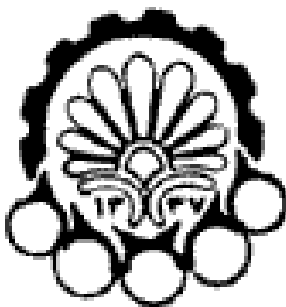


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی نساجی و علوم الیاف

سنتز یک رنگزای جدید بر پایه نفتالیمید و بررسی خواص کالای پلی استر و

مخلوط پشم - پلی استر رنگرزی شده با آن

نگارش

موسی صادقی کیاخانی

اساتید راهنما

دکتر مختار آرامی

دکتر کمال الدین قرنجیگ

استاد مشاور

جواد مختاری

مهر ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

فرم اطلاعات پایان نامه

کارشناسی - ارشد و دکترا

تاریخ:

شماره:

معاونت پژوهشی

فرم پروژه تحصیلات تکمیلی 7

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: موسی صادقی کیاخانی
شماره دانشجویی 85128043

دانشجوی آزاد بورسیه معادل
دانشکده: نساجی رشته تحصیلی: شیمی نساجی - علوم الیاف گروه:

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر مختار آرامی
نام و نام خانوادگی: دکتر کمال الدین قرنجیگ

درجه و رتبه: دانشیار
درجه و رتبه: استادیار

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: دکتر جواد مختاری
نام و نام خانوادگی:

درجه و رتبه: استادیار
درجه و رتبه:

عنوان پایان نامه به فارسی: سنتز یک رنگزای جدید بر پایه نفتالیمید و بررسی خواص کالای پلی استر و مخلوط پشم - پلی استر رنگرزی شده با آن

عنوان پایان نامه به انگلیسی: Synthesis of novel monoazo disperse dyes based on naphthalimide and investigation on their dyeing properties on polyester and wool-polyester blend fabrics

نوع پروژه: کارشناسی ارشد کاربردی بنیادی
سال تحصیلی: 85-87 دکترا توسعه ای نظری

تاریخ شروع: 86/7/1 تاریخ خاتمه: 87/7/23 تعداد واحد: 6 سازمان تأمین کننده اعتبار:

واژه های کلیدی به فارسی: سنتز، مواد رنگزای دیسپرس، نفتالیمید، مواد رنگزای آزو، 4-آمینوبوتیریک اسید
واژه های کلیدی به انگلیسی: Synthesis, Disperse dyes, Naphthalimide, Azo dyes, 4-aminobutyric acid.

مشخصات ظاهری	تعداد صفحات	تصویر	جدول	نمودار	نقشه	واژه نامه	تعداد مراجع	تعداد صفحات ضمیمه
زبان متن	فارسی	انگلیسی	چکیده	فارسی	انگلیسی	22	46	22

یادداشت

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه

استاد: دکتر مختار آرامی - دکتر کمال الدین قرنجیگ

دانشجو: موسی صادقی کیاخانی

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

1: ارائه به معاونت پژوهشی به همراه یک نسخه الکترونیکی از پایان نامه و فرم اطلاعات پایان نامه بصورت PDF همراه چاپ چکیده (فارسی انگلیسی) و فرم اطلاعات پایان نامه
2: ارائه به کتابخانه دانشکده (شامل دو جلد پایان نامه به همراه نسخه الکترونیکی فرم در لوح فشرده طبق نمونه اعلام شده در صفحه خانگی کتابخانه مرکزی)

تقدیم به ...

خانواده عزیزم و همه کسانی که مشوقم بودند

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر مختار آرامی و جناب آقای دکتر کمال الدین قرنجیگ که هم از جنبه مادی و هم معنوی همواره راهنما و مشوق اینجانب در جهت انجام کارهای پایان نامه بوده اند و مسیر تحقیق، تعلیم و تربیت را به من آموختند کمال تشکر و قدر دانی را دارم و آرزوی موفقیت روزافزون برای هر دو استاد دلسوز را دارم.

چکیده

یکسری مواد رنگزای مونوآزوی دیسپرس جدید بر پایه N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید با استفاده از نمک دی آزونیوم ۴-آمینو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید و کوپلرهای مختلف سنتز شدند. رایج ترین ماده اولیه جهت تهیه مواد رنگزای نفتالیمیدی آسنتین می باشد. به ترتیب با انجام واکنش های نیتراسیون، اکسیداسیون، ایمیددارکردن، احیا، دی آزوتاسیون و کوپلینگ مواد رنگزا بدست آمدند. مواد واسطه و مواد رنگزا با استفاده از تکنیک های خالص سازی مثل ری کریستالیزاسیون، TLC و ستون کروماتوگرافی خالص شدند. سپس مواد خالص شده با استفاده از DSC، $^1\text{HNMR}$ ، آنالیز عنصری و UV-Visible شناسایی شدند. ویژگی های اسپکتروفتومتری مواد رنگزای سنتز شده در حلال های مختلف جهت بدست آوردن طول موج ماکزیمم جذب، مقدار ضریب جذب مولار و اثر سولواتوکرومیسم بررسی شد. طول موج ماکزیمم جذب مواد رنگزای سنتز شده در استن بین ۴۰۹-۵۴۹ nm و ضریب جذب مولار مواد رنگزای سنتز شده بین ۲۳۷۷۴/۷-۳۸۹۳۹/۱ l/mol.cm بود. با تغییر حلال از کلروفرم به DMF ماکزیمم مقدار جذب برای همه مواد رنگزای سنتز شده افزایش یافت و اثر سولواتوکرومیسم مثبت مشاهده گردید. دیسپرسیون های مواد رنگزای سنتز شده در آبی که شامل یک دیسپرس کننده بود تهیه شدند و بر روی پارچه های پلی استر و مخلوط پشم-پلی استر به کار برده شدند. نمونه پارچه های رنگرزی شده نشان دادند که همه مواد رنگزای سنتز شده جهت رنگرزی پارچه های پلی استر و مخلوط پشم-پلی استر مناسب هستند و دارای فام های زرد تا قرمز متمایل به آبی روی پارچه ها می باشند و از ثبات ها و یکنواختی قابل قبولی بر روی کالاهای رنگرزی شده برخوردار می باشند.

واژه های کلیدی: سنتز، مواد رنگزای دیسپرس، نفتالیمید، مواد رنگزای آزو، ۴-آمینوبوتیریک اسید.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۲	مقدمه
۳	۱- طبقه‌بندی مواد رنگزا
۳	۱-۱- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی
۴	۱-۱-۱- مواد رنگزای آزو
۶	۱-۱-۲- مواد رنگزای آزو دیسپرس
۶	۱-۲- مواد واسطه و مواد رنگزای نفتالیمید
۷	۱-۳- ماده اولیه
۷	۱-۴- روند توسعه مواد رنگزای آزو دیسپرس نفتالیمید
۷	۱-۴-۱- مقایسه مواد رنگزای با پایه آزونفتالیمید با مواد رنگزا با پایه‌های مختلف
۸	۱-۴-۲- تفاوت بین ایزومرهای ۳-آمینو و ۴-آمینو در مواد رنگزای نفتالیمید
۱۰	۱-۴-۳- عامل‌های مؤثر در تغییر رنگ مواد رنگزای آزو نفتالیمید
۱۲	۱-۴-۴- مواد رنگزای آزونفتالیمید جهت کاربردهای خاص
۱۴	۱-۵- مروری بر رنگرزی پارچه مخلوط پشم-پلی استر
۱۹	۱-۶- اهداف
	فصل دوم
۲۲	۲- تجربیات
۲۲	۲-۱- مشخصات مواد مصرفی
۲۳	۲-۲- مشخصات دستگاه‌ها
۲۴	۲-۳- سنتز مواد واسطه
۲۴	۲-۳-۱- سنتز ۴-نیترو-۸،۱-انیدرید نفتالیک
۲۴	۲-۳-۲- سنتز ۴-نیترو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
۲۵	۲-۳-۳- سنتز ۴-آمینو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
۲۶	۲-۴- سنتز مواد رنگزا
۲۶	۲-۴-۱- دی آزوته کردن ۴-آمینو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
۲۷	۲-۴-۲- سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-N,N-دی اتیل آنیلین

- ۲۸ ۲-۴-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-۴'-N,N-دی اتیل متاتولوئیدین
- ۲۸ ۲-۴-۴-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-۴'-۳-استیل آمینو)-N,N-دی اتیل آنیلین
- ۲۹ ۲-۴-۵-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-۴-فنل
- ۲۹ ۲-۵-۳ تعیین ویژگی های طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی مواد رنگزای سنتز شده
- ۲۹ ۲-۶-۳ تهیه دیسپرسیون های مواد رنگزا
- ۳۰ ۲-۷-۳ رنگزای پارچه پلی استر
- ۳۱ ۲-۸-۳ رنگزای پارچه مخلوط پشم-پلی استر
- ۳۲ ۲-۹-۳ اندازه گیری ثبات رنگ
- ۳۲ ۲-۹-۱-۱ اندازه گیری ثبات رنگ در برابر نور
- ۳۳ ۲-۹-۲-۲ اندازه گیری ثبات شستشویی
- ۳۳ ۲-۹-۳-۳ اندازه گیری ثبات حرارتی
- ۳۳ ۲-۹-۴-۳ اندازه گیری ثبات سایشی
- ۳۳ ۲-۹-۵-۳ اندازه گیری ثبات در برابر عرق بدن
- فصل سوم
- ۳۶ ۳- نتایج و بحث
- ۳۶ ۳-۱-۳ سنتز نفتالیمیدها
- ۳۷ ۳-۱-۱-۳ سنتز ۴-نیترو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
- ۳۸ ۳-۱-۲-۳ آنالیز و شناسایی ۴-نیترو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
- ۳۹ ۳-۱-۳-۳ سنتز ۴-آمینو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
- ۴۰ ۳-۱-۴-۳ آنالیز و شناسایی ۴-آمینو-N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید
- ۴۱ ۳-۲-۳ سنتز مواد رنگزا
- ۴۱ ۳-۲-۱-۳ دی آزوتی کردن
- ۴۲ ۳-۲-۲-۳ کولینگ
- ۴۳ ۳-۲-۳-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-۴'-N,N-دی اتیل آنیلین
- ۴۵ ۳-۲-۴-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیمید-۴-آزو-۴'-N,N-دی اتیل متاتولوئیدین
- ۴۶ ۳-۲-۵-۳ سنتز N-اسید بوتیریک-۱،۸-نفتالیمید-۴-آزو-۲-استیل آمینو-۴'-N,N-

دی اتیل آنیلین

- ۴۸ ۳-۲-۶- سنتز N-اسید بوتیریک-۸،۱-نفتالیמיד-۴-آزو-۴-فنل
- ۵۰ ۳-۳- ویژگی های اسپکتروفتومتری مواد رنگزای سنتز شده
- ۵۳ ۳-۴- بررسی اثر سولواتو کرومیسم
- ۵۳ ۳-۵- رنگرزی پارچه پلی استر به روش HT
- ۵۴ ۳-۶- اندازه گیری ثبات رنگ
- ۵۴ ۳-۶-۱- ثبات شستشویی
- ۵۶ ۳-۶-۲- ثبات سایشی
- ۵۷ ۳-۶-۳- ثبات حرارتی و نوری
- ۵۸ ۳-۶-۴- مشخصات طیفی کالاهای پلی استر رنگرزی شده
- ۵۸ ۳-۷- رنگرزی پارچه مخلوط پشم-پلی استر
- ۶۰ ۳-۷-۱- ویژگی های رنگی مواد رنگزای سنتز شده بر روی پارچه مخلوط پشم-پلی استر
- ۶۱ ۳-۷-۲- بررسی ویژگی های ثباتی مواد رنگزای سنتز شده
- فصل چهارم
- ۶۳ ۴- نتیجه گیری
- ۶۴ ۵- پیشنهادات
- ۶۵ ۶- منابع
- ۶۸ ۷- ضمائم

فصل اول

مقدمه

مقدمه

از جمله مواد شیمیایی که به شدت با زندگی انسان عجین شده اند، مواد رنگزا می‌باشند. به جرأت می‌توان گفت که پیش از شروع تمدن، همزاد با انسان، مصرف رنگ نیز رواج یافته است. هر چند قرن‌ها مردم از مواد رنگزایی با منشأ گیاهی و یا حیوانی استفاده کرده اند، اما با ازدیاد جمعیت کره زمین، لزوم دست یافتن به یک منبع غنی از مواد رنگزا آشکار شد. در پی این هدف، نخستین ماده رنگزای سنتزی در سال ۱۸۵۶ بوسیله ویلیام هنری پرکین (W.H.Perkin) در یک آزمایشگاه در حومه لندن ساخته شد. بر همین مبنا اولین کارخانه ساخت ماده رنگزای سنتزی نیز تأسیس شد. از آن زمان به بعد هر روز استفاده از مواد رنگزای سنتزی آلی رونق بیشتری یافت [۱].

در کشور ایران نیز قرن‌هاست که از مواد رنگزا استفاده می‌شود و علی‌رغم آنکه بیش از ۱۵۰ سال است که کشورهای صنعتی در این زمینه پیشرفت قابل ملاحظه‌ای نموده اند، اما متأسفانه کشور ما هنوز در این زمینه محتاج واردات است. اگرچه منابع اولیه جهت ساخت مواد رنگزا بطور کامل و با قیمت ارزان در کشور یافت می‌شود، تاکنون پیشرفت قابل توجهی جهت رفع این نیازها به عمل نیامده است و به غیر از تولید محدود مواد رنگزای اسیدی راکتیو، کاتیونیک و مستقیم انواع دیگر مواد رنگزا از قبیل دیسپرس، گوگردی، آزوئیک وغیره، در کشورمان تولید نمی‌گردد [۲].

۱- طبقه‌بندی مواد رنگزا

مواد رنگزا را می‌توان به دو طریق مختلف طبقه‌بندی کرد:

- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی: این طبقه‌بندی، ساختار شیمیایی ماده رنگزا را از نظر گروه‌های کروموفوریک بررسی می‌کند.

- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر طبق کاربرد: این طبقه‌بندی، روش‌های رنگرزی و محدوده کاربردشان را برحسب نوع لیف بررسی و تحلیل می‌نماید.

اگر کل مواد رنگزا از لحاظ فنی ارزیابی شوند چنین نتیجه گرفته خواهد شد که این دو طبقه - بندی با یکدیگر تداخل پیدا می‌کنند، بدین معنی که به ندرت اتفاق می‌افتد که یک ماده رنگزا با یک طبقه‌بندی بر طبق ساختار شیمیایی فقط در یک طبقه‌بندی بر طبق کاربردی قرار گیرد و بالعکس. به همین صورت، بعضی از طبقه‌بندی‌های کاربردی را می‌توان برای دو یا چند کالا به کار برد، در صورتیکه مواد رنگزای دیگر، مخصوص یک کالای بخصوص هستند. برای مثال، از لحاظ شیمیایی مواد رنگزای راکتیو به صورت ترکیبات رنگی که دارای گروه یا گروه‌هایی هستند که قادرند با کالای مربوطه اتصال‌های کووالانس تشکیل دهند طبقه‌بندی می‌شوند [۳].

زمانی که طبقه‌بندی برحسب روش رنگرزی صورت گیرد، مواد رنگزا ممکن است آنیونیک، کاتیونیک، مستقیم و یا دیسپرس باشند و این مطلب بستگی به این دارد که قصد استفاده از این مواد رنگزا به ترتیب بر روی کدام یک از الیاف پروتئینی، سلولزی و یا پلی‌آمیدی می‌باشد. به علاوه بعضی از مواد رنگزای راکتیو، که دارای یک نوع ساختار شیمیایی بخصوص می‌باشند ممکن است برای رنگرزی چندین کالا مورد استفاده قرار گیرند، در صورتیکه مواد رنگزای راکتیو دیگر با داشتن همان نوع ساختار فقط برای رنگرزی یک کالای بخصوص مناسب است [۳].

از آنجا که مواد رنگزای سنتز شده در دسته مواد رنگزای آزو قرار می‌گیرد، شرح مختصری در مورد مواد رنگزای آزو داده می‌شود.

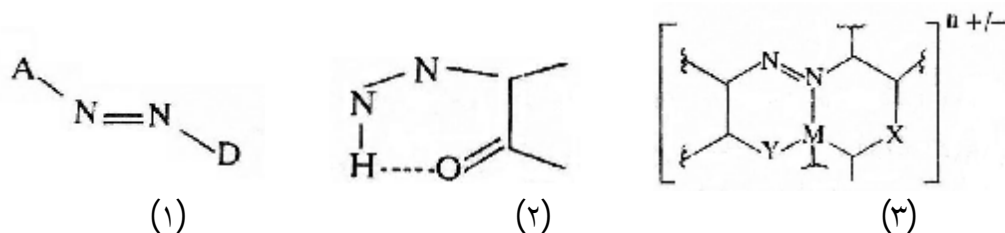
۱-۱- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی

مواد رنگزا بر طبق ساختار شیمیایی به گروه‌های مواد رنگزای آزو، آنتراکینون، خمی، ایندیگوئید، آریل کربونیوم، پلی‌متین، فتالوسیانین، نیترو، نیتروزو و دیگر مواد رنگزایی که در هیچ یک از طبقه‌های فوق نمی‌گنجد (مواد رنگزای متفرقه) تقسیم بندی شده اند [۳].

۱-۱-۱- مواد رنگزای آزو

مواد رنگزای آزو از لحاظ تجارتي مهمترين طبقه از مواد رنگزا هستند که تقريباً بيشتر از ۵۰% کل مجموع مواد رنگزای توليد شده در جهان را تشکيل می دهند. همچنين بيشترين تعداد از مواد رنگزای مطالعه شده و بيشترين حجم از مقالات مربوط به اين طبقه می باشد. به دو دليل آنها دارای اهميت ویژه ای هستند. اول اينکه دارای قدرت رنگی زيادی هستند (قدرت رنگی مواد رنگزای آزو حدود دو برابر بيشتر از مواد رنگزای آنتراکينون است). دوم اينکه آنها از مواد واسطه ای ساخته می شوند که به آسانی تهيه می شوند و دامنه وسیع اين مواد واسطه ای سبب می گردد که فامهاي متنوع رنگ ايجاد شوند [۳،۴].

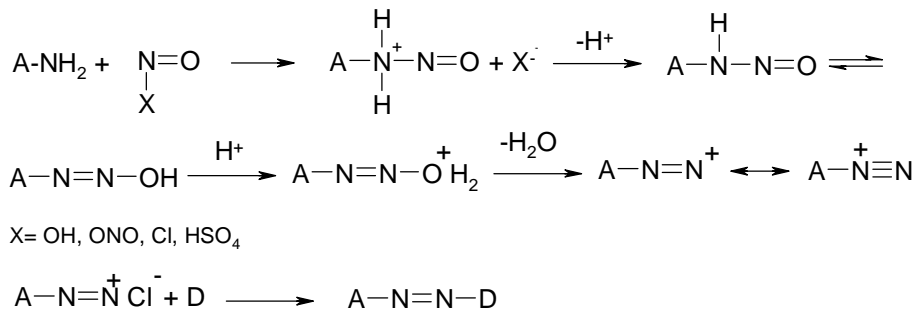
ساختار (۱) نمايش ساده از ساختار شيميايي مواد رنگزای آزو را نشان می دهد که در آن A و D معمولاً اجزا آروماتیک هستند. در مواد رنگزای قديمی A و D آروماتیکهای دارای استخلاف با گروههاي کربوکسيل بودند، اما به هر حال در سالهاي اخير هتروسايکلهاي آروماتیک به طور چشمگيري مورد استفاده قرار گرفته اند [۳،۴].



شکل ۱-۱- ساختار شيميايي مواد رنگزای آزو

بيشتر مواد رنگزای آزو شامل ترکیبی از یک گروه الکترون گیرنده مثل گروه A که در واقع یک هسته آروماتیک حاوي یک گروه کروموفور مثل گروه نيترو NO_2 - و یک گروه الکترون دهنده مثل هستههاي آروماتیک D که حاوي یک گروه اکسوکروم مثل NR_1R_2 و OH - است، می باشد [۳].

براي ساختن مواد رنگزای آزو باید یک آمين آروماتیک نوع اول را به وسيله HNO_2 يا NOCl يا HNO_3 يا H_2SO_4 در یک محيط اسیدی و آبی دي آزوته نمود و سپس نمک دي آزونيم حاصل را که یک الکتروفيل نسبتاً ضعيفی است با ترکیباتی نظير یک فنل و يا آريل آمين که جزء جفت شونده (Coupler) نامیده می شود جفت نمود (این واکنش در سال ۱۸۶۲ توسط پيتر گريس (Griess) کشف گردید). واکنشها در شکل ۱-۲ نشان داده شده اند [۳].



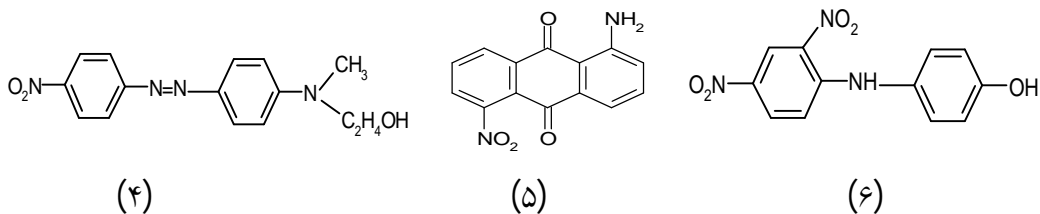
شکل ۱-۲- واکنش های تشکیل مواد رنگزای آزو [۳]

۱-۱-۲- مواد رنگزای آزو دیسپرس

این طبقه از مواد رنگزای تحت نام‌های متفاوت از قبیل مواد رنگزای استات، مواد رنگزای دیسپرس شده استات، مواد رنگزای دیسپرسیون و مواد رنگزای دیسپرسول شناخته شده اند. هم اکنون نام پذیرفته شده آن مواد رنگزای دیسپرس است که در سال ۱۹۲۳ معرفی شد.

بنا به تعریف، یک ماده رنگزای دیسپرس اساسا ماده رنگزایی است غیر محلول در آب که نسبت به الیاف غیر آبدوست مثل استات سلولز افینیته دارد، و معمولا در محیط‌های دیسپرس شده یکنواخت به کار می رود. با اینکه مواد رنگزای دیسپرس اساسا غیر قابل حل در آب هستند اما به مقدار خیلی کم در آب حل می شوند. درجه حلالیت ماده رنگزا و سرعت رنگزایی ممکن است بوسیله به کار بردن مواد دیسپرس کننده تغییر پیدا کند. اکثر مواد دیسپرس کننده آنیونیک هستند، اما بعضی از مواد فعال سطحی به کار رفته که مخصوصا حلالیت ماده رنگزا و یکنواختی آنها را بیشتر می کند غیر یونی هستند.

از لحاظ ساختار شیمیایی تقریبا تمامی مواد رنگزای دیسپرس آمین‌های نوع اول، دوم یا سوم از سه نوع اصلی: ۱- آمینو آزو بنزن ها، ۲- آمینو آنتراکینون ها، ۳- نیترو دی آریل آمین ها هستند و هیچ یک از آنها حاوی گروه‌های محلول سولفونیک اسید نیستند [۴].



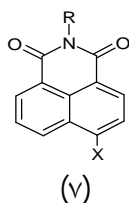
شکل ۱-۳- ساختار سه نوع اصلی از مواد رنگزای دیسپرس

مواد رنگزای آزو بیش از نیمی از کل مواد رنگزای دیسپرس را تشکیل می دهند و امروزه بیشتر طیف‌های رنگی را نیز شامل می شوند. استفاده از اجزاء دی آزو و جفت شونده هتروسیکلیک سبب ایجاد مواد رنگزای درخشان گردیده و در نتیجه محدوده فام‌ها گسترش یافته است. اخیرا نیز جهت

تهیه مواد رنگزایی با قدرت رنگی زیاد و درخشندگی بالا از ترکیبات نفتالیمید استفاده شده است و مواد رنگزای آزو نفتالیمید با خواص ثباتی اعم از ثبات شستشویی و تصعیدی خوب روی الیاف پلیمری مصنوعی بخصوص الیاف پلی استر کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند [۹-۵].

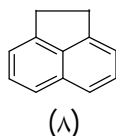
۱-۲- مواد واسطه و مواد رنگزای نفتالیمید

نفتالیمیدها ترکیباتی با ساختار (۷) هستند و از نظر شیمیایی، مخصوصاً زمانی که ترکیبات استخلافات دهنده الکترون مثل $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ در موقعیت ۴- یا ۵- آنها حضور داشته باشند، مواد رنگزای جالبی حاصل می‌شود [۹]. اثر الکترون گیرندگی گروه‌های CO در انیدرید یا ایمید این ترکیبات سبب شده است گروه‌های کلر، نیترو یا اسید سولفونیک در موقعیت ۴- یا ۵- به راحتی با گروه‌های آمینو، آریل اکسی، آلکوکسی و مرکاپتو جایگزین شوند [۷].



۱-۳- ماده اولیه

متداول ترین ماده اولیه برای تهیه مواد رنگزای نفتالیمیدی، آسنتین است، که به عنوان محصول فرعی از فرایندهای صنعتی زغال سنگ بدست می‌آید. این ماده یک ترکیب حلقوی با جرم مولکولی پایین است و جزء پلی هیدروکربن‌های آروماتیک محسوب می‌شود. این ترکیبات جزء ترکیبات غیر سرطانزا ولی آلاینده طبقه‌بندی شده‌اند. فرمول کلی آسنتین $C_{12}H_{10}$ با ساختار (۸) است. نام‌های مترادف آن آسنتن ۱،۲-دی هیدرو، ۱،۲-دی هیدرو آسنتن، ۱،۸-دی هیدرو آسنتالین، ۱،۸-دی هیدرو آسنتیلین، اتیلن نفتالین، ۱،۸-اتیلن نفتالین، نفتیلن اتیلن، پری اتیلن نفتالین می‌باشد.



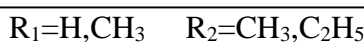
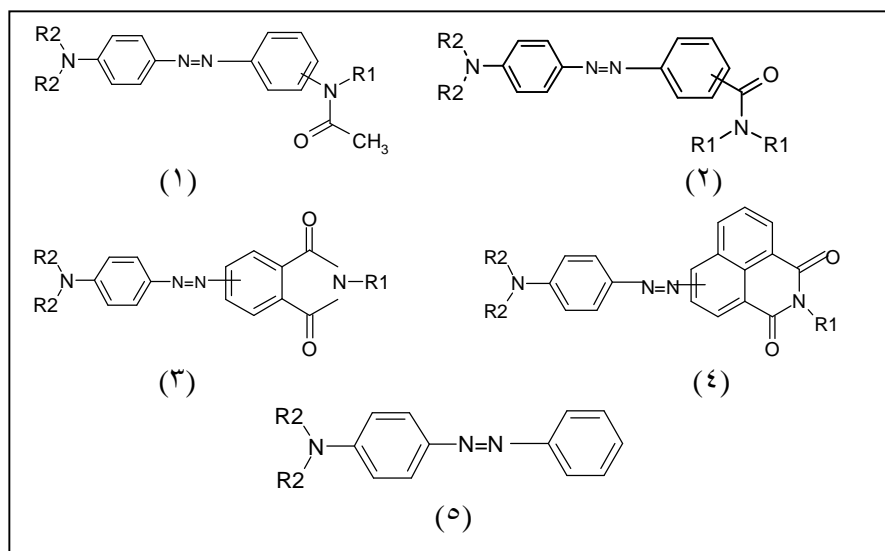
آسنتین کریستال جامد سفید رنگ و قابل احتراق است، نقطه ذوب یا انجماد آن $(^{\circ}C) -97$ و در آب غیر محلول است. ۵٪ اجزاء تشکیل دهنده زغال سنگ را آسنتین تشکیل می‌دهد. آسنتین به عنوان یک ماده واسطه مهم در تهیه مواد رنگزا و در تولید تعدادی از پلاستیک‌ها، داروها و همچنین به عنوان حشره کش و ضد قارچ به‌کار می‌رود. این ترکیبات در دود سیگار و بخارات متراکم خروجی از بنزین نیز ظاهر شده است.

۴-۱- روند توسعه مواد رنگزای آزو دیسپرس نفتالیمید

از آنجا که ماده رنگزای سنتز شده در این پروژه بر پایه آزونفتالیمید می باشد لذا تحقیقات انجام شده در این باره از سال ۱۹۸۵ تاکنون را می توان بصورت زیر دسته بندی و تشریح کرد:

۱-۴-۱- مقایسه مواد رنگزای با پایه آزونفتالیمید با مواد رنگزای با پایه های مختلف

در سال ۱۹۸۵ یکسری مواد رنگزای مونوآزو بر پایه نفتالیمید سنتز شدند و از لحاظ ویژگی های طیفی، شیمی- فیزیکی، ثبات تصعیدی و دمای تصعید اولیه با مواد رنگزای بر پایه آزوی دیگر مورد مقایسه قرار گرفتند (شکل ۱-۴) [۷]. مقایسه ویژگی های شیمی- فیزیکی و رنگزایی مواد رنگزای سنتز شده نشان می دهد که طبیعت و قرار گیری گروه های آمین در این سری از مواد رنگزا از اهمیت زیادی برخوردار است. بزرگترین شیفت باتوکرومی نسبت به مواد رنگزای (۵) مربوط به مواد رنگزای نفتالیمیدی می باشد و بزرگترین شیفت باتوکرومی مواد رنگزای با گروه نفتالیمیدی (۴) متعلق به ۴- N,N -دی آلکیل آمینو آزو بنزن می باشد. زمانی که امکان مزدوج شدن بین سیستم های آمینو و آلکیل آمینو وجود داشته باشد، شیفت های باتوکرومی بزرگی مشاهده می شود. مقادیر طول موج ماکزیمم جذب از لحاظ ساختاری به ترتیب $1 > 2 > 3 > 4$ می باشد. جا به جایی باتوکرومیک بیشتر وقتی مشاهده می شود که امکان کانجوگیشن بین سیستم های آمینو و آلکیل آمینو وجود داشته باشد. در همه موارد نقاط ذوب آمیدهای بدون استخلاف بالاتر از مشتقات N -متیل آنها می باشد، این پدیده می تواند به تجمع درون مولکولی نسبت داده شود. این رفتار همچنین به همین علت، در ثبات تصعیدی رنگزایی ها و همچنین دمای تصعید اولیه تأثیر می گذارد. بطور کلی، دمای تصعید اولیه بالا بوسیله مواد رنگزایی مشاهده می شود که گروه نفتالیمید در ساختارشان وجود دارد [۷]. در نتیجه مواد رنگزای بررسی شده نه تنها در سیستم کروموفر متفاوت هستند، بلکه در ویژگی های فیزیکی- شیمیایی و رنگزایی نیز متفاوت هستند. تمایل به تجمع پایدار، باعث ایجاد مواد رنگزای با ثبات حرارتی خوب می شود که در ثبات تصعیدی رنگزایی ها و در دمای تصعید اولیه آنها تأثیر زیادی دارد. به هر حال، در مواد رنگزای شامل یک گروه استیل آمینو و گروه NH بدون استخلاف فقط واکنش های مولکولی ضعیفی شکل می گیرند که ثبات تصعیدی کمتری را نشان می دهند [۷].



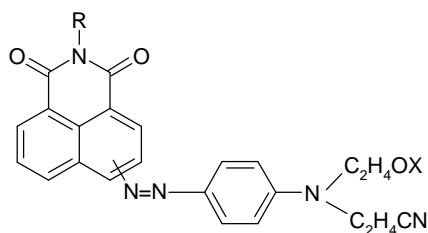
شکل ۱-۴- ساختار شیمیایی مواد رنگزای ۱-۵

۱-۴-۲- تفاوت بین ایزومرهای ۳-آمینو و ۴-آمینو در مواد رنگزای آزونفتالیمید

از آنجا که بین ایزومرهای ۳-آمینو و ۴-آمینو در مواد رنگزای نفتالیمید از لحاظ ویژگی‌های رنگریزی و طیفی اختلاف وجود دارد، محققین مواد رنگزای بر پایه نفتالیمید شامل ۳-آمینو-۱،۸-انیدرید نفتالیک و ۴-آمینو-۱،۸-انیدرید نفتالیک را سنتز کردند و خصوصیات طیفی و قابلیت رنگریزی آنها را روی الیاف پلی استر، نایلون، دی و تری استات سلولز بررسی کردند [۸].

مواد رنگزای مشتق شده از ۴-آمینو-۱،۸-نفتالیک انیدریدها ۶۰-۵۰ nm طول موج بلندتری از ایزومرهای بر پایه ۳-آمینو مشابه دارند و دارای ثبات نوری بهتری هستند. مواد رنگزا همچنین برای رنگریزی دی استات سلولز و تری استات سلولز مناسب هستند [۸].

R در تغییر فام مهم نیست، اما افزودن گروه‌های الکترون دهنده به اجزای جفت شونده و یا به ساختار نفتالین در موقعیت اورتو نسبت به اتصال آزو به شدت در رنگ ماده رنگزای حاصل شده اثر می‌گذارند [۸]. مواد رنگزای ۸ و ۹ فقدان پیوند مزدوج بین گروه‌های کربونیل گیرنده و گروه آمینوی دهنده جزء جفت شونده را نشان می‌دهند. این مواد رنگزا با ترکیبات ۶ و ۷ رنگریزی‌های مشابه دارند اما با ته رنگ نارنجی و ثبات پایین تر [۸].



شکل ۱-۵- ساختار شیمیایی مواد رنگزای ۶-۹

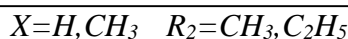
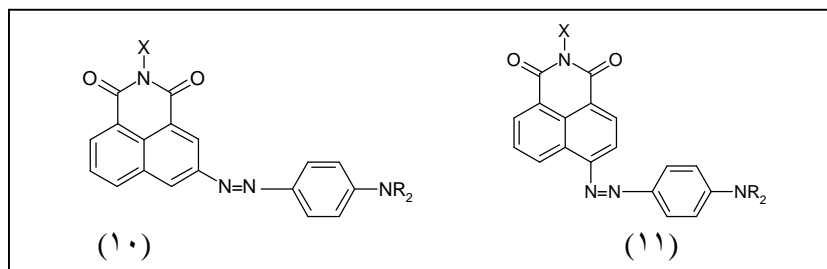
ماده رنگزای ۶، $X=H$ ، گروه آزو در موقعیت ۴

ماده رنگزای ۷، $X=AC$ ، گروه آزو در موقعیت ۴

ماده رنگزای ۸، $X=H$ ، گروه آزو در موقعیت ۳

ماده رنگزای ۹، $X=AC$ ، گروه آزو در موقعیت ۳

اختلافات زیادی در فام رنگریزی‌های انجام شده با گروه آزو که در موقعیت ۳ هستند با مشتقات استخلاف ۴ وجود دارد و این اختلافات در مشتقات آزوی استانیلید، بنزامید و فتالیمید کم است. به منظور مشخص کردن عامل‌هایی که باعث چنین اختلاف‌هایی در ویژگی‌های مشتقات آزوی ایزومر نفتالیمید می‌شوند، ویچفسکی (Wojciechowski) طیف مواد رنگزای ۱۰ و ۱۱ را در متانول و یک مولار و ده مولار اسیدسولفوریک 1M,10M-H₂SO₄ بررسی کرد [۹].



شکل ۱-۶- ساختار شیمیایی مواد رنگزای ۱۰ و ۱۱

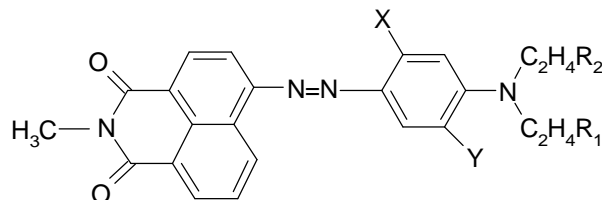
نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که شیفت مواد رنگزای مشاهده شده در ایزومر با استخلاف ۴، حتی در محلول غیر اسیدی، دارای شیفت باتوکرومی هستند. می‌توان با قرار دادن یک استخلاف الکترون دهنده و یک سیستم الکترون گیرنده در موقعیت‌های سیستم نفتالیمید شیفت باتوکرومی را افزایش داد ولی در ایزومر با استخلاف ۳ که چنین واکنش‌هایی وجود ندارد، شیفت باتوکرومی ممکن نیست. شکل‌های قطبی را فقط در مشتقات نفتالیمید می‌توان مشاهده کرد ولی آنها را در مشتقات آزوی مشابه استامید، بنزامید و فتالیمید نمی‌توان دید [۹].

مواد رنگزای با گروه -N,N-دی متیل آمینو، در مقایسه با مواد رنگزای شامل گروه های -N,N-دی اتیل آمینو، جذب شان بین ناحیه nm ۴۵۰-۴۰۰ در 10M-H₂SO₄ در مقایسه با 1M-H₂SO₄ مقدار کمتری است که این احتمالاً در نتیجه پایداری کمتر ⁺NH(CH₃)₂- می باشد [۹]. حضور گروه آزو در موقعیت ۴، امکان تحرک الکترون بین حلقه ۶ عضوی سیستم آمید و گروه -N,N-دی آلکیل آمینو را بوجود می‌آورد. ویژگی دهنده و گیرنده بودن این استخلاف‌ها در مقایسه با ایزومر مواد رنگزای ۳-آریل آزو نفتالیمید اثر باتوکرومی قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌کند [۹،۱۰].

از نتایج تحقیقات انجام شده این گونه می‌توان استنباط کرد که مواد رنگزای مونو آزوی نفتالیمیدی نسبت به سایر مواد رنگزای مونوآزوی دیگر، قدرت و شدت رنگی بیشتری دارند. بدلیل تمایل به تجمع درون مولکولی این مواد رنگزا پایداری حرارتی بالاتری نسبت به مواد رنگزای دیگر دارند و همچنین مواد رنگزای مونوآزو بر پایه نفتالیمید دارای ۲ ایزومر هستند که ایزومرهای ۴-آمینو در مقایسه با ایزومرهای ۳-آمینوی مشابه دارای خصوصیات ثباتی و قدرت رنگی بهتری هستند [۸-۱۰].

۱-۴-۳- عامل های مؤثر در تغییر فام مواد رنگزای آزونفتالیمید

محققین پس از انجام تحقیقات ذکر شده در بالا به دنبال عامل هایی بودند که در تغییر فام ماده رنگزای بر پایه آزونفتالیمید مهم بود. آنها تشخیص داده بودند که استخلاف گروه ایمید در سیستم نفتالیمید در تغییر فام ماده رنگزا چندان تأثیرگذار نیست، به همین منظور آنها گروه های مختلفی را روی حلقه بنزنی کوپلینگ قرار دادند تا مشخص شود که چه تغییراتی در فام مواد رنگزا بوجود می آید.



$R_1, R_2 = H, OH, OAC, CN, Cl$

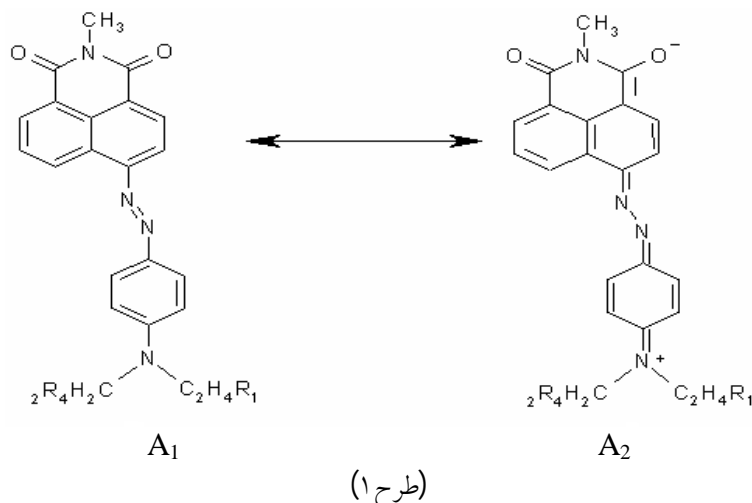
$X, Y = NO_2, NHAC, OEt, OMe, Me, Cl, OH$

شکل ۱-۷- ساختار شیمیایی مواد رنگزای ۱۲

ارزیابی بصری بر روی رنگزای های مواد رنگزا با فرمول کلی ۱۲ روی پلی استر نشان داد که بیشترین شدت فام مربوط به مواد رنگزایی است که در آن $R_1, R_2 = H, OH, OH$ ، $R_1, R_2 = H, OH$ ، $R_1, R_2 = H$ است، این اثر ناشی از افزایش خواص هسته دوستی اتم نیتروژن نوع سوم و شکل های قطبی پایدار می باشد. کالاهای رنگزای شده، بنفش یا قرمز متمایل به آبی بودند، کمترین شدت فام هم مربوط به مواد رنگزایی است که در آن $R_1 = CN, R_2 = OAC, OH, H, CN$ است. همچنین اثر هیپسوکرومیک (رنگ گلی و نارنجی) ناشی از کاهش خاصیت بازیک نیتروژن گروه های آلکیل آمینو می باشد. نتایج همچنین نشان داد که تغییر استخلافات در حلقه فنیل اجزاء جفت شونده نیز در تغییر فام مواد رنگزا تأثیر گذار می باشد. بخصوص اگر این استخلافات در موقعیت اورتو نسبت به پیوند آزو قرار گرفته باشند. با گروه های استخلافی مثل استیل آمینو، متیل و هیدروکسیل نسبت به حالتی که این استخلافات وجود ندارند مواد رنگزا دارای شیفیت باتوکرومیک می شوند. وقتی استخلافات گروه های الکترون گیرنده Cl, NO_2 در موقعیت اورتو نسبت به پیوند آزو قرار گیرند، مواد رنگزا دارای شیفیت هیپسوکرومیک می شوند. اگر در استخلافات ارتو نسبت به پیوند آزو گروه های OMe و یا OEt حضور داشته باشند مواد رنگزا کدرتر می شوند [۱۰].

گروه $NHAC$ - می تواند پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی تشکیل دهد که بطور همزمان هم تأثیر کوپلینگ را بیشتر می کند و هم تراکم الکترون روی سیستم کوپل شده را افزایش می دهد. یک گروه استیل آمینو در موقعیت ۲ (شکل ۱-۷) باعث شیفیت باتوکرومی می شود که به نوع ماده رنگزا و استخلاف های دیگری که ممانعت فضایی ایجاد می کنند بستگی دارد.

فام مواد رنگزای نفتالیمید به الکترون‌های غیر مستقر بین کروموفر آزوی مزدوج شده و به اختلاف انرژی بین ساختارهای A_1 و A_2 بستگی دارد. هر چه این اختلاف کمتر باشد اثر باتو کرومی بیشتر می‌شود. گروه‌های الکترون گیرنده و الکترون دهنده مزدوج با انرژی بالاتر، سهم ساختار قطبی و پایدار A_2 را افزایش می‌دهند و شیفت باتو کرومی قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌کنند (طرح ۱) [۱۰].



همچنین در ادامه تحقیقات انجام شده روی مواد رنگزای نفتالیمیدی، اثر باقیمانده N,N-دی‌آلکیل آمینو بر روی خواص رنگ تعدادی از مواد رنگزای نفتالیمید بوسیله اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری همراه با محاسبات الکترونیکی ساختار مولکول‌ها بطور کمی و با استفاده از روش PPP-MO (پارایزر-پوپل - پار) بررسی شد.

هدف از روش PPP-MO، عقلانی کردن بررسی طیف در حلال‌های مختلف مواد رنگزای مشتق شده از فنیل آزو فتالیمید و همچنین محاسبه پارامترهای ساختاری الکترونی شان می‌باشد. روش PPP-MO برای پیشگویی رنگ، پیش بینی ترکیب ماده رنگزا و محاسبه شدت آن به کار می‌رود. در بسیاری از بررسی‌ها، مواد رنگزا با استفاده از مقدار I_{max} مشخص می‌شوند. این پارامتر ویژگی ماده رنگزا را بطور کامل مشخص نمی‌کند. استفاده از روش PPP-MO برای پیش بینی پهنای جذب نوارها گزارش شده است. روش PPP-MO که برای محاسبه موقعیت ماکزیمم فلورسنسی بعضی مواد رنگزا و حالات الکترونی مولکول‌ها در دو حالت اصلی و برانگیخته به کار می‌رود مفید می‌باشد. این روش اخیراً برای پیش بینی پهنای جذب باند بعضی مواد رنگزا گزارش شده است و نتایج بدست آمده در توافق با نتایج تجربی است [۱۱].

محققین همچنین یک سری مواد رنگزای نفتالیمیدی مونوآزوی دیسپرس را با قرار دادن گروه‌های مختلف در سیستم کوپلینگ و در سیستم امید سنتز کردند و ویژگی‌های طیفی و خصوصیات رنگزایی آنها را روی لیف پلی استر بررسی کردند.