



بررسی اثر بسترهای رزینی بر خواص نشری-انعکاسی ماده رنگزای فلورسنت زرد دیسپرس ۲۳۲

فاطمه طالب نیا^۱، فرحناز نورمحمدیان^{۲،۳}، سعید باستانی^۴

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

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

۳- دانشیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- عضو قطب علمی رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۳/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۲۸

چکیده

در این تحقیق ماده رنگزای فلورسنت زرد دیسپرس ۲۳۲ سنتز گردید و خواص نشری و رنگ‌سنجی این رنگزای خالص در بستر رزین‌های مورد استفاده در چاپ افست با استفاده از دستگاه اسپکترورادایومتر مورد مطالعه قرار گرفت. رزین‌های مورد آزمایش رزین آلکید بلند روغن، ورنی مالنیک و ورنی فنولیک هیت ست می‌باشند. منحنی انعکاسی برای تمامی نمونه‌ها در دو حالت حذف و اضافه شدن منبع نوری UV به منبع نوری A اندازه‌گیری شد و میزان نشر فلورسانس به دو روش محاسبه گردید. روش اول اختلاف انعکاس دو منحنی انعکاسی در طول موج بیشینه نشر و روش دوم اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی می‌باشد. مشاهده شد که نتایج هر دو روش، روند مشابهی را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: کومارین، ماده رنگزای فلورسنت، انعکاس، مرکب چاپ، چاپ افست.

Investigation on Effects of Different Resin Media on Reflectance Properties of Disperse Yellow 232

F. Talebnia¹, F. Nourmohammadian^{2,3}, S. Bastani^{1,3}

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

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

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, P.O. Box: 654-16765, Tehran, Iran

Received: 18-05-2013

Accepted: 19-11-2013

Available online: 10-06-2014

Abstract

In this research, disperse yellow 232 was synthesized, purified and subjected to spectroradiometric study in different resin media. Alkyd, maleic and phenolic resins as common useful resins in offset printing inks were applied to study the effects of different media on fluorescent emission of the dye. Reflectance curves in two UV-cut and UV-add statuses were measured under A light source. The emissions in the different media were calculated in two different ways. First, calculation of emission intensities differences in UV-cut and UV-add reflection curves in maximum emission wavelength, and second, calculations of difference area between the two curves were measured, and the results were in good accordance. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 37-46©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Coumarin, Fluorescent dye, Reflectance, Printing ink, Offset printing.

۱- مقدمه

مشتمات کومارین به دلیل دارا بودن خواصی از جمله فلورسنت قابل رویت در نور روز، جابه‌جایی استوکس بزرگ و بازده کوانتومی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند و یکی از مواد رنگزای فلورسنت تجاری محسوب می‌شوند [۱]. این مواد رنگزا کاربردهای گوناگونی نظیر رنگرزی الیاف مصنوعی، رنگ‌های لیزری، جمع‌کننده‌های انرژی خورشیدی، دیوهای آلی نشرکننده نور، سفیدکننده‌های فلورسنت، مواد نوری غیرخطی آلی، خواص بیولوژیکی متعدد و مرکب‌های چاپ دارند [۱۲-۱۱].

از آنجایی که عوامل مختلفی نظیر طول موج نور به کار رفته، دما، حلال، ساختار مولکولی ماده، pH محیط و غلظت در شدت فلورسانس ترکیبات فلورسنت تاثیرگذارند [۱۷-۱۳] و با توجه به اینکه بسترهای رزینی مرسوم در چاپ افست رزین آلکید بلند روغن^۱، ورنی مالئیک و ورنی فنولیک می‌باشند [۲۱-۱۸]، در این تحقیق اثر بسترهای رزینی آلکید بلند روغن، ورنی مالئیک، ورنی فنولیک هیت ست^۲ و مخلوط رزین‌های آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک بر خواص نشری ترکیب فلورسنت بر پایه کومارین بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

N و N-دی اتیل سالیسیل آلدهید، اتیل سیانو استات، ۴-کلرو-۲-آمینو فنول، بنزوئیک اسید و n-پنتانول از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شد. مشخصات رزین‌های مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد.

| ردیف | نوع ماده | کد یا نام تجاری | شرکت سازنده |
|------|----------------------|-----------------|-------------|
| ۱ | رزین آلکید بلند روغن | RSL-6402 | شیمی رزین |
| ۲ | ورنی مالئیک | ۷۰۱/۰۰۱ | آذران بسپار |
| ۳ | ورنی فنولیک | 00COV8609 | مرکب ایران |

۲-۲- روش کار

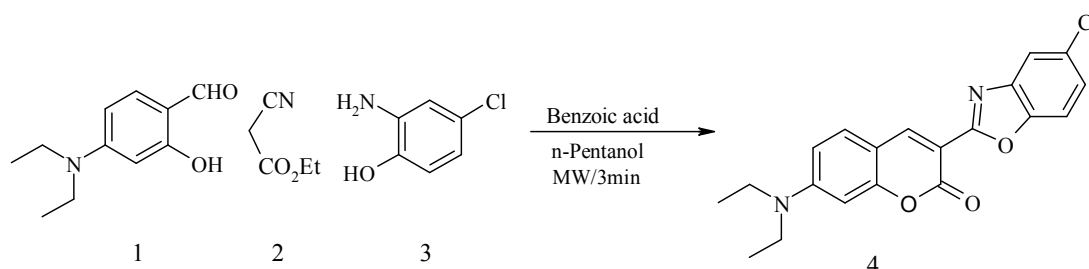
ماده رنگزای فلورسنت زرد دیسپرس ۲۳۲ به روش مایکروویو سنتز گردید [۹] و خالص‌سازی به روش نوبلور کردن^۳ در حلال N و N-دی متیل فرمامید انجام شد. نقطه ذوب این ترکیب با دستگاه Buchi B-545 اندازه‌گیری شد. طیف IR با دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin Elmer Spectrum One BX FT-IR ثبت گردید. طیف ¹³C و ¹H به ترتیب در بسامدهای ۵۰۰ و ۱۲۵٫۷ مگا هرتز با استفاده از دستگاه Bruker DRX-500-AVANCE اندازه‌گیری شد و از دی متیل سولفو کساید دوتره (DMSO-d₆) و کلروفرم دوتره (CDCl₃) به عنوان حلال استفاده گردید. تجزیه عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O-Rapid analyzer انجام شد. طیف نشری در حالت محلول با دستگاه اسپکترو لومینسانس Perkin-Elmer Ls55 اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی اثر بستر رزین‌های مورد استفاده بر شدت نشر ماده رنگزای فلورسنت زرد دیسپرس ۲۳۲ و رفتار خود خاموش‌شوندگی^۴ این ماده رنگزا، نمونه‌های جامد به صورت درصد وزنی‌های مختلفی (۵-۱۰۰٪) از ماده رنگزا در بستر رزین‌های مورد استفاده با دستگاه مولر^۵ ساخت کشور چین تهیه گردید. منحنی انعکاسی و فام نمونه‌های جامد با دستگاه spectroradiometer CS-2000 اندازه‌گیری شد. منحنی انعکاسی برای هر یک از نمونه‌ها در دو حالت حذف و اضافه‌شدن منبع نوری UV به منبع نوری A اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

3-(5-chloro-2-benzoxazolyl)-7-(diethylamino)-2 H-1-benzopyran-2-one (زرد دیسپرس ۲۳۲، D.Y. ۲۳۲ (۴) از افزایش حلال n-پنتانول و بنزوئیک اسید به عنوان کاتالیزور به مخلوطی از مواد ۱ و ۲ و ۳ و با بازده ۸۶٪ به دست آمد (شمای ۱).

- 1- Very long alkyd resin
- 2- Heat set Phenolic varnish
- 3- Recrystallization
- 4- Self quenching
- 5- Muller



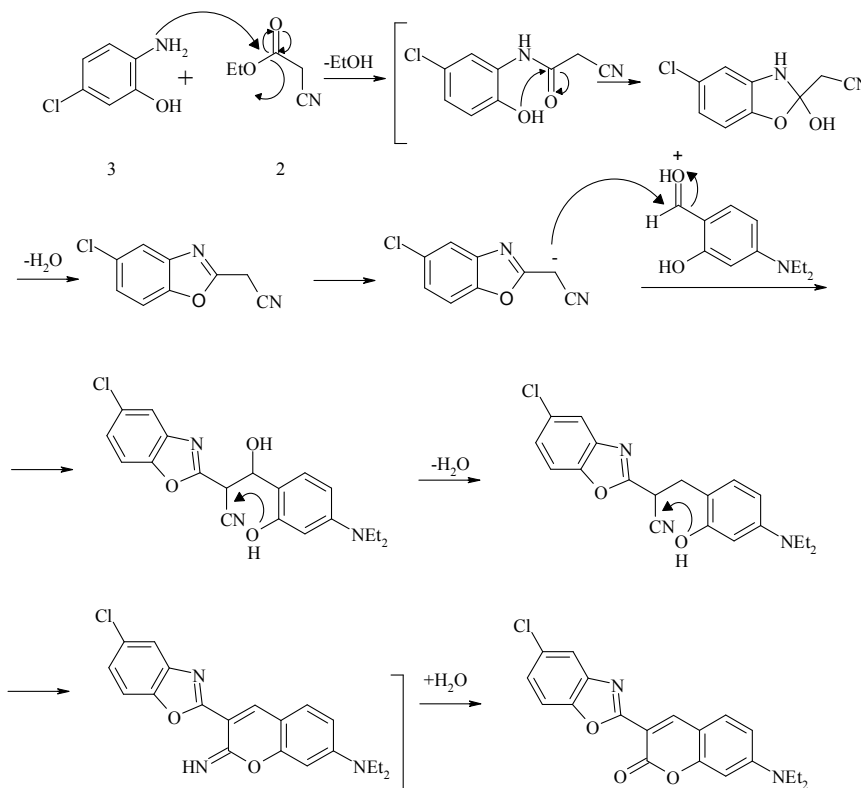
شمای ۱: سنتز رنگزای زرد دیسپرس ۲۳۲، D.Y. ۲۳۲.

پس از سنتز، شناسایی و خالص‌سازی، طیف نشری رنگزای D.Y.۲۳۲ در محلول و در رزین‌های آلکید بلند روغن، ورنی مالئیک، ورنی فنولیک هیت ست و مخلوط رزینی آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک گرفته شد.

سازوکار واکنش سنتز فوق در شمای ۲ نشان داده شده است. آزمون‌های نقطه ذوب، جذب‌های شاخص در طیف‌سنجی زیر قرمز، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای ¹H و ¹³C که در جدول ۲ ارائه شده است با نتایج ذکر شده در مرجع [۹] کاملاً تطابق دارد.

جدول ۲: نتایج آزمون‌های شناسایی رنگزای D.Y.۲۳۲.

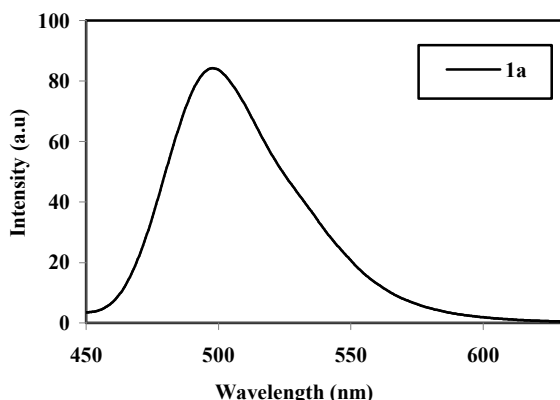
| نوع آزمون | نتایج |
|---|--|
| نقطه ذوب | ۱۹۴-۱۹۶ °C |
| جذب‌های شاخص در طیف‌سنجی زیر قرمز (ν _{max} /cm ⁻¹) (KBr) | ۲۹۷۰، ۲۹۲۶، ۱۷۲۹، ۱۶۲۰، ۱۵۸۹، ۱۵۲۹ |
| طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای ¹ H | ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃): δ _H 1.26 (6H, t, ³ J _{HH} 7.2 Hz, 2 CH ₃), 3.47 (4H, q, ³ J _{HH} 7.2 Hz, 2 CH ₂), 6.54 (1H, d, ⁴ J _{HH} 2.3 Hz, CH), 6.66 (1H, dd, ³ J _{HH} 8.9 Hz, ⁴ J _{HH} 2.3 Hz, CH), 7.29 (1H, dd, ³ J _{HH} 8.3 Hz, ⁴ J _{HH} 1.9 Hz, CH), 7.42 (1H, d, ³ J _{HH} 8.9 Hz, CH), 7.50 (1H, d, ³ J _{HH} 8.3 Hz, CH), 7.75 (1H, d, ⁴ J _{HH} 1.9 Hz, CH), 8.61 (1H, s, CH). |
| طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای ¹³ C | ¹³ C-MR (125.7 MHz, DMSO-d ₆): δ _C 13.2 (2CH ₃), 45.3(2CH ₂), 96.9 (CH), 104.9 (CH), 108.5 (C), 110.9 (CH), 112.7 (CH), 119.7 (CH), 125.7 (CH), 129.7 (C), 132.3(CH), 143.6 (C), 147.3 (C), 149.5 (C), 153.5 (C), 157.5(C), 158.3 (C), 162.4 (C). |
| تجزیه عنصری | Anal. Calcd. For C ₂₀ H ₁₇ N ₂ O ₃ Cl (368.5): C, 65.13; H, 4.61; N, 7.60%. Found: C, 65.16; H, 4.64; N, 7.58%. |



شمای ۲: سازوکار تشکیل ترکیب ۴.

$$\Phi_{sample} = \Phi_{ref} \left(\frac{F_{sample}}{F_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A_{sample}} \right) \left(\frac{n_{sample}^2}{n_{ref}^2} \right) \quad (3)$$

طیف نشری، جذب در طول موج تهییج و ضریب شکست محیط برای نمونه و نمونه مرجع می‌باشند. بازده کوانتومی فلورسانس برای رنگزای D.Y.۲۳۲ در حلال استونیتریل 0.25 بدست آمد (جدول ۳).



شکل ۱: طیف نشری رنگزای D.Y.۲۳۲ در حلال استونیتریل (غلظت 10^{-5} mol Lit⁻¹) با فیلتر ۱٪ و تصویر محلول در همان حلال در نور روز (۱) و نور UV (۲).

از آنجایی که $\Delta\lambda_{1/2}$ یک معیار متداول برای ارزیابی درخشندگی فام ماده رنگزا می‌باشد و طول موج بیشینه جذب و نشر در حلال استونیتریل به ترتیب 443 و 498 نانومتر به دست آمد، شید رنگی این ماده رنگزا زرد درخشان با نشر فلورسانس سبز می‌باشد. ضریب خاموشی مولار (ϵ) نشان دهنده قدرت رنگی ماده رنگزاست و مقدار آن برای ماده رنگزای تجاری قابل قبول 2×10^4 M⁻¹ cm⁻¹ می‌باشد. با توجه به مقدار ϵ محاسبه شده برای این رنگزا می‌توان گفت که از قدرت رنگی بالایی برخوردار است.

جدول ۳: داده‌های اسپکتروسکوپی برای رنگزای D.Y.۲۳۲

| ترکیب | استونیتریل | | | | |
|---------|------------------------------------|--|----------------|-------------------------|---|
| | $\Delta\lambda_{1/2}(\text{nm})^a$ | ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) | Φ_f (sol) | f (cm ⁻¹) | $\lambda_A - \lambda_F$ (cm ⁻¹) |
| D.Y.232 | ۶۵ | 9.93×10^4 | ۰.۵۲ | ۱,۴۷ | ۲۸۵۵ |

^a در غلظت 1.0×10^{-5} mol lit⁻¹ اندازه‌گیری شد.

۳-۱- طیف نشری در حالت محلول

رنگزای D.Y.۲۳۲ در طول موج 436 نانومتر تهییج شد و شدت فلورسانس بالایی را نشان داد. طیف نشری رنگزای D.Y.۲۳۲ در حلال استونیتریل و در غلظت 10^{-5} mol lit⁻¹ در شکل ۱ نشان داده شده است. از ویژگی‌های مواد رنگزای فلورسنت جابه‌جایی استوکس ($\lambda_A - \lambda_F$)، قدرت نوسانگر (f) و بازده کوانتومی فلورسانس (Φ_f) مطالعه شد. جابه‌جایی استوکس عاملی است که اختلاف خواص و ساختار فلوروفور را در حالت پایه s_0 و حالت برانگیخته s_1 نشان می‌دهد و از رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۲۲].

$$v_A - v_B = \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_B} \right) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

λ_F و λ_A به ترتیب طول موج بیشینه جذب و نشر می‌باشند. جابه‌جایی استوکس برای رنگزای D.Y.۲۳۲، 2855 cm^{-1} به دست آمد (جدول ۳).

قدرت نوسانگر بیانگر تعداد موثر الکترون‌های برانگیخته شده از حالت پایه به حالت برانگیخته در طیف جذبی می‌باشد و از رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۲۲].

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \Delta v_{1/2} \epsilon_{\text{max}} \quad (2)$$

$\Delta v_{1/2}$ عرض نوار جذبی در نصف ارتفاع بیشینه جذب می‌باشد و واحد آن cm^{-1} است و ϵ ضریب خاموشی مولار و نمادی از قدرت رنگی ماده رنگزاست. مقدار قدرت نوسانگر برای رنگزای D.Y.۲۳۲، 1.47 به دست آمد (جدول ۳).

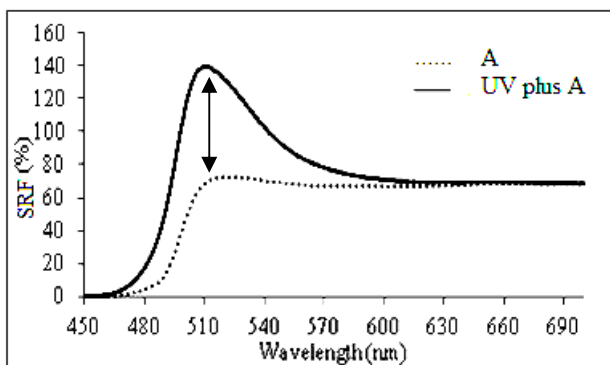
بازده کوانتومی فلورسانس نسبت فوتون‌های جذب شده به فوتون‌های نشر شده می‌باشد و توانایی مولکول را در نشر انرژی نورانی جذب شده نشان می‌دهد. مقدار آن را می‌توان از رابطه ۳ محاسبه نمود [۲۲].

۲-۳- طیف نشری در حالت جامد

میزان نشر فلورسانس در بستر رزین‌ها از طریق منحنی‌های انعکاسی در دو حالت حذف و اضافه‌شدن منبع نوری UV به منبع نوری A محاسبه شد (شکل ۲). منحنی‌های انعکاسی تحت دو منبع نوری A و UV+A به ترتیب نشان‌دهنده فاکتور تشعشعات انعکاسی و فاکتور تشعشعات کلی می‌باشند. فاکتور تشعشعات کلی مجموع فاکتور تشعشعات انعکاسی و فاکتور تشعشعات فلورسنسی می‌باشد و با نماد $\beta_T(\lambda)$ نشان داده می‌شود:

$$\beta_T(\lambda_i) = \beta_S(\lambda_i) + \beta_L(\lambda_i) \quad (4)$$

$\beta_T(\lambda_i)$ فاکتور تشعشعات کلی، $\beta_S(\lambda_i)$ فاکتور تشعشعات انعکاسی و $\beta_L(\lambda_i)$ نشر فلورسانس نمونه در طول موج λ_i می‌باشد. بنابراین اختلاف میان دو منحنی انعکاسی تحت منابع نوری A و UV+A بیانگر میزان نشر فلورسانس، β_L ، در هر طول موج می‌باشد [۲۳]. برای محاسبه میزان نشر فلورسنسی هر نمونه یک بار اختلاف انعکاس دو منحنی انعکاسی در طول موج بیشینه نشر محاسبه شد و بار دیگر اختلاف سطح بین دو منحنی انعکاسی در دو حالت حذف یا اضافه گردیدن منبع نوری UV محاسبه گردید و نتایج در هر دو حالت بررسی و مقایسه شد.



شکل ۲: منحنی انعکاسی در دو حالت حذف و اضافه شدن نور UV.

۳-۲-۱- رزین آلکید بلند روغن

میزان نشر فلورسانس محاسبه شده و داده‌های رنگ‌سنجی برای نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲ در رزین آلکید بلند روغن به شرح جدول ۴ می‌باشد و تصاویر آنها زیر نور UV در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۴: داده‌های اسپکترورادایومتر برای رنگزای D.Y.۲۳۲ در رزین آلکید بلند روغن.

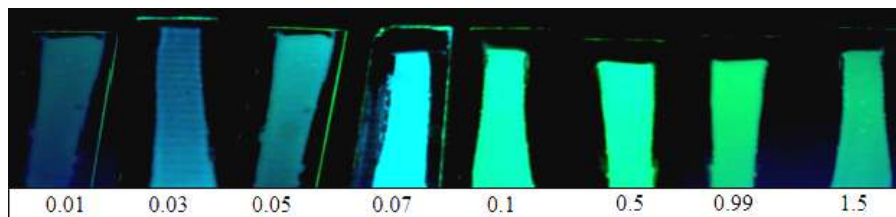
| ماده رنگزا ^۱ (%) | β_L ^۲ | β_L ^۳ | λ_{max} (nm) ^۴ | L^* | a^* | b^* |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------|--------|--------|
| ۰,۰۱ | ۴,۷ | ۴۹۱ | ۵۰۳ | ۸۶,۷۳ | -۱۱,۰۳ | ۲۴,۶۹ |
| ۰,۰۳ | ۱۷,۶ | ۱۴۶۰ | ۵۰۰ | ۸۹,۳۷ | -۲۶,۲۳ | ۴۲,۲۳ |
| ۰,۰۵ | ۳۳,۲ | ۲۱۴۰ | ۵۰۲ | ۹۰,۱۷ | -۳۸,۶ | ۶۲,۰۸ |
| ۰,۰۷ | ۲۷,۱ | ۲۰۸۰ | ۵۰۵ | ۸۹,۳۲ | -۳۰,۶۸ | ۷۸,۷۹ |
| ۰,۱ | ۵۱,۵ | ۳۱۰۰ | ۵۰۷ | ۹۲,۱۱ | -۴۶,۶۱ | ۸۲,۵۲ |
| ۰,۵ | ۶۶,۹ | ۴۱۱۰ | ۵۱۱ | ۹۵,۱۵ | -۵۱,۷۱ | ۹۳,۴ |
| ۰,۹۹ | ۴۹,۱ | ۳۳۳۰ | ۵۱۰ | ۹۳,۸۶ | -۴۵,۲۹ | ۹۱,۳۱ |
| ۱,۵ | ۴۶,۵ | ۳۶۵۰ | ۵۲۳ | ۹۲,۷۹ | -۳۵,۹۸ | ۱۰۴,۸۲ |

^۱ ضخامت همه نمونه‌ها ۳۷ میکرون می‌باشد.

^۲ اختلاف میان دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A در طول موج بیشینه نشر

^۳ اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A

^۴ طول موج بیشینه نشر



شکل ۳: تصاویر نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲ در رزین آلکید بلند روغن زیر نور UV ($\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$).

در ورنی مالئیک در جدول ۵ آمده است و تصاویر آنها زیر نور UV در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های جدول ۵ و تصاویر شکل ۴ با افزایش درصد وزنی رنگزای D.Y.۲۳۲ در رزین مورد نظر تا ۰.۵ درصد نشر فلورسانس روند افزایشی داشته و از ۰.۵ درصد تا ۰.۹۹ درصد با آنکه مقدار رنگزا دو برابر شده است ولی شدت نشر تفاوت زیادی نمی‌کند و در ۱.۵ درصد نیز نشر به میزان کمی کاهش داشته است. تصاویر زیر نور UV نیز از ۰.۵-۱.۵ درصد وزنی تقریباً نشر یکسانی دارند.

طول موج بیشینه نشر نشان دهنده نشر سبز نمونه‌ها می‌باشد. مقادیر رنگ‌سنجی ($L^* a^* b^*$) فام نمونه‌ها را زرد مایل به سبز نشان می‌دهد. همچنین با توجه به توضیحات ارائه شده در قسمت رزین آلکید بلند روغن می‌توان از روی مقادیر L^* و a^* به شدت فلورسانس نمونه‌ها پی‌برد.

۳-۲-۳- ورنی فنولیک هیت ست

میزان نشر فلورسانس و مقادیر رنگ‌سنجی محاسبه شده برای نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲ در ورنی فنولیک هیت ست در جدول ۶ آورده شده و تصاویر آنها زیر نور UV در شکل ۵ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های جدول، میزان نشر فلورسانس محاسبه شده از هر دو روش روند یکسانی را نشان می‌دهند. با افزایش درصد وزنی D.Y.۲۳۲ در رزین آلکید بلند روغن، شدت نشر افزایش یافته که در ۰.۵ درصد به بیشینه مقدار خود می‌رسد و در درصدهای بالاتر روند کاهش نشر مشاهده می‌شود. به بیان دیگر ۰.۵ درصد نقطه خود خاموش شوندگی D.Y.۲۳۲ در رزین آلکید بلند روغن می‌باشد.

طول موج بیشینه نشر نشان دهنده نشر سبز نمونه‌های جامد می‌باشد. مقادیر رنگ‌سنجی ($L^* a^* b^*$) نشان دهنده فام زرد مایل به سبز نمونه‌ها می‌باشد. این مقادیر علاوه بر مشخص کردن فام، فلورسنت بودن نمونه‌ها را نیز نشان می‌دهند که این مساله در مقدار a^* و L^* مشهود است. با افزایش خاصیت فلورسانس میزان روشنایی که از سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود بیشتر شده و مقدار L^* افزایش می‌یابد و از آنجایی که نمونه‌ها فلورسانس سبز دارند، با افزایش شدت فلورسانس مقدار a^* نیز افزایش یافته است. با کاهش شدت فلورسانس، مقادیر L^* و a^* نیز کاهش می‌یابند.

۳-۲-۲- ورنی مالئیک

میزان نشر فلورسانس محاسبه شده و داده‌های رنگ‌سنجی برای نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲

جدول ۵: داده‌های اسپکتروادیومتر برای رنگزای D.Y. ۲۳۲ در ورنی مالئیک.

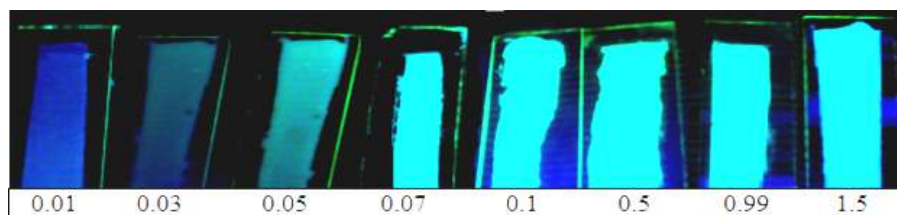
| ماده رنگزا ^۱ (%) | β_L ^۲ | β_L ^۳ | λ_{max} (nm) ^۴ | L^* | a^* | b^* |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------|--------|-------|
| ۰.۰۱ | ۴.۱ | ۴۸۵ | ۴۹۲ | ۸۵.۰۹ | -۱۱.۷۲ | ۲۴.۱۶ |
| ۰.۰۳ | ۱۹.۲ | ۱۷۱۰ | ۴۹۳ | ۹۱.۲۵ | -۱۷.۶۸ | ۲۷.۴۶ |
| ۰.۰۵ | ۲۹.۸ | ۲۴۰۰ | ۵۰۲ | ۸۹.۸۹ | -۳۰.۸ | ۷.۰۹۷ |
| ۰.۰۷ | ۷۱.۷ | ۲۷۵۰ | ۵۰۱ | ۹۲.۷۳ | -۴۰.۹ | ۴۰.۹ |
| ۰.۱ | ۴۸.۵ | ۳۵۹۰ | ۵۰۵ | ۹۳.۴۲ | -۳۷.۹۵ | ۸۱.۶۶ |
| ۰.۵ | ۵۵.۱ | ۳۹۹۰ | ۵۱۵ | ۹۴.۴ | -۴۷.۰۲ | ۸۶.۱۳ |
| ۰.۹۹ | ۵۱.۶ | ۴۰۴۰ | ۵۲۴ | ۹۳.۶۵ | -۳۱.۴۴ | ۹۷.۵۸ |
| ۱.۵ | ۴۱.۸ | ۳۲۹۰ | ۵۲۶ | ۹۰.۸۷ | -۲۷.۲۹ | ۹۷.۱۳ |

^۱ ضخامت همه نمونه‌ها ۳۷ میکرون می‌باشد.

^۲ اختلاف میان دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A در طول موج بیشینه نشر

^۳ اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A

^۴ طول موج بیشینه نشر



شکل ۴: تصاویر نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲ در ورنی مالئیک زیر نور UV ($\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$).

جدول ۶: داده‌های اسپکترومتر برای رنگزای D.Y.۲۳۲ در ورنی فنولیک هیت ست.

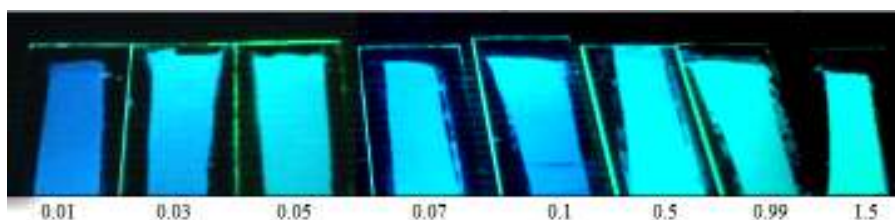
| ماده رنگزا ^۱ (%) | β_L^2 | β_L^3 | λ_{max}^4 (nm) | L^* | a^* | b^* |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------------------|-------|--------|-------|
| ۰,۰۱ | ۲,۶ | ۶۵۴ | ۵۱۷ | ۸۷,۳۳ | -۱۴,۷۸ | ۳۵,۹۳ |
| ۰,۰۳ | ۴,۸ | ۷۳۲ | ۵۱۴ | ۸۵,۳۳ | -۲۰,۴۳ | ۵۷,۲۵ |
| ۰,۰۵ | ۱۲,۱ | ۴۹۴ | ۵۳۳ | ۸۷,۹۲ | -۲۳,۲۵ | ۹۶,۸۹ |
| ۰,۰۷ | ۱۰,۹ | ۱۲۵۰ | ۵۱۰ | ۸۴,۰۲ | -۱۹,۰۵ | ۷۱,۷۲ |
| ۰,۱ | ۱۳,۵ | ۱۴۸۰ | ۵۱۲ | ۸۶ | -۱۹,۰۱ | ۷۹,۳۸ |
| ۰,۵ | ۱۴,۲ | ۹۴۷ | ۵۲۲ | ۸۵,۷۲ | -۲۵,۷۹ | ۹۰,۷۶ |
| ۰,۹۹ | ۱۸,۷ | ۱۷۷۰ | ۵۳۰ | ۸۹,۹۲ | -۲۶,۱۱ | ۹۹,۲۱ |
| ۱,۵ | ۱۱,۷ | ۱۳۱۰ | ۵۳۲ | ۸۵,۳۶ | -۱۳,۵۹ | ۹۸,۱۳ |

^۱ ضخامت همه نمونه‌ها ۳۷ میکرون می‌باشد.

^۲ اختلاف میان دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A در طول موج بیشینه نشر

^۳ اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A

^۴ طول موج بیشینه نشر



شکل ۵: تصاویر نمونه‌های جامد حاوی درصد وزنی‌های مختلف از رنگزای D.Y.۲۳۲ در ورنی فنولیک هیت ست زیر نور UV ($\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$).

فلوئوروفر^۲، مولکول دهنده^۳ و رزین‌ها مولکول گیرنده^۴ نامیده می‌شوند. انتقال انرژی رزونانس از مولکول مولکول دهنده در مرحله تهییج به مولکول گیرنده در مرحله پایه در نتیجه برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی‌های آنها برقرار می‌شود. در این حالت طیف نشری مولکول دهنده با طیف جذبی مولکول گیرنده هم‌پوشانی دارد. هر چه این هم‌پوشانی طیفی بیشتر باشد انتقال انرژی رزونانس بیشتری انجام می‌شود. در نتیجه کاهش شدت فلورسانس بیشتری مشاهده می‌شود. میزان هم‌پوشانی طیفی بیشتری در ورنی فنولیک نسبت به ورنی مالئیک مشاهده شد و در رزین آلکید نیز هم‌پوشانی طیفی مشاهده نشد. این مسأله را می‌توان از روی ساختمان رزین‌ها هم بررسی کرد. نمای شماتیکی از ساختار رزین‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است که البته با توجه به اینکه رزین‌های مورد استفاده در این تحقیق سنتزی نیستند، دسترسی به ساختار دقیق آنها ممکن نمی‌باشد. هر سه رزین در ساختارشان حلقه‌های آروماتیک دارند که جاذب UV می‌باشد. در این میان ورنی فنولیک به دلیل دارا بودن حلقه آروماتیک بیشتر، جذب بیشتری نسبت به دو رزین دیگر دارد و به دنبال آن هم‌پوشانی طیفی بیشتری با طیف نشری رنگزای D.Y.۲۳۲ خواهد داشت.

با توجه به میزان نشر فلورسانس محاسبه شده و تصاویر زیر نور UV می‌توان مشاهده کرد که با افزایش درصد وزنی رنگزای D.Y.۲۳۲ تا ۰,۹۹ درصد وزنی میزان نشر افزایش داشته و با اضافه شدن ۰,۵ درصد دیگر از رنگزای D.Y.۲۳۲ نشر نمونه کمی کاهش یافته است که البته این کاهش شدت فلورسانس جزئی بوده و فقط از طریق دستگاهی قابل مشاهده است و تصاویر زیر نور UV شدت تقریباً یکسانی را نشان می‌دهند. طول موج بیشینه نشر نشان‌دهنده نشر سبز نمونه‌ها می‌باشد. مقادیر رنگ‌سنجی ($L^* a^* b^*$) فام نمونه‌ها را زرد مایل به سبز نشان می‌دهد. همچنین با توجه به توضیحات ارائه شده در قسمت رزین آلکید بلند روغن می‌توان از روی مقادیر L^* و a^* به شدت فلورسانس نمونه‌ها پی برد.

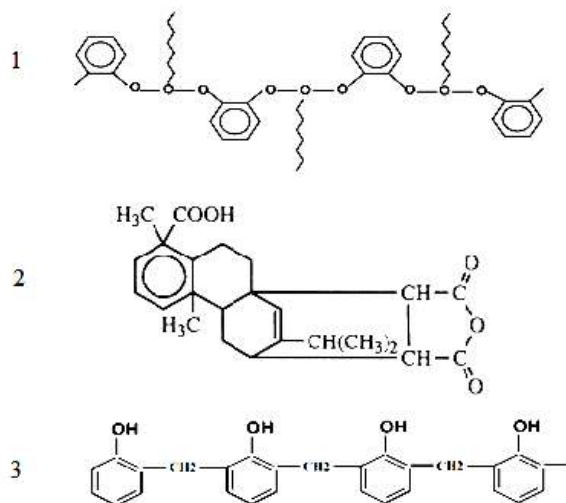
به منظور مقایسه شدت فلورسانس رنگزای D.Y.۲۳۲ در سه بستر رزینی مختلف، منحنی‌های انعکاسی آن‌ها به صورت یکجا در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که شدت فلورسانس رنگزای D.Y.۲۳۲ در دو بستر آلکید و مالئیک بسیار بیشتر از بستر فنولیک می‌باشد که البته شدت فلورسانس در رزین آلکید نسبت به مالئیک کمی بیشتر است. دلیل اختلاف شدت نشر در رزین‌های مختلف را می‌توان طبق قاعده انتقال انرژی رزونانس فلورسانس^۱ توضیح داد [۱۳]. بنا بر این قاعده رنگزای D.Y.۲۳۲ به عنوان

2- Fluorophore

3- Donor

4- Acceptor

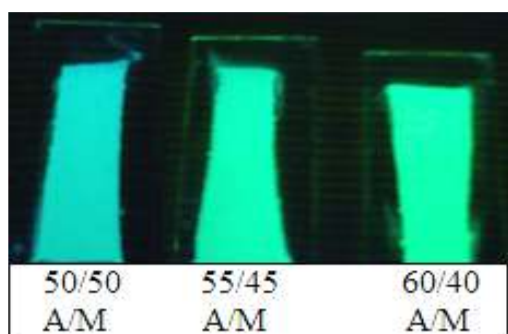
1- Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)



شکل ۸: شمایی از ساختار رزین‌ها (۱) رزین آلکید بلند روغن، (۲) رزین مالئیک (عدد اسیدی بالا)، (۳) رزین فنولیک (ساختار خطی).

۳-۲-۴- مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک

از آنجایی که نقطه خاموش شوندگی در هر دو رزین ۰٫۵ درصد بدست آمد، نمونه‌های جامد حاوی ۰٫۵ درصد از رنگزای D.Y. ۲۳۲ در سه درصد ترکیب مختلف از رزین مخلوط تهیه گردید و طیف انعکاسی آنها تحت دو منبع نوری A و UV+A بدست آمد. مقادیر رنگ سنجی و میزان نشر فلورسانس محاسبه شده برای نمونه‌ها در جدول ۷ آورده شده و تصاویر نمونه‌ها زیر نور UV در شکل ۹ نشان داده شده است.



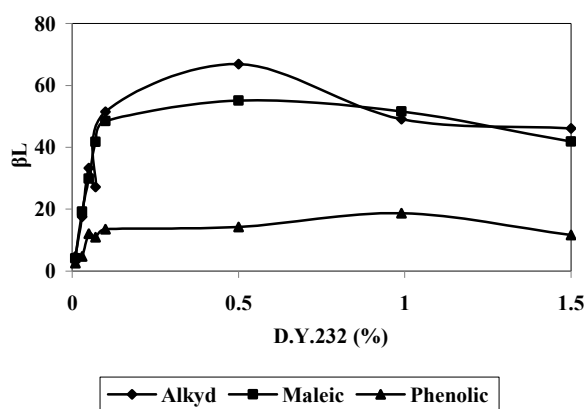
شکل ۹: تصاویر مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک حاوی ۰٫۵ درصد وزنی رنگزای D.Y. ۲۳۲ زیر نور UV ($\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$)

با توجه به مقادیر نشر فلورسانس محاسبه شده و تصاویر نشان داده شده در شکل ۹، میزان نشر فلورسانس در مخلوط ۴۰٫۶۰ رزین آلکید بلند روغن به ورنی مالئیک بیشتر از مخلوط ۴۵٫۵۵ و ۵۰٫۵۰ می‌باشد. به بیان دیگر با اضافه شدن مقدار آلکید و کم شدن مقدار مالئیک میزان نشر افزایش یافته است.

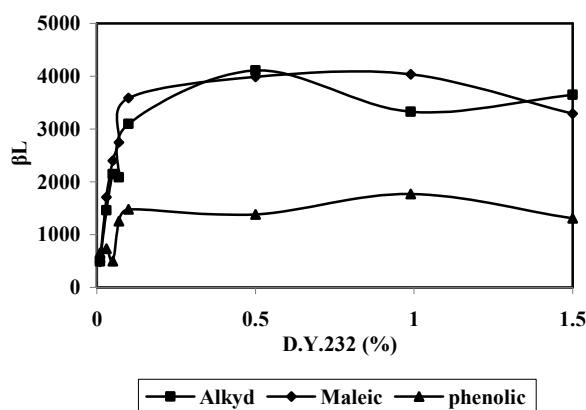
در نتیجه کاهش بیشتری در شدت فلورسانس رنگزای D.Y. ۲۳۲ در بستر ورنی فنولیک مشاهده می‌شود.

در توضیح شکل ۸ باید گفت که رزین مالئیکی که در چاپ افست استفاده می‌شود از نوع رزین‌های مالئیک قابل حل در هیدروکربن^۱ می‌باشند که عدد اسیدی آنها کمتر از ۲۵ است [۱۹].

شکل‌های ۶ و ۷ نشان دهنده سازگاری خوب رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک با رنگزای D.Y. ۲۳۲ هستند، درحالی که شدت نشر رنگزای D.Y. ۲۳۲ در ورنی فنولیک هیت ست نسبت به آنها کمتر است. در مقایسه بین دو رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک، شدت نشر در رزین آلکید بلند روغن و در ۰٫۵ درصد کمی بیشتر از ورنی مالئیک می‌باشد. با توجه به نتایج بالا دو رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک انتخاب گردید و خواص نشری-انعکاسی رنگزای D.Y. ۲۳۲ در رزین مخلوط نیز بررسی شد.



شکل ۶: منحنی شدت فلورسانس نمونه‌های جامد بر حسب غلظت رنگزای D.Y. ۲۳۲ (روش محاسبه اختلاف انعکاس دو منحنی انعکاسی در طول موج بیشینه نشر).



شکل ۷: منحنی شدت فلورسانس نمونه‌های جامد بر حسب غلظت (روش محاسبه اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی می‌باشد).

1- Hydrocarbon-soluble maleic resin

جدول ۷: داده‌های اسپکتروادیومتر برای رنگزای D.Y.۲۳۲ در مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک.

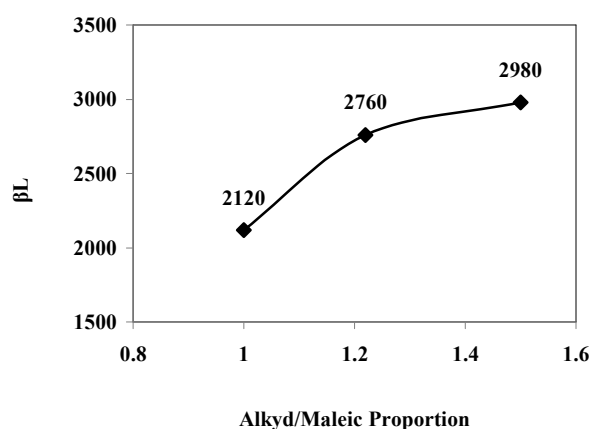
| ماده رنگزای ^۱ (%) | نسبت (مالئیک/آلکید) | β_L ^۲ | β_L ^۳ | λ_{max} (nm) ^۴ | L* | a* | b* |
|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------|--------|-------|
| ۰,۵ | ۵۰,۵۰ | ۲۵,۸ | ۲۱۲۰ | ۵۰۲ | ۹۱,۶ | -۲۷,۸۵ | ۵۶,۲۲ |
| ۰,۵ | ۵۵,۴۵ | ۳۰,۸ | ۲۷۶۰ | ۵۰۳ | ۸۹,۶۷ | -۳۵,۲۳ | ۶۷,۹۵ |
| ۰,۵ | ۶۰,۴۰ | ۴۱,۶ | ۲۹۸۰ | ۵۰۲ | ۹۱,۶۳ | -۳۷,۸۱ | ۷۲,۰۶ |

^۱ ضخامت همه نمونه ها ۳۷ میکرون می باشد.

^۲ اختلاف میان دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A در طول موج بیشینه نشر

^۳ اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی بدست آمده تحت منابع نوری A و UV+A

^۴ طول موج بیشینه نشر



شکل ۱۱: منحنی شدت فلورسانس مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک حاوی ۰,۵٪ رنگزای D.Y.۲۳۲ برحسب درصد اختلاط دو رزین. (روش محاسبه اختلاف سطح زیر دو منحنی انعکاسی می باشد).

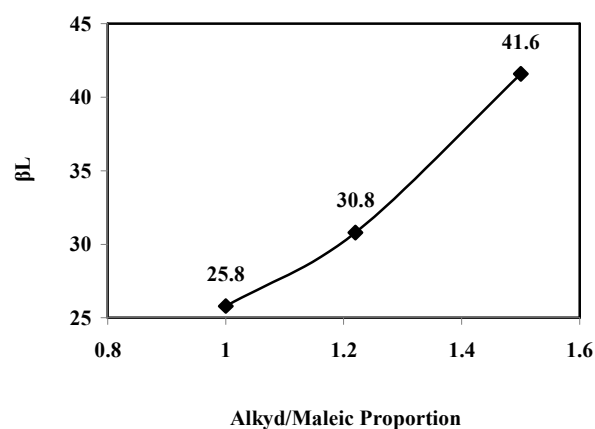
۴- نتیجه گیری

رنگزای D.Y.۲۳۲ به روش مایکروویو سنتز گردید. خواص نثری این ترکیب در بستر رزین‌های مورد استفاده در صنعت چاپ افسست شامل رزین آلکید بلند روغن، ورنی مالئیک و ورنی فنولیک هیت ست و مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک در درصد ترکیب‌های مختلف با دستگاه اسپکتروادیومتر مطالعه گردید. بیشینه مقدار نشر برای رنگزای D.Y.۲۳۲ در بستر رزین‌ها به ترتیب ۰,۵، ۰,۵، ۰,۹۹ به دست آمد. در مخلوط رزین آلکید بلند روغن و مالئیک نسبت ۴۰,۶۰ آنها از شدت نشر بیشتری برخوردار است.

مقادیر رنگ‌سنجی ($L^* a^* b^*$) فام نمونه‌ها را زرد مایل به سبز نشان می‌دهد. در مخلوط ۴۰,۶۰ که شدت فلورسانس بیشتری مشاهده می‌شود مقدار L^* بیشترین مقدار را دارد و a^* نیز نشان می‌دهد که میزان سبزی نمونه‌ها بیشتر شده است. در نتیجه مقادیر L^* و a^* موید فلورسانس سبز نمونه‌ها می‌باشند.

در دو شکل ۱۰ و ۱۱ منحنی شدت فلورسانس رنگزای D.Y.۲۳۲ بر حسب درصد اختلاط دو رزین آلکید و مالئیک نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود شدت فلورسانس رنگزای ۲۳۲ در D.Y. در مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک با نسبت اختلاط ۴۰,۶۰ بیشتر می‌باشد و این مخلوط بستر مناسبی برای تهیه مرکب فلورسنت می‌باشد.



شکل ۱۰: منحنی شدت فلورسانس مخلوط رزین آلکید بلند روغن و ورنی مالئیک حاوی ۰,۵ درصد ورنی رنگزای D.Y.۲۳۲ برحسب درصد اختلاط دو رزین (روش محاسبه اختلاف انعکاس دو منحنی انعکاسی در طول موج بیشینه نشر می باشد).

۵- مراجع

1. Sh. Zhou, J. Jia, J. Gao, L. Han, Y. Li, W. Sheng, The one-pot synthesis and fluorimetric study of 3-(2'-benzothiazolyl)coumarins. *Dyes Pigm.* 86(2010), 123-128.
2. R. M. Christie, Ch. Lui, Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. *Dyes Pigm.* 42(1999), 85-93.
3. R. M. Christie, Ch. Lui, Studies of fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(2'-benzimidazolyl) coumarins. *Dyes Pigm.* 47(2000), 79-89.
4. F. Nourmohammadian, S. Norozy, Application of non-corrosive acids in three-component, one-pot synthesis of commercial coumarin dye. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 102-109.
5. R. M. Christi, K. M. Morgan, M. S. Islam, Molecular design and synthesis of N-arylsulfonated coumarin fluorescent dyes and their application to textile. *Dyes Pigm.* 76(2008), 741-747.
6. N. R. Ayyangar, K. V. Srinivasan, T. Daniel, Polycyclic compound part VI. Structural feature of C.I. Disperse yellow 232. *Dyes Pigm.* 13(1990), 301-310.
7. F. Ye, J. Gao, W. Sheng, J. Jia, One-pot synthesis of coumarin derivatives. *Dyes Pigm.* 77(2008), 556-558.
8. J. S. Owska, W. Czajkowski, R. A. Y. Podsiadł, The photostability of some fluorescent disperse dyes derivatives of coumarin. *Dyes Pigm.* 49(2001), 187-191.
9. F. Nourmohammadian, M. Gholami Davoodzadeh, Microwave-Promoted one-pot syntheses of coumarin dyes. *Synth. Commun.* 40(2010), 901-909.
10. Nourmohammadian, Color chemistry. 1st Trans, Issue, ICST, Tehran, 1997, 98-99.
11. S.-N. Kim, N. H. Kim, Y. S. Park, H. Kim, S. Lee, Q. Wang, Y. K. Kim, 7-Diethylamino-3(2'-benzoxazolyl)-coumarin is a novel microtubule inhibitor with antimitotic activity in multidrug resistant cancer cells. *Biochem. Pharmacol.* 77(2009), 1773-1779.
12. S. Lee, K. Sivakumar, W. Shin, F. Xiea, Q. Wang, Synthesis and anti-angiogenesis activity of coumarin derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16(2006), 4596-4599.
13. J. R. Lakowicz, Principle of fluorescent spectroscopy. 3th Ed, Springer, Maryland. 2006, 205-229.
14. H. Zhu, R. C. Derksen, C. R. Krause, R. D. Fox, R. D. Brazee, H. E. Ozkan, Effect of solution pH condition on fluorescent of spray deposition tracers. *Am. Soc. Agric. Eng.* 21(2005), 325-329.
15. Zhu, R. C. Derksen, C. R. Krause, R. D. Fox, R. D. Brazee, H. E. Ozkan, Fluorescent intensity of dye solution under different pH condition. *ASTM. Int.* 2(2005), 1-7.
16. E. Loewenthal, Y. Tomkiewicz, A. Weinreb, An effect of concentration and excitation wavelength on the emission spectrum of pyrene monomer. *Chem. Phys. Lett.* 2(1968), 29-30.
17. Kh. Firoz, S. Ameen, M. Song, H. S. Shin, Influence of excitation wavelength on photoluminescence spectrum of AL doped ZnO films. *J. Lumin.* 134(2013), 160-164.
18. S. Bastani, M. Pishvaei, M. Jalili, Sh.Sorooshnia, The effect of pigment concentration and particle size distribution on the rheological behavior of lithography inks. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 91-103.
19. R. H. Leach, R. J. Pierce, The Printing Ink Manual. 5th Ed, Springer, London. 1993, 221-301.
20. Kippan, Hand Book of Print Media: Technologys and Production Methods. Springer Germany. 2001, 137.
21. X. Wencai, Y. Yin, S. Jiayue, Study on preparation and properties of fluorescent offset printing ink. *Adv. Mater. Res.* 174 (2011), 393-396.
22. F. Nourmohammadian, Novel aza-substituted benzothiazol and 1,2,4-Triazol dyes: synthesis, characterization and properties. *Prog. Color Colorants Coating.* 6(2013), 37-49.
23. S. H. Amirshahi, F. Agahian, Computational Color Physics. Arkan Danesh, Tehran. 2007, 254-281.