزی الیاف پلی‌استر معرفی شده‌اند. با قرار دادن گروه‌های آبدوست بر روی نیتروژن حلقه نفتالیمیدی می‌توان تمایل ذاتی این گروه از مواد رنگزا را به الیاف آبدوست افزایش داد بدون اینکه تغییر قابل ملاحظه‌ای در رنگ کالا رخ دهد. تاکنون مقالات متنوعی در زمینه سنتز مواد رنگزای دیسپرس بر پایه N-آلکیل، N-آریل، N-استر، N-کربوکسیلیک اسید و کاربرد آنها بر روی الیاف پلی‌استر منتشر شده است [۱۰-۸] اما مطابق با آخرین اطلاعات، تاکنون سنتز ماده رنگزای ۳-(۶-(۴-اتیل-۲-هیدروکسی اتیل) آمینو) فنیل) دی آزینیل)-۱،۳-دی‌اکسو-۱H-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-(۳H)-ایل) پروپانوئیک اسید و کاربرد آن بر روی الیاف غیرآبدوست مورد بررسی قرار نگرفته است. در این راستا، ابتدا ماده رنگزا با ساختار شیمیایی ۱ از طریق انجام واکنش‌های دی‌آزوتاسیون ۴-آمینو-N-آلانین-۸،۱-نفتالیمید و جفت شدن نمک دی‌آزونیوم حاصله با N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین سنتز شده، سپس ماده رنگزای حاصل بر روی الیاف غیرآبدوست نایلون، پلی‌استر و آکرلیک به کار برده شد و خواص رنگرزی آن مورد بررسی قرار گرفت.



(۱)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آسنفتین، آمینوپروپیونیک اسید و N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین مصرفی از نوع آزمایشگاهی بوده و بدون هیچ گونه خالص‌سازی بکار برده شدند.

۲-۲- روش کار

نقطه ذوب ماده رنگزا به وسیله دستگاه DSC:Perkin-Elmer (Pyris) اندازه‌گیری شد. طیف ¹HNMR و FTIR ماده رنگزا بترتیب به وسیله دستگاه‌های Bruker avance-500 MHz و Nicolet 470/670/870 ثبت گردید. جذب ماده رنگزای سنتز شده در ناحیه فرابنفش و مرئی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتوی ۹۲۰۰ Cecil اندازه‌گیری گردید. داده‌های اسپکتروفتومتریک و رنگ‌سنجی نمونه‌های رنگ شده تحت منبع نوری D65 و مشاهده‌کننده استاندارد CIE ۱۰° توسط دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی - انتقالی

Gretag-Macbeth ColorEye-7000A به دست آمد.

پراکنده سازی ماده رنگزا در آب

برای پراکنده سازی ماده رنگزای سنتر شده در آب، ۰٫۵ گرم از ماده رنگزا به مخلوطی از یک گرم لیوپرنیت EV و آب (۵۰ ml) اضافه شده و به مدت ۲۰ ساعت در یک بال میل آسیاب گردید. مخلوط حاصل پس از فیلتراسیون با یک صافی ۵ میکرونی به طور مستقیم برای رنگزایی الیاف استفاده شد.

رنگزایی

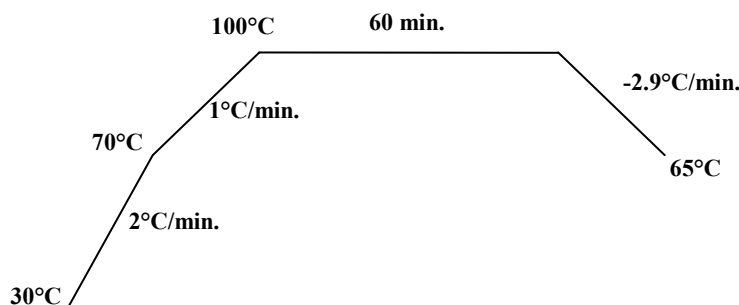
آماده سازی الیاف نایلون، پلی استر و آکرلیک از طریق شستشو با یک شوینده غیر یونی^۱ در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. سپس کالای شستشو داده شده در حمامی حاوی ماده رنگزا و اسید استیک (۴-۵ pH) در دما، زمان و غلظت های مختلف ماده رنگزا مطابق نمودار مورد نظر رنگزایی شدند. برای تعیین اثر دما بر رفتار رنگزایی دماهای ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین زمان های ۱۰، ۳۰، ۷۵ و ۱۰۵ دقیقه نیز بر خواص رنگزایی ارزیابی شد. برای تعیین قابلیت رنگزایی ماده رنگزا، غلظت های ۰٫۱، ۰٫۴، ۰٫۸، ۱٫۲، ۲ و ۲٫۵٪ از ماده رنگزا بر روی الیاف مختلف به کار رفت. شکل های ۱ و ۲ نمودار رنگزایی را برای الیاف مختلف نشان می دهد.

سنتر ماده رنگزا

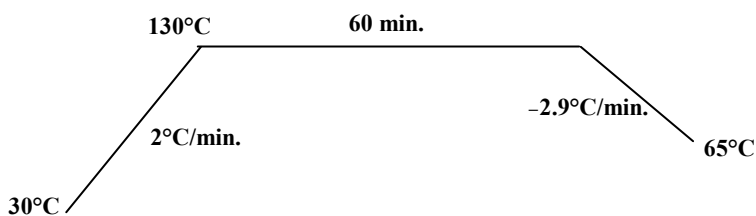
۳٫۵۲ میلی مول از نیتريت سدیم به طور آهسته به ۱٫۵ ml اسید سولفوریک غلیظ در دمای پایین تر از ۱۰ °C اضافه شد، تا محلول شفاف و بی رنگ بدست آید. به این محلول و به طور آهسته در مدت ۴۵ دقیقه ۳٫۵۲ میلی مول آمینو ۳-۶- آمینو-۱،۳-دی اکسو-۱- بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-۳H- ایل) پروپانوئیک اسید اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت هم زده شد. محصول شفاف دی آزنو تاسیون سریعاً در واکنش جفت شدن با N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین استفاده شد. برای این منظور ۳٫۵ mmol از جفت شونده در ۱ ml اسید استیک حل شده و به نمک دی آزنویم اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای کمتر از ۱۰ °C هم زده شد. pH محلول با اضافه کردن محلول استات سدیم اشباع بین ۴ تا ۵ نگه داشته شد. هم زدن مخلوط در دمای کمتر از ۱۰ °C به مدت ۳ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از آن رسوب ماده رنگزا صاف شده و ابتدا با آب گرم و سپس با آب سرد شستشو داده شد. وزن محصول خام ۱٫۱۵ گرم بود (راندمان ۹٫۷۰٪). محصول خام ماده رنگزا به روش کروماتوگرافی لایه نازک^۱ و با مخلوطی از حلال های اتیل استات هگزان به نسبت ۴:۱ خالص سازی گردید.

1- Thin layer chromatography (TLC)

2- Lotensol, Hansa co



شکل ۱: نمودار رنگزایی برای الیاف نایلون و آکرلیک.



شکل ۲: نمودار رنگزایی برای الیاف پلی استر.

نفتل‌ها و استواستانیلیدها به دست می‌آیند. برای انجام واکنش‌های دی‌آزوتاسیون حضور یک اسید معدنی نظیر اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک و نیتريت سدیم ضروری است. در این واکنش عوامل حمله‌کننده عبارتند از نیتروزیل کلراید، نیتروزیل اسیدیم، اسید نیتروز و نیتروزیل سولفوریک اسید. آمین‌هایی که دارای خاصیت بازی ضعیفی هستند معمولاً با نیترویل سولفوریک حاصل از اضافه کردن نیتريت سدیم بر اسید سولفوریک در دمای زیر 10°C دی‌آزوته می‌شوند. ۳-(۶-آمینو-۱،۳-دی‌اکسو-۱-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-یل) پروپانویک اسید که یک آمین آروماتیک نوع اول است دارای خاصیت بازی ضعیفی است. حضور دو گروه کربونیل در ساختار این ترکیب سبب می‌شود تا دانسیته ابر الکترونی بر روی نیتروژن گروه آمینو کاهش یافته و خاصیت بازی ترکیب نفتالیمیدی کاهش یابد. بدین ترتیب ۳-(۶-آمینو-۱،۳-دی‌اکسو-۱-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-یل) پروپانویک اسید با نیتروزیل سولفوریک اسید در دمای زیر 10°C و به مدت ۳ ساعت به نمک دی‌آزونیوم مربوطه تبدیل شد. مکانیزم واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است.

جفت شدن نمک‌های دی‌آزونیوم با آمین‌های آروماتیک نوع سوم معمولاً در pH اسیدی ۴ تا ۷ منجر به ایجاد مواد رنگزا آزو می‌گردد. بنابراین N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین در اسید استیک حل شده و به نمک دی‌آزونیوم اضافه گردید. از آنجایی که pH محلول نمک دی‌آزونیوم بسیار اسیدی است لذا واکنش جفت شدن بخاطر دفع یون‌های نمک دی‌آزونیوم و جزء جفت‌کننده انجام نمی‌شود. افزایش تدریجی محلول اشباع استات سدیم باعث می‌شود تا pH جفت‌شوندگی در ۶-۵ تنظیم شود و واکنش جفت شدن مطابق معادله ۳ انجام گیرد. این واکنش که در دمای کمتر از 10°C انجام می‌شود دارای راندمان ۹۰،۷٪ است.

اندازه‌گیری مقادیر رمق کشی و K/S ماده رنگزا

جذب ماده رنگزا توسط الیاف مختلف بوسیله اندازه‌گیری مقادیر جذب حمام رنگ قبل و بعد از عملیات رنگری انجام می‌گیرد. اندازه‌گیری جذب محلول ماده رنگزا در طول موج بیشینه جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی UV-Vis انجام شد و درصد رمق کشی حمام رنگ (E%) با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید.

$$\% E = [1 - (A_1/A_0)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن A_0 و A_1 بترتیب مقادیر جذب حمام رنگ قبل و بعد از رنگری می‌باشند. برای اندازه‌گیری شدت رنگ نمونه‌های رنگی با اندازه‌گیری مقادیر درصد انعکاس طیفی در محدوده طول موج مرئی و به کمک معادله ۲ نسبت ضرایب جذب و انتشار کیوبلکا-مانک (K/S) در بیشینه جذب محاسبه می‌گردد.

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (2)$$

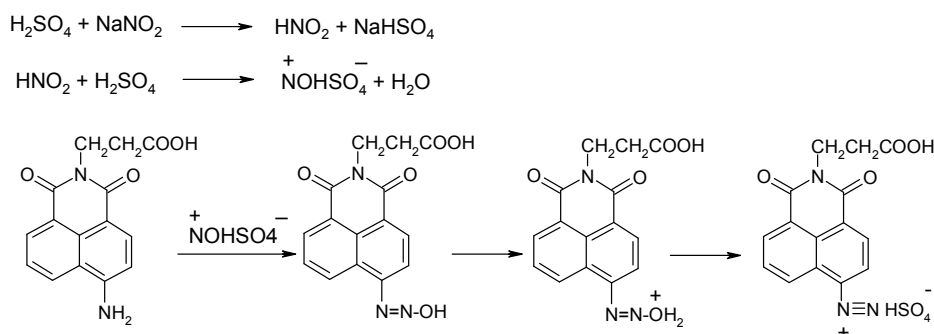
اندازه‌گیری خواص ثباتی

ثبات رنگ سه کالای رنگری شده با ماده رنگزای سنتز شده در برابر شستشو، نور و مالش خشک و تر بترتیب به روش‌های استاندارد ISO 105 X12:1993 و ISO 105 B02: 1994 (E), 105 C02: 1989(E) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

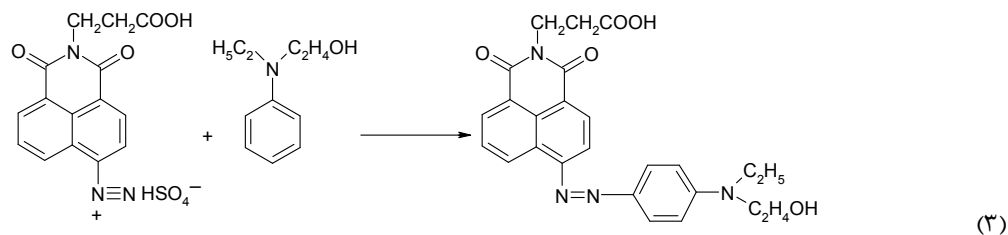
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و شناسایی ماده رنگزا

مواد رنگزای آزو از طریق انجام واکنش‌های دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک نوع اول و جفت شدن نمک دی‌آزونیوم حاصل با آمین‌ها،



شکل ۳. مکانیزم واکنش دی‌آزوتاسیون ۳-(۶-آمینو-۱،۳-دی‌اکسو-۱-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-یل) پروپانویک اسید.



مواد رنگزا حالت پایه دارای قطبیت کمتری از حالت تهییج یافته است. بنابراین حلال‌های قطبی گرایش به پایدارسازی حالت تهییج یافته مواد رنگزا دارند و منجر به اثر باتوکرومیک می‌گردند. افزایش طول موج بیشینه جذب یک ماده رنگزا با تغییر قطبیت حلال از یک حلال غیر قطبی به حلال قطبی را سولواتوکرومیسم مثبت می‌نامند. اثرات متقابل حلال با یک مولکول از ماده رنگزا در حلال‌های قطبی بیشتر از حلال‌های غیرقطبی است، به همین دلیل DMF که یک حلال قطبی قوی است با مولکول ماده رنگزا که خود به دلیل داشتن گروه‌های کربوکسیلیک اسید دارای قطبیت نسبتاً زیادی است دارای دو قطبیت قوی‌تری می‌شود. اختلاف قطبیت بین حالت‌های پایه و تهییج یافته از طریق قراردادن گروه‌های الکیل‌آمینو در جزء جفت‌کننده و گروه‌های کشنده الکترون حلقه نفتالیمیدی سبب می‌شود تا اثر سولواتوکرومیسم قابل توجهی مشاهده شود. اندازه‌گیری ویژگی‌های طیفی ماده رنگزای سنتز شده در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد که ماده رنگزای سنتز شده در تولوئن که یک حلال غیرقطبی است دارای طول موج بیشینه جذب ۵۱۳٫۵ nm است در حالی که این ماده رنگزا در DMF که یک حلال قطبی است دارای طول موج بیشینه جذب ۵۳۷٫۵ nm است (جدول ۲). این نتیجه نشان می‌دهد که با تغییر حلال از تولوئن به DMF ماده رنگزا به اندازه ۲۴ nm به طول موج‌های بالاتر جابجا می‌شود و اثر باتوکرومیک نسبتاً قابل توجهی نشان می‌دهد. سولواتوکرومیسم مثبت در مورد اغلب مواد رنگزای دیسپرس دیده می‌شود [۱۳].

آنالیز و شناسایی ماده رنگزای سنتز شده به روش‌های اسپکتروسکوپی نشان داد که ساختار شیمیایی ماده رنگزا با ساختار ۱ مطابقت می‌کند. در این راستا طیف FTIR حضور گروه کربوکسیلیک اسید را در ناحیه 3413 cm^{-1} ، گروه‌های کربونیل نفتالیمید را در نواحی 1639 cm^{-1} و 1729 cm^{-1} و گروه آزو را در 1599 cm^{-1} نشان می‌دهد [۱۱]. حضور پیوند آزو در ماده رنگزای سنتز شده بخوبی نشان می‌دهد که واکنش‌های دی‌آزوتاسیون و جفت شدن به درستی انجام شده‌اند. حضور پیوند آزو در حدود 1600 cm^{-1} قبلاً در مورد ترکیبات آزونفتالیمید گزارش شده است [۴].

طیف $^1\text{H NMR}$ ماده رنگزای سنتز شده نیز حضور ۱۳ پروتون آلیفاتیک و ۹ پروتون آروماتیک، یک پروتون هیدروکسی و یک پروتون کربوکسیلیک اسید را در ساختار شیمیایی ماده رنگزا نشان می‌دهد که تطابق کاملی با ساختار ۱ دارد. جزئیات بیشتر در مورد داده‌های $^1\text{H NMR}$ در جدول ۱ نشان داده شده است.

۳-۲- ویژگی‌های طیفی ماده رنگزای سنتز شده

زمانی که طیف جذبی یک ماده رنگزا در حلال‌هایی با قطبیت متفاوت اندازه‌گیری می‌شود ممکن است نوار جذبی، شدت جذب و شکل نوار جذبی تغییر نماید. این تغییرات که نتیجه‌ای از نیروهای اثرات متقابل ماده رنگزا و حلال از قبیل یون-دو قطبی، دو قطبی-دو قطبی، دو قطبی-دوقطبی القایی و پیوند هیدروژنی است به اختلاف انرژی بین حالت‌های پایه و تهییج یافته مربوط است [۱۲]. معمولاً در بسیاری از

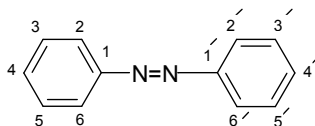
جدول ۱: داده‌های طیفی FTIR و $^1\text{H NMR}$ ماده رنگزا.

FTIR(cm^{-1})	$^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$
3413 (OH str. Carboxylic acid), 1729 (CO str. Carboxylic acid), 1693, 1656 (CO str. Carbonyl), 1599(N=N).	1.17-1.24(3H, t, CH_3), 2.69(CH_2COOH), 3.37-3.46(2H, q $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 3.59(1H, OH), 3.67(2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$), 4.21(2H, s, NCH_2), 4.47(2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$), 6.93-6.98(2H, 3'-H, 5'-H), 7.7-7.79(1H, 6-H), 8.35-8.41(4H, 2'-H, 6'-H, 5-H, 7-H), 8.61-8.66(1H, 2-H), 9.04-9.16(1H, 3-H), 10.7(1H, s, COOH).

جدول ۲: ویژگی‌های طیفی ماده رنگزای سنتز شده در حلال‌های مختلف.

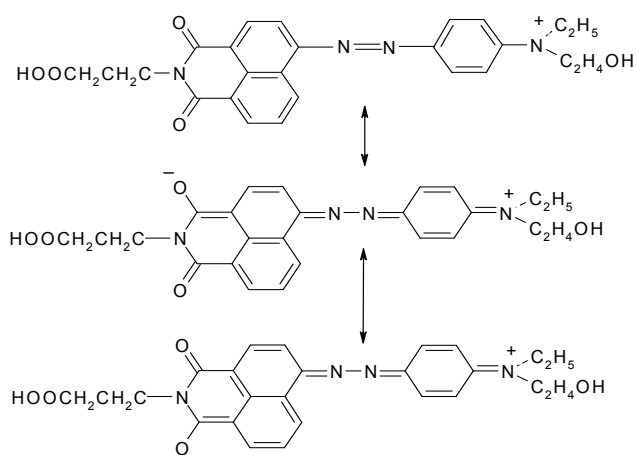
استن			تولون	دی متیل فرمامید
λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
۵۲۴,۳	۳۴۱۲۵	۱۲۰	۵۱۳,۵	۵۳۷,۵

جدول ۳: اثر گروه‌های استخلافی مختلف بر روی طول موج بیشینه مواد رنگزای آزو بنزن [۱۴].



طول موج بیشینه جذب (nm)	نوع استخلاف
۳۱۸	بدون استخلاف
۴۷۸	۴- نیترو- N,N-۴'-دی متیل آنیلین
۴۹۰	۴- نیترو- N,N-۴'-دی اتیل آنیلین
۴۶۶	۴- سیانو- N,N-۴'-دی اتیل آنیلین
۵۱۵	۲,۴-دی سیانو- N,N-۴'-دی اتیل آنیلین

۵۲۴ nm و ضریب جذب مولار $1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ۳۴۱۲۵ می‌باشد. ضریب جذب مولار برای مواد رنگزای تجارتي حداقل $1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 2×10^4 است که حاکی از قدرت رنگی بسیار خوب ماده رنگزای سنتز شده می‌باشد.



شکل ۴: فرم‌های رزونانسی ماده رنگزای سنتز شده.

اندازه‌گیری طول موج بیشینه جذب ماده رنگزا در اتانول نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده نسبت به مواد رنگزای مشابه با ساختار آزو بنزنی دارای اثر باتوکرومیک نسبتاً قوی‌تری است. برای مثال مواد رنگزای نشان داده شده در جدول ۳ که در آنها به ترتیب از پارانیتروانیلین و ۴-سیانوآنیلین بعنوان اجزاء دی‌آزوتی شونده و از N,N-دی اتیل آنیلین بعنوان جزء جفت شونده استفاده شده است دارای طول موج ماکزیمم جذب به ترتیب ۴۹۰ و ۴۶۶ نانومتر هستند. در حالی که ماده رنگزای سنتز شده دارای طول موج ماکزیمم ۵۳۴ nm در اتانول است [۱۴]. این یافته را می‌توان به الکترون‌های غیر مستقر موجود در سیستم‌های رنگساز مزدوج دهنده - گیرنده حاصل از ترکیبات آزونفتالیمید سنتز شده نسبت داد [۱۵]. در ماده رنگزای سنتز شده ساختارهای رزونانسی مختلفی برای مواد رنگزای نفتالیمیدی وجود دارد که باعث می‌شود اثر باتوکرومیک قابل توجهی مشاهده شود [۷]. انتقال الکترون در این ماده رنگزا شامل مهاجرت الکترون از گروه N-اتیل-N-هیدروکسی اتیل آنیلین موجود بر روی جزء جفت شونده به سمت گروه آزو و در نهایت گروه‌های کربونیل حلقه نفتالیمیدی می‌باشد (شکل ۴).

اندازه‌گیری ویژگی‌های اسپکتروفوتومتری جذب ماده رنگزا در استن نیز نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای طول موج بیشینه

نتایج رنگرزی با ماده رنگزای سنتز شده در غلظت ۱,۲ (owf) در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

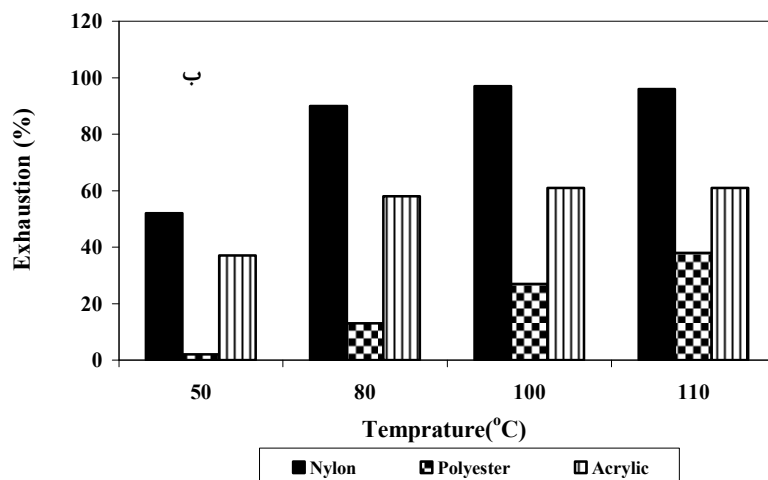
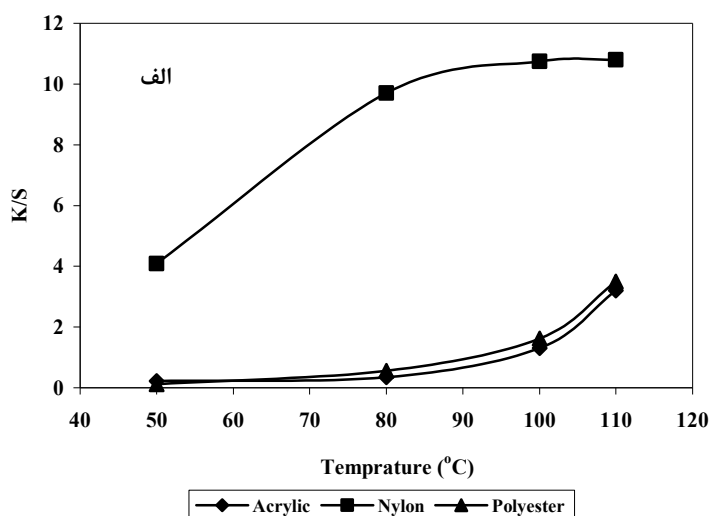
شکل ۵ نشان می‌دهد که دما بر روی میزان جذب ماده رنگزای سنتز شده بر روی الیاف مؤثر است. این اثر در مورد الیاف پلی‌استر و اکریلیک بخصوص وقتی که دما از ۹۰°C فراتر می‌رود، بیشتر مشهود است. الیاف اکریلیک دارای دمای انتقال شیشه‌ای حدود ۸۰ تا ۸۵ درجه سانتیگراد میباشند و در دمای پایین‌تر از این دما انتقال ماده رنگزا بداخل الیاف خیلی کمتر رخ می‌دهد. اما با افزایش دما جذب ماده رنگزا به الیاف افزایش می‌یابد. این ویژگی مخصوص الیافی است که مکانیزم رنگرزی آنها بر اساس حجم آزاد می‌باشد [۱۷]. رفتار مشابهی در رنگرزی ماده رنگزا بر روی الیاف پلی‌استر دیده می‌شود.

اندازه طول موج در نصف ارتفاع ($\Delta\lambda_{1/2}$) نشان دهنده خلوص مواد رنگزا می‌باشد. هر چه عدد مذکور کوچکتر باشد، خلوص ماده رنگزا بیشتر خواهد بود $\Delta\lambda_{1/2}$ برای ماده رنگزای سنتز شده حدود ۱۲۰ nm بود که در مقایسه با مواد رنگزای آزو بر پایه تiazول‌ها و تیوفن‌ها بیشتر است اما در مقایسه با مواد رنگزای آزو فلوروسولفونیل که دارای استخلافات نیترو و کلردار بر روی حلقه بنزنی در جز دی آزو است کمتر می‌باشد [۱۶].

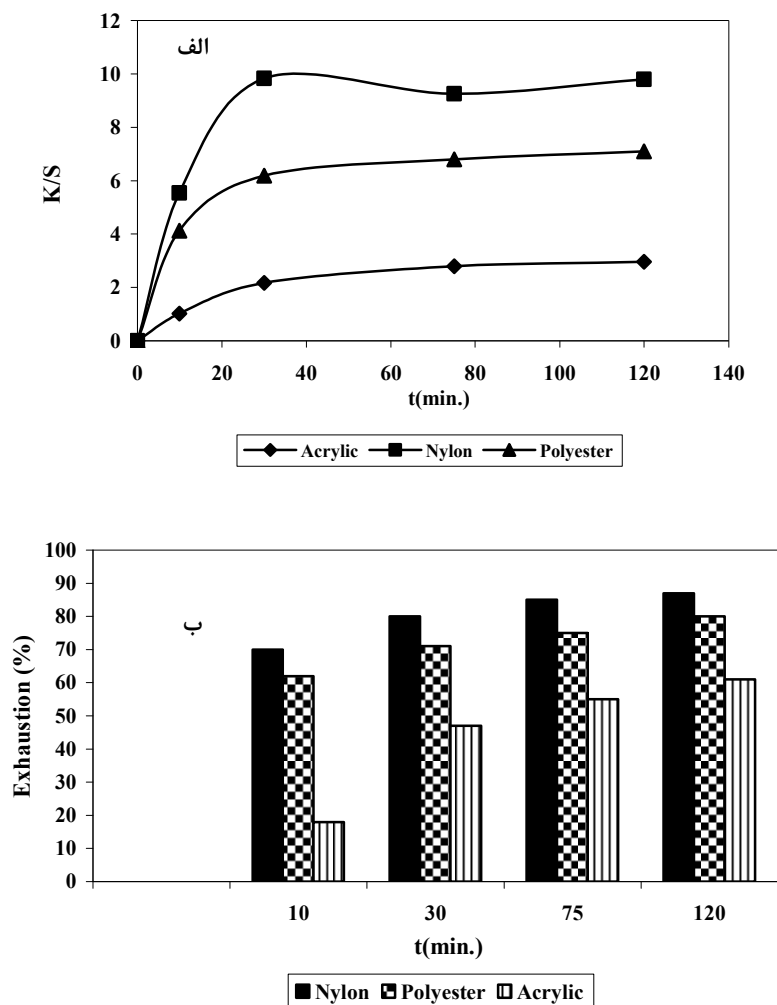
۳-۳- رنگرزی الیاف مختلف با ماده رنگزای سنتز شده

به منظور بررسی خواص رنگرزی ماده رنگزای سنتز شده، سه لیف نایلون، پلی‌استر و اکریلیک مورد استفاده قرار گرفتند و پارامترهای دما، زمان، قابلیت رنگرزی و خواص ثباتی بررسی شدند. برای تعیین شرایط بهینه رنگرزی از دو روش اسپکتروفوتومتری بر روی کالای رنگرزی شده و اسپکتروفوتومتری بر روی محلول رنگرزی استفاده شد.

1- Free volume



شکل ۵: تأثیر دما بر روی جذب ماده رنگزا بر روی الیاف مختلف (الف - K/S - ب - رمق کشی).



شکل ۶: تأثیر زمان بر روی جذب ماده رنگزا بر روی الیاف مختلف (الف - K/S - ب - رمق کشی).

روی الیاف نایلونی نسبت به دیگر الیاف بیشتر است. شکل ۶ اثر زمان را بر روی میزان جذب ماده رنگزا بر روی الیاف غیرآبدوست نشان می‌دهد. منحنی K/S کالاهای رنگرزی شده در زمانهای مختلف حاکی از آن است که تمامی کالاهای پس از طی ۳۰ دقیقه تقریباً به حالت اشباع می‌رسند. نتایج مشابهی را می‌توان از طریق اندازه‌گیری میزان رمق‌کشی ماده رنگزا بر روی کالا به دست آورد (شکل ۶).

۳-۴- ویژگی‌های اسپکتروفتومتریک کالاهای رنگرزی شده

شکل ۷ منحنی K/S را در برابر غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۷ بخوبی دیده می‌شود ماده رنگزای سنتز شده قابلیت رنگرزی بسیار خوبی بر روی الیاف نایلونی دارد، این امر می‌تواند به حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل بر روی ملکول ماده رنگزا نسبت داده شود که باعث ایجاد آنیون‌ها در حمام رنگرزی می‌گردد. آنیون‌های ماده رنگزا جذب

الیاف پلی‌استر دارای درجه بلوری بالا و حفره‌های بسیار ریز در ساختار فیزیکی خود می‌باشند و امکان نفوذ مولکول‌های ماده رنگزا بر روی این الیاف در دماهای پایین بسیار کم است. اما با افزایش دما، جذب ماده رنگزا بر روی لیف افزایش می‌یابد، بطوریکه مقدار K/S کالای رنگرزی شده در دمای 130°C معادل ۵,۸ است که در مقایسه با رنگرزی این کالا در دمای 80°C میزان جذب به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. میزان جذب مواد رنگزا بر روی الیاف غیرآبدوست نشان می‌دهد که ماده رنگزای سنتز شده دارای قابلیت رنگرزی بهتری بر روی الیاف نایلونی است. این نتایج از طریق اندازه‌گیری درصد رمق‌کشی ماده رنگزا بر روی هر سه لیف نیز تایید می‌گردد (شکل ۵). علت افزایش جذب ماده رنگزا بر روی الیاف نایلونی به ساختار شیمیایی ماده رنگزا و ماهیت کلی الیاف نایلونی مربوط است. ماده رنگزای سنتز شده دارای گروه کربوکسیلیک اسید بوده و می‌تواند با الیاف نایلونی پیوند یونی تشکیل دهد، بنابراین جذب آن بر

۳-۵- خواص ثباتی ماده رنگزا بر روی الیاف مختلف

خواص ثباتی یک ماده رنگزا معیار بسیار خوبی برای مفید بودن آن در صنعت نساجی است. مهمترین خواص ثباتی رنگ یک کالای نساجی که به وسیله مواد رنگزای دیسپرس رنگریزی شده است عبارتند از: ثبات شستشویی، ثبات نوری و ثبات مالشی. اندازه گیری ثبات شستشویی کالاها رنگریزی شده مطابق استاندارد ایزو نشان داد که تمامی کالاها دارای ثبات بسیار خوبی در برابر شستشو هستند (جدول ۵).

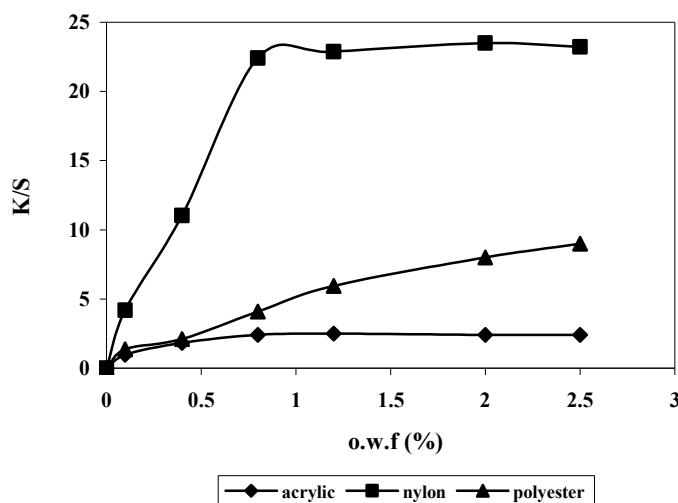
مکان های مثبت گروه های آمینو موجود بر روی الیاف نایلونی می گردد، در نتیجه نیروی جاذبه ماده رنگزا به کالا افزایش می یابد که این امر به خوبی خود را در مقادیر $K/S > 20$ نشان می دهد. در مقابل مقادیر $K/S < 10$ در غلظت های مختلف بر روی الیاف پلی استر و آکرلیک نشان دهنده عدم قابلیت رنگریزی ماده رنگزای سنتر شده روی این الیاف می باشد. به هر حال ماده رنگزای سنتر شده از خواص یکنواختی خوبی بر روی تمامی الیاف مذکور برخوردار بوده و ایجاد فام های قرمز-آبی با خلوص ۴۰-۲۰ می نماید (جدول ۴).

جدول ۴: داده های رنگی ماده رنگزا سنتر شده بر روی الیاف مختلف در غلظت ۱،۲٪ (owf) تحت شرایط استاندارد D65/10°.

الیاف	h°	c*	b*	a*	L*
نایلون	۳۳۵	۳۱،۳۶	-۱۳،۰۲	۲۸،۵۳	۲۲،۴۱
آکرلیک	۳۳۴	۲۳،۵۵	-۱۰،۴۲	۲۱،۱۲	۵۳،۲۰
پلی استر	۳۵۱	۳۹،۳۸	-۶،۳۱	۳۸،۸۷	۴۳،۲۰

جدول ۵: خواص ثباتی ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف غیرآبدوست در عمق استاندارد ۱:۱.

الیاف	ثبات مالشی		ثبات نوری		ثبات شستشویی	
	خشک	تر	لکه گذاری	لکه گذاری	لکه گذاری	تغییر رنگ
پلی استر	۴	۴	۴	۵	۵	۵
آکرلیک	۴-۵	۳-۴	۴-۵	۴	۵	۴
نایلون	۵	۵	۳	۵	۵	۵



شکل ۷: منحنی K/S برای ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف مختلف در $\lambda_{max}=540$ nm

۴- نتیجه‌گیری

طی بررسی‌های به عمل آمده در این تحقیق می‌توان از طریق دی‌آزوتاسیون ۳-(۶-آمینو-۱،۳-دی‌اکسو-۱-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-(۳H)-ایل) پروپانوئیک اسید و جفت شدن نمک دی‌آزونیوم حاصله با N- اتیل-N- هیدروکسی اتیل آنیلین یک ماده رنگزای دیسپرس به رنگ قرمز مایل به آبی سنتز نمود. ماده رنگزای سنتز شده پس از خالص‌سازی، آنالیز و شناسایی نشان داد که دارای قدرت رنگی نسبتاً زیادی می‌باشد و با تغییر قطبیت حلال از یک حلال غیرقطبی به قطبی اثر سولواتو کرومیسم مثبت از خود نشان می‌دهد. بررسی ویژگی‌های رنگزای ماده رنگزای سنتز شده نشان داد که با آنکه ماده رنگزا قادر است هر سه الیاف نایلون، پلی‌استر و آکرلیک را به رنگ قرمز رنگزایی نماید ولی قابلیت رنگزایی آن بر روی الیاف پلی‌آمید نسبت به دو لیف دیگر بیشتر است. اندازه‌گیری خواص ثابتی کالاهای رنگزایی شده نیز نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای ثبات شستشو و مالش بسیار خوبی بر روی الیاف نایلون، پلی‌استر و آکرلیک است. با این حال این ماده رنگزا دارای ثبات نوری نسبتاً متوسطی بر روی الیاف مذکور می‌باشد.

درجه ثبات نوری ماده رنگزای سنتز شده بر روی الیاف مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است. ثبات نوری کالاهای رنگزایی شده به ماهیت و جهت‌گیری استخلافات و همچنین نوع الیاف به کار رفته بستگی دارد [۱۸]. لازم به ذکر است که عوامل مؤثر بر ثبات نوری رنگ ترکیبات آمینو آزوبنزن پیچیده است. تخریب اکسیداسیونی با شکستن اتم نیتروژن اتصال آزو همراه است. ثبات نوری نسبتاً کم ماده رنگزای سنتز شده را می‌توان بخاطر وجود ساختارهای غیر مستقر حلقه‌های نفتالیمیدی دانست. زیرا دانسیته ابر الکترونی روی اتم‌های نیتروژن افزایش یافته و تخریب اکسیداسیون حالت تهییج یافته آسانتر می‌گردد [۱۸].

درجه ثبات مالشی تر و خشک ماده رنگزای سنتز شده نیز نشان‌دهنده آن است که این ماده رنگزا ثبات مالشی خوبی در شرایط خشک و تر دارد.

۵- مراجع

1. Y. Ishikawa, Chemical economics handbook, SRE Pub., 2009, 520.5000Y-520.5002O.
2. A. T. Peters, M. S. Dekhordi, 4-Hydroxy-3-arylamino-1,8-naphthalimides and 3-(and 4) hydroxyl-2-(and5) arylamino-7H-benzimidazo(2,1-a)benz(de)isoquinolin-7-ones: red dyes for synthetic-polymer fibres. *Color. Technol.* 106(1990), 275-280.
3. K. Wojciechowski, Spectral properties of disperse dyes, derivatives of N-methylnaphthalimidoazobenzene. *Dyes Pigments.* 12(1990), 273-286.
4. J. szadowski, K. Wojciechowski, W. Malinowski, Synthesis and properties of amide derivatives of 4-N, N-dialkylaminoazobenzenes. *Color. Technol.* 101(1985), 105-108.
5. A. T. Peters, M. J. Bide, Phenylazo derivatives of 1,8-naphthalimides and of 7h-benzimidazo(2,1-a)benz(de)isoquinolin-7-ones: dyes for polymeric fibres. *Dyes Pigments.* 7(1986), 237-247.
6. P. Parvizi, A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, Synthesis and application of some alkali-clearable azo disperse dyes based on naphthalimide derivative. *J. Chin. Chem. Soc.* 56(2009), 1035-1042.
7. A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, Synthesis and characterization of some monoazo disperse dyestuffs based on naphthalimide derivatives for dyeing of polyester fabrics. *J. Chin. Chem. Soc.* 52, 3(2005), 1-8.
8. K. Gharanjig, M. Arami, H. Bahrami, B. Movassagh, N. M. Mahmoodi, Sh. Rouhani, Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester- 1, 8- naphthalimide to polyester. *Dyes Pigments.* 76(2008), 684- 689.
9. M. Sadeghi Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, J. Mokhtari, N. M. Mahmoodi, Synthesis and evaluation of a series of novel monoazo disperse dyes derived from N- carboxylic acid- 1, 8- naphthalimide on poly(ethylene terphthalate). *Fibers Polym.* 10, 4(2009), 446- 451.
10. K. Wojciechowski, Properties and structure of naphthalimide dyes derived from pyrazolones. *Dyes Pigments.* 22(1993), 239-254.
11. R. L. Shriner, C. K. F. Hermann, T. C. Morill, D. Y. Curtin, R. C. Fuson, The systematic identification of organic compounds, Wiley & Sons Pub., 2004.
12. M. Mehranpour, S. Hashemnia, Solvatochromism in binoory solvent mixtures by means of a panta- tert-butyl pyridinium N- phenolate betain dye. *J. Chin. Chem. Soc.* 53(2006), 459-465.
13. J. koh, A. J. Greaves, J. P. Kim, Synthesis and spectral properties of alkali-clearable azo disperse dye containing a fluorosulphonyl group. *Dyes Pigments.* 56(2003), 69-81.
14. J. Griffiths, Colour and constitution of organic molecules, Academic press inc., London, 1976, 183.
15. K. Wojciechowski, Spectrophotometric characteristics of N,N-dialkylamino-3- and -4-phenylazonaphthalimides. *Dyes Pigments.* 9(1988), 401-417.
16. J. koh, A. J. Greaves, J. P. Kim, Synthesis and spectral properties of alkali-clearable azo disperse dye containing a fluorosulphonyl group. *Dyes Pigments.* 56(2003), 69-81.
17. H. Zolinger, Color chemistry, Wiley-Vch Pub., Zurich. 2003, 401-403.
18. J. Koh, J. P. Kim, Color fastness properties of alkali-clearable azo disperse dyes containing a fluorosulphonyl group. *Color Technol.* 20(2004), 56-60.