



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی پلیمر

پایان نامه کارشناسی ارشد - صنایع رنگ

سنتز مواد رنگزای آزو اسیدی بر پایه نفتالیمید و بررسی خواص  
رنگرزی آنها

نگارش:

مژگان حسین نژاد

اساتید راهنما:

دکتر علیرضا خسروی - دکتر کمال الدین قرنجیک

استاد مشاور:

دکتر سیامک مرادیان

شهریور ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

تاریخ:  
شماره:

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی - ارشد و دکترا

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: مژگان حسین نژاد  
شماره دانشجویی: ۸۵۱۳۲۰۱۳  
نام و نام خانوادگی: بورسیه  
رشته تحصیلی: پلیمر-رنگ  
نام و نام خانوادگی: معادل  
گروه: رنگ  
نام و نام خانوادگی: دانشجوی آزاد  
مهندسی پلیمر

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: علیرضا خسروی  
نام و نام خانوادگی: کمال الدین قرنجیگ  
درجه و رتبه: دکتر- استادیار  
درجه و رتبه: دکتر- استادیار

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: سیامک مرادیان  
نام و نام خانوادگی:  
درجه و رتبه: دکتر- استاد  
درجه و رتبه:

عنوان پایان نامه به فارسی: سنتز مواد رنگزای آزواسیدی بر پایه نفتالیمید و بررسی خواص رنگرزی آنها

عنوان پایان نامه به انگلیسی: The synthesis of acid dyes based on Naphthalimide and investigation of their dyeing

نوع پروژه: کارشناسی  کارپردی   
ارشد  بنیادی   
دکتر  توسعه ای   
سال تحصیلی: ۱۳۸۵ نظری

تاریخ شروع: ۱۳۸۶/۶/۹ تاریخ خاتمه: ۱۳۸۷/۶/۲۶ تعداد واحد: ۹ سازمان تأمین کننده اعتبار:

واژه های کلیدی به فارسی: سنتز، مواد رنگزای اسیدی، مشتقات ۴-آمینو-نفتالیمید، رنگرزی

واژه های کلیدی به انگلیسی: 4-Aminonaphthalimide derivatives, Acid dyes, Polyamide fibres, Synthesis, Monoazo dyes, Dyeing.

تعداد صفحات ضمیمه ۴۶	تعداد مراجع ۷۴	<input type="radio"/> واژه نامه <input type="radio"/> نقشه <input checked="" type="radio"/> نمودار <input checked="" type="radio"/> جدول <input checked="" type="radio"/> تصویر	تعداد صفحات ۱۲۰	مشخصات ظاهری
<input checked="" type="radio"/> انگلیسی <input checked="" type="radio"/> فارسی	چکیده	<input type="radio"/> انگلیسی <input checked="" type="radio"/> فارسی	زبان متن	یادداشت

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه  
استاد:

دانشجو:

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

## چکیده

یک سری از مواد رنگزای مونو آزو اسیدی بر پایه نفتالیمید با بکار بردن ۴-آمینو-N-متیل (بوتیل)-۸،۱-نفتالیمید بعنوان جزء دی آزوته شونده و شفرز اسید، H-اسید و I-اسید بعنوان اجزاء جفت شوند سنتز شدند. مشتقات مختلف ۴-آمینو نفتالیمید به وسیله فرایندهای استاندارد از آسنفتین بعنوان ماده شروع کننده تهیه شدند. ابتدا آسنفتین تحت واکنش نیترودار کردن قرار گرفت و ۵-نیتروآسنفتین بدست آمد. این ماده اکسید شد تا ۴-نیترو-۸،۱-انیدرید نفتالیک بدست آید. سپس این ماده با آمین‌های مختلف مانند متیل آمین و بوتیل آمین نرمال تحت فرایند ایمیدار کردن قرار گرفت و مشتقات ۴-نیترو-۸،۱-نفتالیمید استخلاف شده بدست آمد. محصول، با واکنشگرهای احیاء کننده عمل شد تا گروه نیترو به آمینو تبدیل گردد و مشتقات ۴-آمینو-۸،۱-نفتالیمید استخلاف شده بدست آید. در هر یک از واکنش‌های نام برده شرایط هر فرایند تغییر داده شد تا راندمان ایتیمم بدست آید. هر یک از مواد بدست آمده پس از خالص‌سازی با ری کریستالیزه کردن و یا TLC با روش‌های دستگاهی مختلف مانند FTIR, DSC, <sup>1</sup>HNMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. برای مقایسه و بررسی خواص مختلف رنگرزی و حلال‌پوشی، ۶ ماده رنگزای آزوبنزن غیرنفتالیمیدی با بکار بردن آنیلین و پارا نیتروآنیلین بعنوان اجزاء دی آزوته شونده با اجزاء جفت شونده مشابه سنتز شدند. تمامی مواد رنگزای سنتز شده پس از خالص‌سازی به وسیله TLC با روش‌های دستگاهی مختلف مانند FTIR, <sup>1</sup>HNMR و آنالیز عنصری UV-Visible شناسایی شدند.

خواص اسپکتروسکوپی تمامی مواد رنگزای سنتز شده در حلال‌های مختلف و اثر سولواتو کرومیسم و هالوکرومیسم آن‌ها بررسی گردید. در نهایت مواد رنگزای سنتز شده بر روی الیاف پلی‌آمید و پشم رنگرزی شدند و نتایج نشان دادند که اکثر مواد رنگزا این الیاف را با قابلیت رنگرزی خوب، رنگ می‌کنند. برای بررسی خواص ثباتی مواد رنگزای سنتز شده بر روی الیاف پلی‌آمید و پشم، کالاهای رنگرزی شده تحت آزمایش‌های تعیین ثبات شستشویی، نوری، تعرق و میلینگ قرار

گرفتند. نتایج نشان دادند که اکثر مواد رنگزای سنتز شده دارای ثبات شستشویی عالی، ثبات تعرق و میلینگ خوب و ثبات نوری متوسط هستند.

کلید واژه: سنتز، مواد رنگزای اسیدی، مشتقات ۴-آمینو-نفتالیمید، رنگری

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول</b>
۱	۱- مقدمه
۲	۱-۱- مواد رنگزای اسیدی
۴	۲-۱- مواد رنگزای آزواسیدی
۵	۱-۲-۱- مواد رنگزای آزویی غیر سولفونه
۵	۱-۱-۲-۱- مواد رنگزای محلول در حلال
۶	۲-۲-۱- مواد رنگزای آزویی سولفونه شده
۷	۱-۲-۲-۱- مواد رنگزای اسیدی برای الیاف پروتئینی
۸	۲-۲-۲-۱- مواد رنگزای اسیدی برای نایلون
۱۰	۳-۱- روند توسعه نفتالیمیدها
۲۳	۴-۱- هدف پروژه
	<b>فصل دوم</b>
۲۷	۲- تجربیات
۲۷	۱-۲- مشخصات مواد مصرفی
۲۹	۲-۲- تجهیزات
۳۰	۳-۲- سنتز مواد واسطه
۳۰	۱-۳-۲- سنتز ۵-نیتر و آسنفتین
۳۱	۲-۳-۲- سنتز ۴-نیتر و ۸،۱-انیدرید نفتالیک
۳۲	۳-۳-۲- سنتز ۴-نیتر و N-متیل نفتالیمید
۳۲	۴-۳-۲- سنتز ۴-نیتر و N-بوتیل نفتالیمید

- ۳۳ ۵-۳-۲- سنتز ۴-آمینو-N- متیل نفتالیمید
- ۳۳ ۶-۳-۲- سنتز ۴-آمینو-N- بوتیل نفتالیمید
- ۳۴ ۴-۲- سنتز مواد رنگزا
- ۳۴ ۱-۴-۲- دی آزوته کردن ۴-آمینو-N- متیل نفتالیمید
- ۳۴ ۲-۴-۲- دی آزوته کردن ۴-آمینو-N- بوتیل نفتالیمید
- ۳۵ ۳-۴-۲- دی آزوته کردن آنیلین
- ۳۵ ۴-۴-۲- دی آزوته کردن پارا نیتروآنیلین
- ۵-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- متیل نفتالیمید-۴-آزو ۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید  
 سولفونیک (C<sub>1</sub>) ۳۶
- ۶-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- متیل نفتالیمید-۴-آزو ۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین-۳،۶-  
 دی اسید سولفونیک (C<sub>2</sub>) ۳۶
- ۷-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- متیل نفتالیمید-۴-آزو ۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-اسید  
 سولفونیک (C<sub>3</sub>) ۳۷
- ۸-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- بوتیل نفتالیمید-۴-آزو ۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید سولفونیک  
 (C<sub>4</sub>) ۳۷
- ۹-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- بوتیل نفتالیمید-۴-آزو ۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین-۳،۶-  
 دی اسید سولفونیک (C<sub>5</sub>) ۳۸
- ۱۰-۴-۲- سنتز ماده رنگزای N- بوتیل نفتالیمید-۴-آزو ۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-  
 اسید سولفونیک (C<sub>6</sub>) ۳۹
- ۱۱-۴-۲- سنتز ماده رنگزای فنیل آزو ۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید سولفونیک (C<sub>7</sub>) ۳۹
- ۱۲-۴-۲- سنتز ماده رنگزای فنیل آزو ۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین-۳،۶-دی اسید سولفونیک  
 (C<sub>8</sub>) ۴۰

- ۴۰-۲-۱۳- سنتز ماده رنگزای فنیل آزو ۱- هیدروکسی-۶- آمینو نفتالین-۳- اسیدسولفونیک (C<sub>9</sub>) ۴۰
- ۴۱-۲-۱۴- سنتز ماده رنگزای پارا نیترو فنیل آزو ۲- هیدروکسی نفتالین-۶- اسیدسولفونیک (C<sub>10</sub>) ۴۱
- ۴۱-۲-۱۵- سنتز ماده رنگزای پارا نیترو فنیل آزو ۱- هیدروکسی-۸- آمینو نفتالین-۳،۶- دی اسید سولفونیک (C<sub>11</sub>) ۴۱
- ۴۲-۲-۱۶- سنتز ماده رنگزای پارا نیترو فنیل آزو ۱- هیدروکسی-۶- آمینو نفتالین-۳- اسید سولفونیک (C<sub>12</sub>) ۴۲
- ۴۲-۲-۵- تعیین ویژگی های طیف سنجی ماوراء بنفش- مرئی مواد رنگزای سنتز شده ۴۲
- ۴۳-۲-۶- رنگرزی الیاف پلی آمید ۴۳
- ۴۴-۲-۷- رنگرزی پشم ۴۴
- ۴۵-۲-۸- تعیین ثبات نوری مواد رنگزای سنتز شده ۴۵
- ۴۶-۲-۹- تعیین ثبات شستشویی مواد رنگزای سنتز شده ۴۶
- ۴۷-۲-۱۰- تعیین ثبات در برابر تعرق مواد رنگزای سنتز شده ۴۷
- ۴۷-۲-۱۱- تعیین ثبات در برابر نمدی شدن ( Milling ) مواد رنگزای سنتز شده ۴۷

## فصل سوم

### ۳- نتایج و بحث

- ۴۹-۳-۱- سنتز ۵- نیترو آسفنتین ۴۹
- ۴۹-۳-۲- سنتز ۴- نیترو-۸،۱- انیدرید نفتالیک ۴۹
- ۵۰-۳-۳- تهیه مشتقات ۴- نیترو- N- متیل (بوتیل)-۸،۱- نفتالیمید ۵۰
- ۵۲-۳-۱- سنتز ۴- نیترو- N- متیل-۸،۱- نفتالیمید ۵۲
- ۵۲-۳-۲- سنتز ۴- نیترو- N- بوتیل-۸،۱- نفتالیمید ۵۲
- ۵۳-۳-۴- تهیه مشتقات ۴- آمینو- N- متیل (بوتیل)-۸،۱- نفتالیمید ۵۳
- ۵۴-۳-۱- سنتز ۴- آمینو- N- متیل نفتالیمید ۵۴

- ۵۴ ۳-۴-۲- سنتز ۴-آمینو-N-بوتیل نفتالیمید
- ۵۵ ۳-۵-۵- سنتز مواد رنگزا
- ۵۵ ۳-۵-۱- دی آزوته کردن
- ۵۷ ۳-۵-۲- کوپلینگ
- ۳-۵-۳- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای N- متیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۲-هیدروکسی نفتالین-۶-  
 ۵۹ اسید سولفونیک (C<sub>1</sub>)
- ۳-۵-۴- آنالیز و شناسایی N- متیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین -  
 ۶۱ ۳،۶-دی اسید سولفونیک (C<sub>2</sub>)
- ۳-۵-۵- آنالیز و شناسایی N- متیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-  
 ۶۲ اسید سولفونیک (C<sub>3</sub>)
- ۳-۵-۶- آنالیز و شناسایی N- بوتیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید  
 ۶۴ سولفونیک (C<sub>4</sub>)
- ۳-۵-۷- آنالیز و شناسایی N- بوتیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین -  
 ۶۵ ۳،۶-دی اسید سولفونیک (C<sub>5</sub>)
- ۳-۵-۸- آنالیز و شناسایی N- بوتیل-۸،۱- نفتالیمید-۴-آزو-۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-  
 ۶۶ اسید سولفونیک (C<sub>6</sub>)
- ۳-۵-۹- آنالیز و شناسایی فنیل آزو-۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید سولفونیک (C<sub>7</sub>) ۶۸
- ۳-۵-۱۰- آنالیز و شناسایی فنیل آزو-۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین - ۳،۶-دی اسید سولفونیک  
 ۶۹ (C<sub>8</sub>)
- ۳-۵-۱۱- آنالیز و شناسایی فنیل آزو-۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-اسید سولفونیک (C<sub>9</sub>) ۷۱
- ۳-۵-۱۲- آنالیز و شناسایی پارا نیترو فنیل آزو-۲-هیدروکسی نفتالین-۶-اسید سولفونیک (C<sub>10</sub>) ۷۲

۷۳	سولفونیک (C <sub>11</sub> )	۱۳-۵-۳- آنالیز و شناسایی پارا نیترو فنیل آزو-۱-هیدروکسی-۸-آمینو نفتالین -۳،۶-دی‌اسید
۷۴	سولفونیک (C <sub>12</sub> )	۱۴-۵-۳- آنالیز و شناسایی پارا نیترو فنیل آزو-۱-هیدروکسی-۶-آمینو نفتالین-۳-اسید
۷۶		۶-۳- ویژگی‌های اسپکتروفتومتری مواد رنگزای سنتز شده
۷۹		۷-۳- بررسی اثر سولواتوکرومیسم
۸۲		۸-۳- رنگرزی الیاف پلی‌آمید
۸۶		۹-۳- اندازه‌گیری ثبات رنگ بر روی پلی‌آمید
۸۷		۱۰-۳- مشخصات طیفی پلی‌آمیدهای رنگرزی شده
۹۹		۱۱-۳- رنگرزی الیاف پشم
۱۰۳		۱۲-۳- اندازه‌گیری ثبات رنگ بر روی پشم
۱۰۵		۱۳-۳- مشخصات طیفی الیاف پشم رنگرزی شده
۱۱۷		۱۴-۳- نتیجه‌گیری
۱۱۹		۱۵-۳- پیشنهادات
۱۲۰		مراجع

# فصل اول

مواد رنگزا برای الیاف نساجی به دو روش مختلف طبقه بندی میشوند که عبارتند از :

طبقه‌بندی بر طبق کاربرد و طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی. طبقه بندی بر اساس نوع کاربرد، محدوده کاربردشان را بر حسب نوع لیف بررسی و تحلیل می‌نماید در حالیکه طبقه بندی بر اساس ساختار شیمیایی، مواد رنگزا را از نظر گروههای رنگساز بررسی می‌کند. اگر تمامی مواد رنگزا از لحاظ فنی ارزیابی شوند ممکن است نتیجه گرفته شود که این دو طبقه‌بندی با یکدیگر تداخل پیدا می‌کنند [۱]. بدین معنی که بندرت اتفاق می‌افتد که یک ماده رنگزا با یک طبقه‌بندی بر طبق ساختار شیمیایی فقط در یک طبقه‌بندی بر اساس کاربردی قرار گیرد و یا بر عکس.

یک دسته از طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی، آزوها هستند که دارای ساختار مشترک اتصال آزویی  $-N=N-$  می‌باشند. مواد رنگزا و پیگمنت‌های آزو جزء مهمترین دسته‌های شیمیایی مواد رنگزای تجاری آلی می‌باشند. حدود ۶۰-۷۰٪ این مواد رنگزا در صنعت نساجی استفاده می‌شوند. علت اهمیت تجاری این دسته آن است که آن‌ها ارزان قیمت هستند و از مواد اولیه‌ای بدست می‌آیند که براحتی در دسترس است. علاوه بر آن، آن‌ها دارای محدوده رنگی نسبتاً گسترده‌ای می‌باشند [۲]. محدوده رنگی مواد رنگزای آزو بیشتر زرد تا قرمز است و رنگ‌های آبی و سبز محدودیت دارند. معمولاً از طریق افزایش گروه‌های الکترون گیرنده در ساختار بنزن و یا نفتالینی اجزاء دی‌آزوتی شونده و قراردادن گروه‌های الکترون دهنده در ساختار اجزاء جفت‌شونده می‌توان اثر باتوکرومیک قوی ایجاد کرد و به سمت تشکیل رنگ آبی پیش رفت [۲،۳].

یک دسته جدید از مواد رنگزای آزو، نفتالیمیدها هستند که دارای اثر باتوکرومیک می‌باشند. نفتالیمیدها ترکیباتی هستند که در اثر انجام یکسری واکنش‌های شیمیایی از قبیل اکسایش، نیترودار کردن، ایمیددار کردن، احیا، آسیل‌دار کردن، هالوژن‌دار کردن و متراکم کردن از آسنفتین بدست می‌آیند. این ترکیبات کاربردهای مختلف و متنوعی دارند، بطوریکه آنها در رنگ کردن کالاهای نساجی، چرم و کاغذ، عوامل درخشان‌کننده نوری یا فلورسنتی در شوینده‌ها، کاغذ،

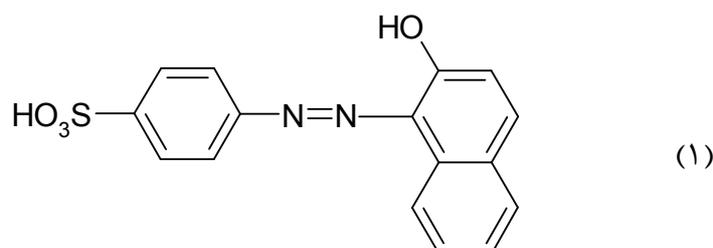
علائم فلورسنت در دارو و بیولوژی، مواد رنگزا در کریستال‌های مایع، مواد رنگزا در گیرنده‌های انرژی خورشیدی، مواد رنگزا در تکنولوژی لیزر، مواد رنگزای فلورسنت و مواد حساس الکتریکی-نوری بکار می‌روند. در زمینه ساخت و کاربرد نفتالیمیدها و مشتقاتشان تحقیقات گسترده‌ای توسط کشورهای پیشرفته صنعتی جهان بخصوص ژاپن و انگلستان انجام شده است [۴].

## ۱-۱- مواد رنگزای اسیدی

این دسته به عنوان مواد رنگزای آنیونی که نسبت به الیاف پروتئینی کشش ذاتی دارند تعریف می‌شوند. مواد رنگزای اسیدی leveling و کمپلکس‌های فلزی ۱:۱ معمولاً بصورت محلول‌های شدیداً اسیدی برای پشم مصرف می‌شوند اما کمپلکس‌های ۱:۲ و بسیاری از مواد رنگزای اسیدی میلینگ (milling) حتی در یک حمام رنگرزی خنثی کشش ذاتی قابل ملاحظه‌ای دارند. پشم، ابریشم و نایلون دارای گروه‌های بازی بوده و جذب مواد رنگزای اسیدی یکنواخت شونده به وسیله نایلون در pH اسیدی معمولاً به گروه انتهایی آمین موجود در الیاف وابسته است. در شرایط رنگرزی خنثی، برهم‌کنش‌های آبگریز، نقش مهمی ایفا کرده و پیوند الکتروستاتیک بین الیاف و مواد رنگزای اسیدی را تقویت نموده و موجب ثبات شستشویی بیشتری می‌شود [۵].

مواد رنگزای اسیدی آزویی تقریباً با ۱۶۰۰ قلم ساختار شیمیایی مشخص بیشترین جزء فهرست رنگ (کالرایندکس) رایج را به خود اختصاص داده است. سهم مواد رنگزای کمپلکس فلزی مونوآزویی حدوداً به ۶۰۰ می‌رسد که در حال افزایش می‌باشد. در همه بخش‌های فام، مواد رنگزای اسیدی برتری دارند. مواد رنگزای اسیدی آنتراکینونی و تری‌آریل متان به طور سنتی بیشتر اعضای فام‌های بنفش روشن و سبز را فراهم می‌آورد که البته امروزه تقاضا برای آن‌ها رو به کاهش است. مواد رنگزای خاص زرد-قهوه‌ای نیترو، بنفش-قرمز زانتین و آبی فتالوسیانین همیشه در رده مواد رنگزای اسیدی در حاشیه بوده‌اند [۳،۶].

اولین ماده رنگزای اسیدی، نارنجی I ( Acid Orang 20 ) ( ۱ ) در سال ۱۸۷۶ کشف شد. بسیاری از مواد رنگزای اسیدی بعد از آن، به منظور رنگرزی پشم توسعه یافتند. هر چند که در دهه اخیر تولید و عرضه مواد رنگزای جدید سنتزی برای رنگرزی الیاف نساجی بدلیل بحران نفت، انرژی و مقررات شدید زیست محیطی به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است [۷].



مواد رنگزای اسیدی با توجه به قابلیت‌شان برای رنگرزی الیاف دیگر، جایگاه ویژه‌ای پیدا کردند که همین امر باعث ازدیاد و تنوع تعداد آن‌ها شد. مواد رنگزای اسیدی همان‌طور که برای رنگرزی و چاپ الیاف نایلون و پروتئین بکار می‌روند، به منظور رنگرزی چرم، کاغذ، کنف، چوب، آندایزینگ آلومینیوم نیز بکار می‌روند [۳].

بسیاری از رنگهای مجاز خوراکی و بهداشتی سابقاً برای رنگرزی پشم مصرف می‌شدند. برخی از مواد رنگزای محلول در حلال از رسوب همزمان مواد رنگزای اسیدی و بازی بدست می‌آیند. تونرهای فلزی در واقع پیگمنت‌های تغلیظ شده هستند که از رسوبگیری رنگ‌های آنیونی، از نوع اسیدی آزویی غیر فلزی، همانند نمک‌های فلزی غیر محلول در آب تهیه می‌شوند [۳، ۵].

جدول ۱-۱ در صد توزیع ساختارهای شیمیایی (کروموفر) در بخش‌های مختلف فام

رنگ‌های اسیدی را نشان می‌دهد [۳].

جدول ۱-۱ در صد توزیع ساختارهای شیمیایی در بخش‌های فام اسیدی

درصد از کل رنگهای اسیدی	درصد توزیع پخش فام								ساختار شیمیایی
	مشکی	قهوه‌ای	سبز	آبی	بنفش	قرمز	نارنجی	زرد	
۴۸	۴۷	۷۹	۱۵	۱۷	۲۲	۶۴	۵۵	۶۵	آزوی غیرفلزی
۳۱	۴۶	۱۳	۳۹	۲۱	۴۴	۲۹	۴۲	۳۱	آزوی کمپلکس فلزی
۱۰	۳	۳	۲۲	۳۶	۱۸	۲	-	-	آنتراکینون
۵	-	-	۱۶	۱۶	۱۲	-	-	-	تری‌آریل‌متان
۲	-	-	-	-	۳	۴	۱	۱	زانترین
۱	۱	-	-	۴	۱	۱	۱	-	آزین
۱	-	-	۱	۵	-	-	-	-	فتالوسیانین
۱	-	۵	-	-	-	-	۱	۱	نیترو
۱	۳	-	۷	۱	-	-	-	۲	متفرقه

## ۲-۱- مواد رنگزای آزواسیدی

حضور یک یا چند گروه آزوی (-N=N-) در ساختار مولکولی، که معمولاً با گروه‌های رنگیار مثل (NH- و HO-) همراه است، از ویژگی‌های مواد رنگزای آزویی است. معمولاً اما نه همیشه، گروه‌های آزو به سیستم حلقوی آروماتیک متصل است [۲]. حداقل نیمی از مواد رنگزای آزویی تجاری به خانواده مونو آزو تعلق دارد که در مولکول آن‌ها فقط یک گروه آزوی موجود است. این نسبت بطور قابل ملاحظه‌ای بین مواد رنگزای کمپلکس فلزی آزوی بالاتر است. این خانواده اندکی پس از آن که پرکین اولین ماده رنگی سنتزی را بگونه‌ای اتفاقی تولید کرد، فراگیر شد. پیتر

گریس ( Peter Griess ) توانست تصویر ساده‌ای از واکنش دی‌آزوتاسیون ( شمای ۱-۱ ) را ارائه دهد [۸].



شمای ۱-۱

واکنش متعاقب آن که به واکنش کوپلینگ مشهور است، اتصال N=N ایجاد کرده و ماده رنگزای آزو ساخته می‌شود. روش‌های متنوع دیگری برای تهیه ترکیبات آزویی بکار می‌رود، اگرچه این روش‌ها در مقایسه با کوپلینگ اهمیت بسیار کمتری دارد.

فرایند ساده دی‌آزوتاسیون یک آمین و جفت کردن نمک دی‌آزونیوم حاصله با جز جفت شونده، یک رنگ مونوازو بوجود می‌آورد. اینگونه رنگ‌ها را بصورت شماتیک A→E نمایش می‌دهند. در اینجا A بیانگر آمین دی‌آزوته شده و E جزء جفت‌شونده می‌باشد و → به معنی عمل جفت شدن می‌باشد [۹].

مواد رنگزای آزو محدوده کاملی از رنگ‌ها را ایجاد می‌کنند. بدون تردید، از لحاظ تجاری در ایجاد رنگ‌های زرد، نارنجی و قرمز (یعنی جذب در طول موج‌های کوتاه‌تر) بسیار مهم‌تر هستند. نتایج تحقیقات اخیر منجر به ساخت رنگ‌های آزوی شده است که طول موج‌ها بالاتری را جذب می‌کنند و کارایی و خواص رنگرزی و فلورسنسی مناسبی دارند. مواد رنگزای آزو اسیدی درخشندگی و خواص تکنیکی خوبی دارند. مثلاً ثبات قابل قبولی در مقابل حرارت، آب و سایر حلال‌ها دارند، اگرچه ثبات نوری آن‌ها متوسط می‌باشد [۲].

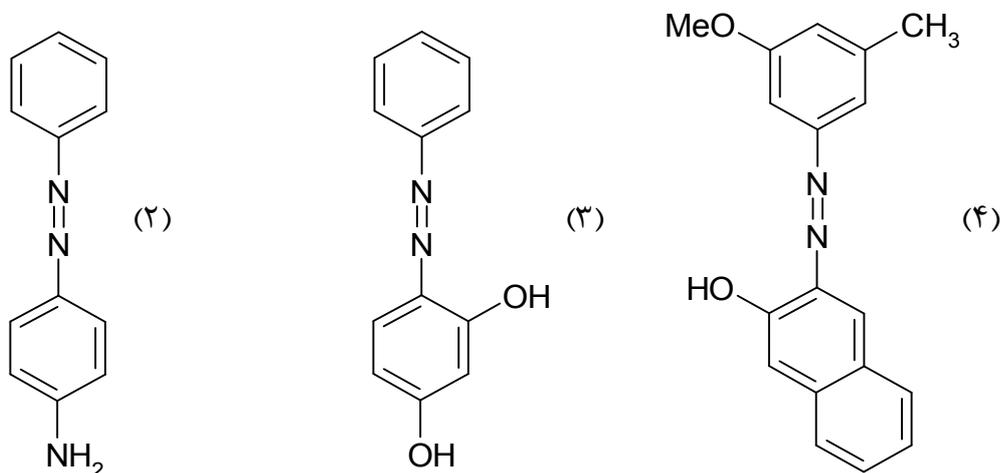
## ۱-۲-۱- مواد رنگزای آزویی غیر سولفونه

### ۱-۱-۲-۱- مواد رنگزای محلول در حلال

این مواد رنگزا، برای رنگ کردن حلال‌های آلی مختلف، حلالیت کافی نیاز دارند و بایستی ارزان قیمت باشند. ساده‌ترین نمونه از این گروه که کمترین قطبیت را دارد برای رنگ کردن نفت و

روان نویس ها کاربرد دارند. مواد رنگزای قطبی تر برای لاک ها و ورنی مصرف دارند [۳]. نمونه هایی از این دسته که حداقل قطبیت را دارند عبارتند از :

C.I.Solvent Yellow : (۲) ، C.I.Solvent Orange 17 : (۳) ، C.I.Solvent Red 17: (۴)



### ۱-۲-۲- مواد رنگزای آزویی سولفونه شده

در اکثر فرایندهای رنگرزی، مواد رنگزا از یک محلول مائی به الیاف منتقل می شود، بنابراین حلالیت کافی یک ماده رنگزا در آب از جمله خواص مورد نظر است. گروه اسید سولفونیک بهترین راه محلول سازی مواد رنگزا را امکان پذیر ساخته و معمولاً سبب هیچ کاهش در ثبات نوری کروموژن متعلقه نمی شود. متعاقباً مواد رنگزای دارای گروه اسید سولفونیک برای رنگرزی هر دو الیاف پلی آمیدی و پروتئینی بکار می روند. در دامنه مواد رنگزایی که برای رنگرزی این الیاف در دسترس هست، ساختار مونوآزوی سولفونه، بیشتر فام های زرد تا قرمز را ایجاد می کند [۳].

همانگونه که می دانیم، جزء نمک دی آزونیوم در ایجاد فام مؤثر است، اما اثر جزء جفت شونده بسیار مهمتر است. اگرچه زمانیکه استخلاف های قوی الکترون گیرنده در جز نمک دی آزونیوم وجود دارند، این اثر ژرف تر می شود. اجزا جفت شونده پیریدون و پیرازولون معمولاً برای ساخت فام زرد و نفتول، نفتیل آمین، آمینو نفتول ناحیه نارنجی تا قرمز را تحت پوشش قرار می دهند. ساختار

واقعی این مواد رنگزا با توجه به الیاف مورد نظر فرق خواهد کرد و بنابراین مناسب است که ساختار این مواد رنگزا را با توجه به مصرفشان برای الیاف مختلف مورد بحث قرار دهیم [۱۰].

### ۱-۲-۲-۱- مواد رنگزای اسیدی برای الیاف پروتئینی

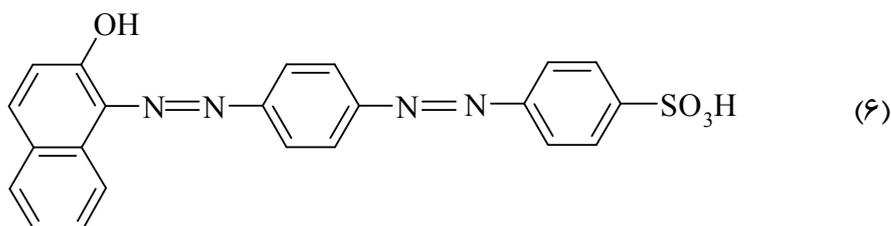
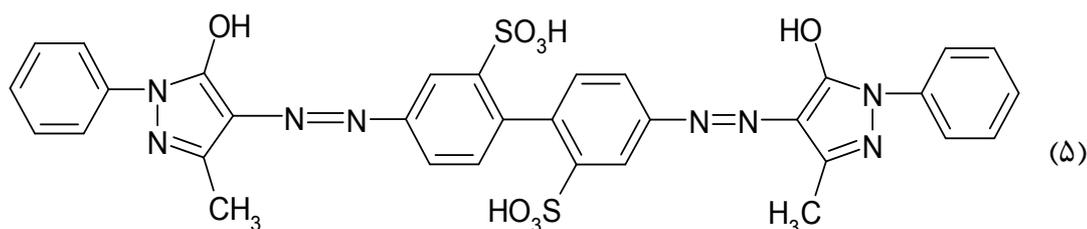
الیاف پروتئینی، الیاف طبیعی هستند که از منابع حیوانی بدست آمده‌اند و مهمترین آن‌ها پشم و ابریشم می‌باشند. این الیاف با مواد رنگزای مختلفی رنگرزی می‌شوند که مهمترین آن‌ها مواد رنگزای اسیدی است که دارای یک یا دو گروه اسید سولفونیک هستند. گروه‌های اسید سولفونیک معمولاً با نمک‌های سدیم همراه می‌باشند. این گروه‌ها دو اثر دارند. اول اینکه باعث انحلال آسان ماده رنگزا در آب می‌شوند و دوم آنکه سبب ایجاد بار منفی روی ماده رنگزا شده که در نهایت ماده رنگزا با ایجاد پیوندهای الکتروستاتیک در الیاف باقی می‌مانند [۲].

وقتی ترکیبات پیرازولون‌ها، نفتول‌ها، نفتیل آمین‌ها و آسیل آمینو نفتول‌ها به عنوان اجزاء جفت‌شونده بکار می‌روند. این مواد رنگزا بشدت آبدوست می‌شوند. تحت این شرایط، این مواد رنگزا براحتی بدرون الیاف پروتئینی نفوذ کرده و بگونه‌ای یکنواخت توزیع می‌شوند، اما بدلیل آبدوستی شدیدشان، ثبات شستشویی آن‌ها کاهش می‌یابد. درجه بالاتری از ثبات شستشویی، با بکاربردن مواد رنگزای دیس آزو قابل حصول است که اندازه مولکولی آن‌ها نیز بزرگتر از نوع نخست است. با مشارکت یک گروه وزین آگریز در ساختار مولکولی مواد رنگزا، ثبات شستشویی بسیار عالی‌ای بدست می‌آید. پیوند غیر قطبی موجود بین این گروه و زنجیرهای جانبی آگریز پشم، تمایلی همچون رنگرزی در حالت خنثی را برای مواد رنگزای سوپرمیلینگ ایجاد می‌کند.

استخلافات قوی الکترون کشنده درجزدی‌آزویی می‌تواند اثر عمیقی در فام داشته، و جابجایی شدید به سمت طول موج جذب بالاتر داشته باشند. مصرف اجزای دی‌آزویی از سری نفتالین، اثر مشابه اما کمتر خواهد داشت [۳].

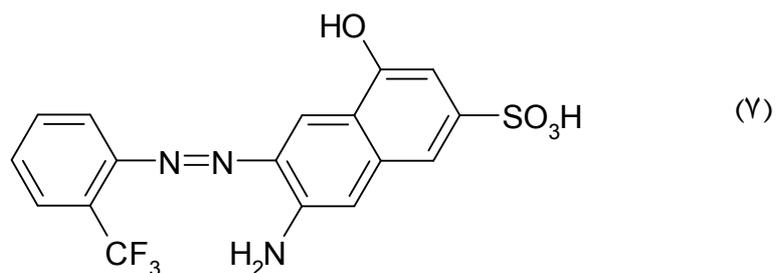
نمونه‌هایی از این مواد رنگزای اسیدی عبارتند از :

(۵) : C.I. Acid Yellow 42 و (۶) : C.I. Acid Red 151



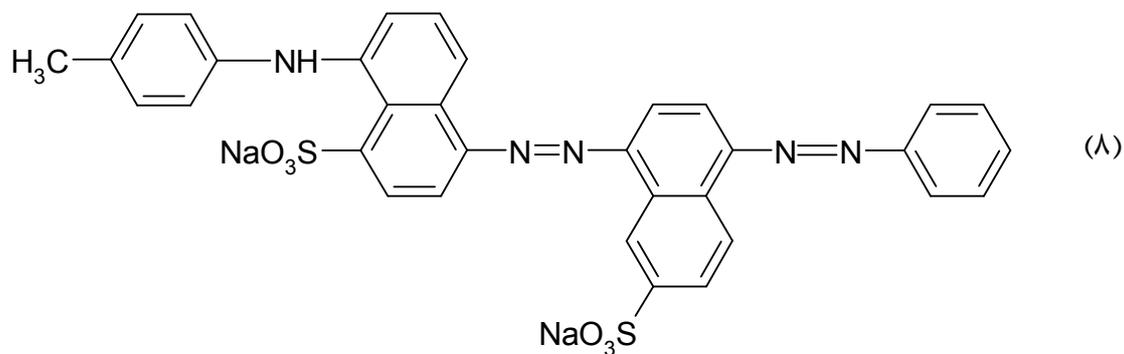
#### ۱-۲-۲-۲- مواد رنگزای اسیدی برای نایلون

الیاف سنتزی پلی‌آمید (نایلون) را می‌توان با هر دو مواد رنگزای اسیدی و دیسپرس رنگ نمود. نوع نخست ثبات بهتر و دومی خصوصیت یکنواختی مطلوب‌تری دارند. نوع مواد رنگزای اسیدی مصرفی شبیه مواد رنگزای بکار رفته برای پشم می‌باشند. مواد رنگزایی که اندازه مولکولی کوچک دارند، نقص پایداری در شستشو دارند و آن‌هایی که جرم مولکولی نسبی‌شان بیشتر از ۸۰۰ می‌باشد، به رنگرزی نایکنواخت تمایل دارند. استخلافات ایجاد کننده پیوند هیدروژنی، همچون گروه‌های هیدروکسی و آسیل آمینو، ثبات شستشویی را افزایش می‌دهند اما رفتار یکنواختی در رنگرزی را مختل می‌کنند [۳]. مواد رنگزای دارای یک گروه اسید سولفونیک تنها، براحتی در گروه مواد رنگزای اسیدی یکنواخت‌شونده قرار می‌گیرند. نمونه‌ای از این مواد رنگزا (۷) : C.I. Acid Red 260 می‌باشد.



مواد رنگزای اسیدی یکنواخت‌شونده و مونو سولفونه، به طور عمده فام زرد تا قرمزدارند، در حالیکه مولکول‌هایی که اندازه بزرگتر دارند، می‌توانند در زمرهٔ مواد رنگزای اسیدی میلینگ دی سولفونه قرار گرفته و کاربرد دیس آزو را ممکن ساخته و فام‌های با طول موج بالا نظیر آبی آسمانی را فراهم می‌کنند. مثالی از این دسته عبارتست از :

(۸): C.I. Acid Blue 118 [۱۱].

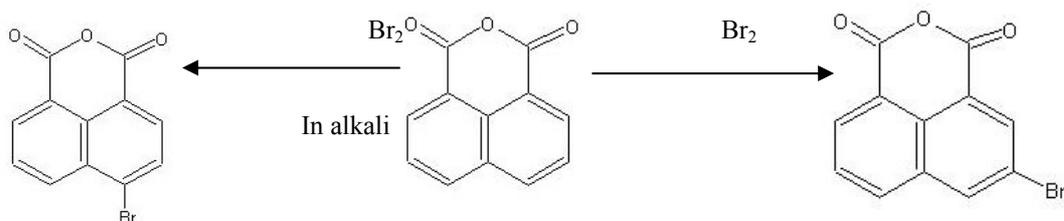


### ۱-۳- روند توسعه نفتالیمیدها

دی‌نیتراسیون انیدرید نفتالیک توسط Anselm, Zuckmayer در سال ۱۸۹۹ و Bargellini, Francesconi در سال ۱۹۰۲ گزارش شده است، قابل توجه است که دی‌نیترو کردن انیدرید نفتالیک در موقعیت‌های ۶ و ۳ قابل قیاس با دی‌نیتراسیون ۸، ۱-دی‌نیترو نفتالین که ۸، ۶، ۳، ۱-ترانیترو نفتالین می‌دهد، می‌باشد [۱۲].

در سال ۱۹۲۰ دیویس و رو (Davies & Rowe) تهیه مشتقات آسنفتین و تبدیل ارتو نیترو آمین‌ها به اکسیدهای ایزواکسادی آزول را بررسی نمودند. آنها اظهار داشتند که بسیاری از ارتونیترو آمین‌های بنزن و نفتالین به وسیله اکسایش با هیپوکلریت سدیم در محلول قلیایی به فیوراکسان‌ها (Furoxans) تبدیل می‌شوند، بطور مشابهی در مورد آسنفتین نیز انجام این واکنش امکان‌پذیر است [۱۳].

مشتقات برم و نیترو اسید نفتالیک توسط رول و تامپسون (Rule & Thompson) در سال ۱۹۳۷ بدست آمده است. آنها از طریق برم‌دار کردن انیدرید نفتالیک در مخلوطی از اسید سولفوریک و اولئوم ترکیب ۳- برم انیدرید نفتالیک را با نقطه ذوب  $224^{\circ}\text{C}$  بدست آوردند و این برخلاف نظر بارگلینی و فرانچسکونی (Bargellini & Francesconi) است که معتقد بودند مشتق ۴- برم انیدرید نفتالیک بدست می‌آید. برم‌دار کردن در محیط قلیایی و در حضور هیپوبرومیت سدیم منجر به ایجاد ۴- برم انیدرید نفتالیک (شمای ۱-۲) با راندمان خوب و با نقطه ذوب  $222^{\circ}\text{C}$  می‌شود [۱۴].



شمای ۱-۲- برم‌دار کردن ۸، ۱-انیدرید نفتالیک