

99105760; заявл. 21.10.99; опубл. 15.03.01. – 2001. – Бюл. № 2.

2. Пат. UA 92537 Україна, МКІ С10В 57/00. Спосіб зневоднення смоли кам'яновугільної / Рубчевський В.М., Чернишов Ю.А., Зеленський В.В., Овчинікова С.О., Ткалич Г.М., Кривоніс В.В., Соловійов М.О., Випряжкін Б.Ю., Ковальов Є.Т., Банніков Л.П., Карчакова В.В. (Україна); заявитель и патентообладатель ПРАО "ЗАПОРДЖКОКС". – № u201401759; заявл. 24.02.14; опубл. 26.08.14. – 2014. – Бюл. № 16.

3. РД 34.44.215-96 «Методы определения качества водомазутных эмульсий, используемых в виде жидкого котельного топлива» База нормативной документации. Москва 1997 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.complexdoc.ru

4. Пат. RU 2294956 Российская Федерация, МКІ С10G 33/04. Способ подготовки нефти с повышенным содержанием механических примесей / Гумеров А.Г., Карамышев В.Г., Ходжаев В.В. (Россия); заявитель и

патентообладатель Государственное унитарное предприятие "Институт проблем транспорта энергоресурсов" ГУП "ИПТЭР". – № 2005128013/04; заявл. 07.09.05; опубл. 10.03.07. – Бюл. № 7. – 6 с.

5. Пастернак А.А. Определение поверхностной активности аммиачных экстрактов, полученных из смол газосборникового и холодильникового циклов / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, К.А. Бутко // УглеХимический журнал. – 2016. – № 5. – С. 22-28.

6. Шукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Издательство Московского университета, 1982. – 348 с.

7. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д. Худякова, Н.М. Николаева. – М.: Химия, 1967 – 200 с.

Рукопись поступила в редакцию 26.01.2017

DEMULSIFIERS FORM SELECTION AND ASSESSMENT OF VARIOUS WAYS OF DOSAGE FOR BREAKING INDIRECT EMULSIONS OF COAL TAR

© Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The article viewed the experience of coke and chemical plants on the use of "PM" emulsion breaker for primary dewatering of coal tar produced in Ukraine. There were fulfilled the measurements of interfacial tension at the phase border «coal tar – water» with dissolved emulsion breaker. The amount of reduction tension allowed us to estimate the activity of emulsion breaker for a particular type of coal tar. It has been shown that the direct water-tar emulsion was formed when reducing the interfacial tension to a critical value. The resulting isotherm of interfacial tension systems allowed assessing the effectiveness of the demulsifier injection into the organic or aqueous phase.

Keywords: coal tar, demulsifier, the interfacial surface tension, critical micelle formation concentration.

УДК 667:212:535:668.8:547

ВДОСКОНАЛЕННЯ СИНТЕЗУ ПЕРИЛЕНОВИХ ПИГМЕНТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АЦЕНАФТЕНУ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ ТА ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ ПИГМЕНТІВ З КОЛОРИСТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

© А.В. Бородіна¹, *О.В. Мороз²

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля, 93009, м. Рубіжне Луганської обл., вул. Володарського, 31, Україна

¹Бородіна Антоніна Володимирівна, канд. хім. наук, доцент кафедри машин і апаратів хімічних виробництв

²Мороз Олексій Валерійович, канд. техн. наук, асистент кафедри технології органічних речовин, email: tomozolg@mail.ru

* Автор для листування

Досліджено протікання ряду реакцій перетворень аценафтену, виділеного з кам'яновугільної смоли, до перилентетракарбонової кислоти з подальшим отриманням цільових продуктів – периленових пігментів бордового, червоно-фіолетового, алого і червоного кольорів, які широко використовуються як атмосферо- і світлостійкі пігменти у виробництві лакофарбових композицій і для інтенсивного фарбування багатьох полімерів. Розглянуто фізико-хімічні і колористичні особливості синтезованих периленових барвників і пігментів.

Ключові слова: поліциклічні компоненти кам'яновугільної смоли, синтез органічних периленових барвників і пігментів, поверхня пігментних часток, рентгенографія, електронна мікроскопія, спектрофотометрія, охорона довкілля.

Периленові пігменти останнім часом знаходять широке застосування в різних областях промисловості [1]. Це обумовлено їх цінними властивостями, особливо здатністю зберігати яскравий колір за різних умов переробки полімерних матеріалів. Периленові пігменти за стійкістю до різних обробок близькі до фталоціаніну міді, витримують температуру в межах 250-280 °С і застосовуються в лакофарбовій промисловості, для забарвлення пластичних мас і волокон в масі [2].

Як кубові барвники технічне значення мають похідні діангідриду 3,4,8,10-перилентетракарбонової кислоти (ПТКК) при його взаємодії з різними ароматичними або аліфатичними амінами, амінопіридинами, амінофенолами, аміноазобензолами, гідразинами, гідразідами і семикарбазидами [2]. Периленові пігменти отримують з компонентів кам'яновугільної смоли – продукту коксування кам'яного вугілля – аценафтену (I) або пірену (II) [3] і по удосконаленій технології (III) через ряд приведених на рис. 1 хімічних перетворень.



За схемою I нафталевий ангідрид отримують амонілізом, лужним плавленням отриманого нафтиліміду і окисненням отриманої лейкополуки гіпохлоритом і киснем повітря з подальшим кислотним обміленням до перилентетракарбонової кислоти (барвника червоно-фіолетового периленового). З перилентетракарбонової кислоти далі обміленням сульфатною кислотою отримують діангідрид 3,4,8,10-перилентетракарбонової кислоти і при взаємодії його з органічним аміном, наприклад з метиламіном, в водному середовищі отримують високоцінні периленові пігменти для лакофарбних і полімерних матеріалів [4, 5]

За схемою II пірен з коксохімічної смоли за приведеною вище схемою перетворюють на 3,5,8,10-тетрахлорпірен шляхом хлорування хлором в середовищі хлороформа (CHCl_3) або дихлоретана ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) при 60 °С або трихлорбензола при 135 °С [3]. Тетрахлорпірен, що утворився, протягом 1 год., обробляють 20 %-вим олеумом при 100 °С, додають концентровану сульфатну кислоту і нагрівають при 120 °С протягом 30 хв. Отриманий розчин 3,5,8,10-тетракето-3,4,5,8,9,10-гексагідропірену (ди-пери-нафтиндантіону) охолоджують до 70 °С, обробляють азотною кислотою (при цьому температура підвищується до 130 °С) і витримують нетривалий час при 160 °С. Після охолодження реакційну масу виливають у воду і відстоюють. Виділену 3,4,9,10-перилентетракарбонову кислоту яскраво-оранжевого кольору, переводять в натрієву або амонієву соль і розчин

очищують активованим вугіллям, далі підкисляють і осад, що утворився, відфільтровують. При висушуванні (110 °С) протягом 3 год. перилен-3,4,9,10-тетракарбонова кислота перетворюється на ангідрид, з якого як за схемою I взаємодією з метиламіном в водному середовищі отримують пігмент бордо периленовий.

За іншим способом отримання перилен-3,4,9,10-тетракарбонової кислоти з пірену кам'яновугільної смоли здійснюють окиснення його біхроматом натрію в середовищі сульфатної кислоти з подальшим окисненням одержаної суміші піренхінонів (пірен-3,8-хінон і пірен-3,10-хінон) гіпохлоритом натрію або хлорним вапном у присутності гідроксиду кальцію в лужному середовищі. Отримання перилен-3,4,9,10-тетракарбонової кислоти з пірен можливо також шляхом окиснення його біхроматом натрію в середовищі холодної концентрованої сульфатної кислоти при температурі саморозігріву (60-70 °С) протягом 1 год. Після охолодження осад перилен-3,4,9,10-тетракарбонової кислоти відфільтровують.

Закінчення синтезу перилен-3,4,9,10-тетракарбонової кислоти (ПТКК) контролювали методами аналізу ДТА і ТГА (диференціально-термічного і термогравіметричного) на дериватографі типу МОМ системи Ф. Паулик, І Паулик, Л. Ердеї в неізотермічному режимі нагріву (1,7; 3,5; 10 град/хв.) в платинових тиглях діаметром 13 мм в інтервалі температур 20-200 °С в атмосфері нерухомого повітря (наважка ПТКК складала 0,3 г, а в якості інертної речовини був використаний прожарений алюмінію оксид), а також за допомогою ІЧ-спектрів по зникненню смуг поглинання при 3000 см⁻¹ (широка) і 1690 см⁻¹, відповідних коливанням гідроксильних і карбонільних груп карбонових кислот, і появи смуг поглинання при 5750 і 1783 см⁻¹, характерних для ангідридів карбонових кислот.

Зразки для аналізу готували таким чином: наважку 10 г діангідриду ПТКК розчиняли в 300 мл 2 %-ного водного розчину КОН. Відфільтрований розчин охолоджували до 5 °С, добавляли 50 мл етанолу і при перемішуванні по краплинах добавляли охолоджену до 5 °С суміш соляної кислоти і етанолу (1:1) до припинення випадіння жовто-оранжевого осаду. Холодну суспензію швидко фільтрували, промивали осад на фільтрі послідовно охолодженим до 5 °С 30 %-вим водним етанолом, нерозбавленим етанолом і ацетоном, після чого висушували. Отримували 10,5 г ПТКК у виді яскраво-оранжевого порошку.

Швидкість нагріву, град/хв.	1,7	3,5	10
Температурний інтервал дегідратації, °С	110-162	125-180	133-190
Температура максимальної швидкості перетворення, °С	140	147	158
E _a , ккал/моль	34,5	34,7	38,7

Приклад дериватограми ПТКК при швидкості нагріву 1,7 град/хв. представлений на рис. 2.

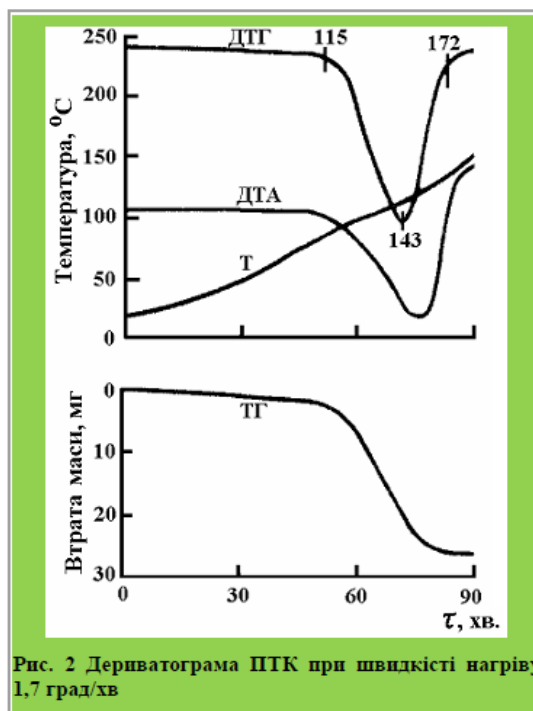


Рис. 2 Дериватограма ПТК при швидкості нагріву 1,7 град/хв

З нього видно, що відщеплення двох молекул води відбувається з поглинанням тепла в інтервалі температур 115-172 °С; швидкість процесу максимальна при 143 °С. Про закінчення процесу дегідратації судили по припиненню поглинання тепла (на кривій ДТА). В усіх випадках ІЧ-спектри відібраних проб відповідали спектру діангідриду ПТКК, а величина зміни маси по кривій ТГ була близька до розрахункової. При збільшенні температури нагріву температурний інтервал дегідратації зміщується у бік вищих температур.

За даними термогравіметричних вимірювань на ділянці кривої ТГ від 0,05 до 0,5 (мг), що відповідає ступеню дегідратації ПТКК, була визначена за методикою [6] ефективна енергія активації (E_a) переходу ПТКК в діангідрид. Отримані дані представлені нижче:

Величини E_a , розраховані при малих швидкостях нагріву (1,7 і 3,5 град/хв.), практично співпадають, а при швидкості 10 град/хв. E_a дещо вищий, що обумовлено, очевидно, відставанням прогрівання внутрішніх шарів зразка від швидкості нагріву печі. Отримана величина E_a добре узгоджується з літературними даними для перетворень подібного типу [7] і близька, наприклад, до значення енергії активації утворення діангідриду з нафталін-1,4,5,8-тетракарбонної кислоти, також визначеному в неізометричному режимі ($E_a = 33,5$ ккал/моль).

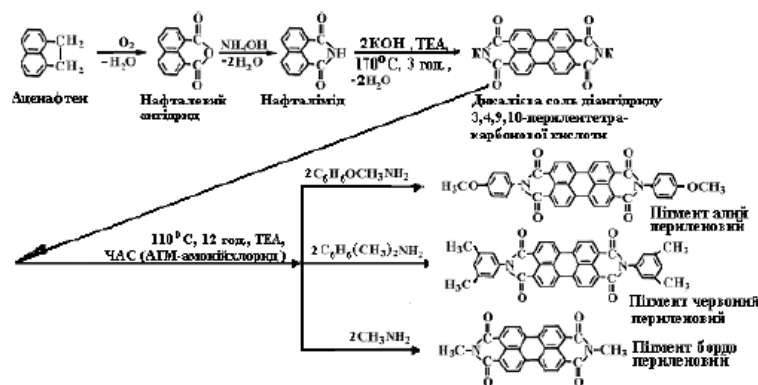
Із розглянутих даних виходить, що перетворення ПТКК на діангідрид може бути здійснене термічною обробкою при температурі вищій від 110 °С (процес протікає з максимальною швидкістю в інтервалі температур 143-172 °С).

Пусковим регламентом на ВАТ «Краситель» (м. Рубіжне) було передбачено отримання діангідриду 3,4,8,10-ПТКК з нафталенового ангідриду за схемою І. Такий синтез периленових пігментів на стадіях окиснення виділеного з кам'яновугільної смоли аценафтену до нафталенового ангідриду, лужного плавлення діміду 3,4,8,10-ПТКК, конденсації з органічним аміном має високу енергозатрату і матеріальний індекс, низький вихід пігментів за рахунок багатостадійності процесу,

великий об'єм утилізованих стічних вод. Для удосконалення технології на стадії синтезу периленових пігментів на ВАТ «Краситель» нами був використаний аценафтен – один із компонентів кам'яновугільної смоли ПАТ «АКХЗ» (Україна), з якого окисненням киснем повітря до нафталенового ангідриду і подальшим амонієм, лужним плавленням отриманого нафтиламиду, кислотним його обміленням до перилендіміду і взаємодією з органічним діаміном методом міжфазного каталізу [8] здійснене виділення поліциклічних периленових пігментів різних кольорів.

Синтез периленових пігментів з перилендіміду за вдосконаленою нами технологією відрізняється від нині діючої на ВАТ «Рубежанский Краситель», починаючи із стадій:

- окиснення виділеного з кам'яновугільної смоли аценафтену до нафталенового ангідриду;
- лужного плавлення діміду 3,4,8,10-перилентетракарбонної кислоти;
- конденсації з органічним аміном методом міжфазного каталізу з використанням четвертинної солі алкілтриметиламонійхлориду (ЧАС) з числом атомів вуглецю C_{16} - C_{20} та ліпофільним амоній-катионом:



Попередніми експериментами встановлені оптимальні параметри проведення синтезу без побічних реакцій з максимальним виходом (температура і тривалість процесу міжфазного каталізу, кількості завантажуваних компонентів та міжфазного катализатора (ЧАС)).

Визначальними особливостями вдосконаленої технології є:

- проведення процесу лужного плавлення імід-1,8-нафталіндикарбонної кислоти у присутності їдкою калі (KOH) з триетаноламіном (ТЕА) при температурі 170 °С протягом 3 год. (замість 205 °С і 11 год.);
- алкилування органічним аміном отриманої дімід-1,8-нафталіндикарбонної кислоти методом міжфазного

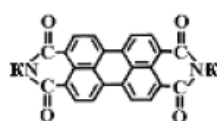
каталізу при 90 °С протягом 4 год. (замість 110 °С і 12 год.) у водно-органічному лужному середовищі в присутності ЧАС.

Сам по собі діангідрид 3,4,8,10-ПТКК безпосередньо використовується як кубовий барвник і як напівпродукт для синтезу виключно стійких кубозолів і периленових пігментів [9, 10]: бордо (пігмент червоний С.І. 23) червоно-фіолетового (пігмент фіолетовий С.І. 29), червоного (пігмент червоний С.І. 149) та яскраво-червоного (пігмент червоний С.І. 123) для лакофарбових композицій і високотемпературного фарбування в масі хімічних волокон і пластмас [4, 5].

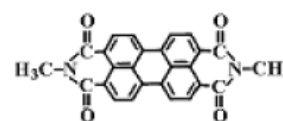
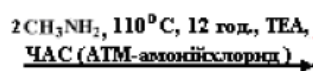
Стадії і хімізм процесу отримання периленових барвників і пігментів червоно-фіолетового, бордо, алого і яскраво-червоного кольорів по вдосконаленій технології проводять за нижче наведеним описом.

Стадії отримання пігмента фіолетового териленового:

1. Окиснення розплавленого аценафтену безперервним способом.
2. Фільтрація і промивка нафталіміду.
3. Отримання нафталіміду амонілізом нафталенового ангідриду.
4. Лужне плавлення нафталіміду до дикалієвої лейкосполуки діміду ПТКК.



Дикалієва соль діангідриду
3,4,9,10-перилентетра-
карбонової кислоти



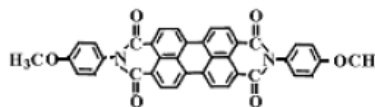
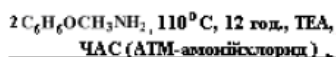
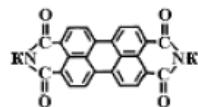
Пігмент бордо
периленовий

(2)

9. Фільтрація і промивка пасти водою.

Стадії отримання пігмента алого териленового:

10. Отримання пігмента алого периленового (дианізидиндіміду ПТКК) взаємодією дикалієвої соли діміду ПТКК з *n*-анізидином:



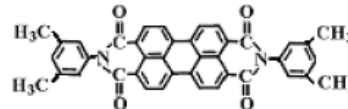
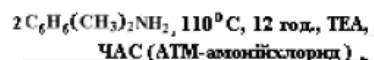
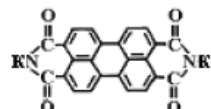
Пігмент алої периленовий

(3)

11. Фільтрація і промивка пігменту алого периленового.

Синтез периленового пігмента червоного периленового

12. Синтез пігмента червоного периленового здійснюють взаємодією діангідриду ПТКК з 1-аміно-3,5-диметилбензолом:



Пігмент червоний периленовий

(4)

13. Фільтрація і промивка пігмента червоного периленового.

Колористичні характеристики синтезованих пігментів в стандартних концентраціях нафарбованих зразків [9, 10], що наведені нижче, суттєво відрізняються один від одного за координатами кольору (X, Y, Z), координатами

кільоровості (x, y) і домінуючими довжинами хвиль ($\lambda_{\text{дом}}$, нм).

На технологічній блок-схемі (рис. 3) наведено синтез периленових пігментів за вдосконаленою технологією в порівнянні з діючою.



Рис. 3 Технологічна блок-схема синтезу периленових пігментів за діючою (I) і за вдосконаленою (II) технологією

Колористичні характеристики* нафарбованих зразків стандартної інтенсивності при розбідюванні 1:9 периленових пігментів червоно-фіолетового (I), бордового (II), алого (III) і червоного (IV)

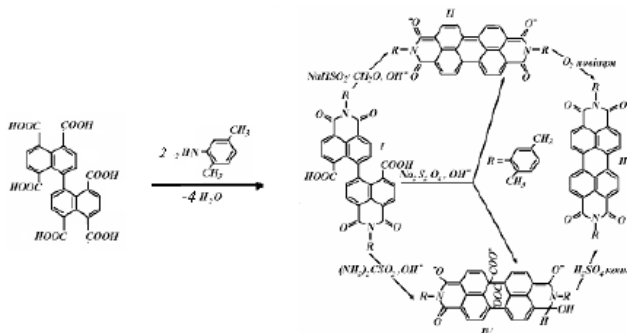
	I	II	III	IV
X	26,90	37,03	44,69	43,95
Y	20,57	28,88	31,74	31,98
Z	34,01	29,32	28,42	28,87
x	0,3301	0,3888	0,4263	0,4039
y	0,2524	0,3033	0,3027	0,2940
$\lambda_{\text{дом}}$ (нм)	530,9	512,9	493,8	499,0

*Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості; $\lambda_{\text{дом}}$ (нм) – домінуюча довжина хвилі.

Таким чином, за розробленою вдосконаленою технологією синтезу із аценафтену периленових пігментів підвищений загальний вихід по стадіях на 31,5 %, знижений матеріальний індекс на 27,6 т/т, зменшена стадійність процесу з 23 до 11 стадій.

Синтез периленових барвників з динафтилгексакарбонової кислоти

Загальним для синтезу барвників (кубогенів) є хімічне перетворення похідного нафталіну – 1,1'-динафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбонової кислоти за таким перетворенням:



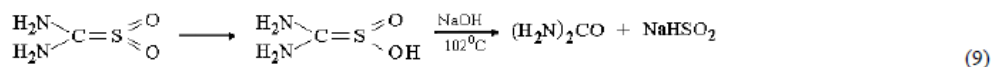
(5)

В залежності від будови аміну, що конденсується або *o*-діаміну з 1,1'-динафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакрбовою кислотою можуть бути отримані водорозчинні кубогени (яскраво-червоного, червоного, фіолетового, синього та інших кольорів з різними відтінками), які в лужному середовищі під впливом відновника – ронгаліту (оксиметилсульфонату натрію) переходять на тканину у вигляді периленових пігментів [11-13].

Перетворення початкової сполуки (I) на лейкосполуку (II) включають циклізацію при температурі 95-100 °С за 180 с, при 130-140 °С – 45-60 с. В результаті відновної циклізації виходять лейкосполуки відповідних похідних ПТКК (II) за рахунок легкого і повного окиснення киснем повітря або під дією інших відомих окисників, утворюючи на волокні пігменти – високоміцні кубові барвники периленового ряду (III).

Натрієві солі лейкосполук синтезованих барвників (кубогенів) мають явно виражену спорідненість до целюлозних волокон і добре окиснюються безпосередньо на текстильному матеріалі, де лейкосполуки переходять в нерозчинний пігмент.

Відновлення синтезованого барвника до пігменту безпосередньо на волокні здійснюють в лужному середовищі при підвищеній температурі (95-100 °С). Швидкість і повнота відновлення залежать від природи барвника, розміру і форми його часточок, від природи і концентрації відновника, температури процесу і лужного реагенту. У процесах друку на бавовняних тканинах

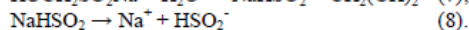
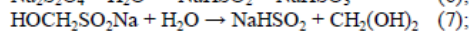
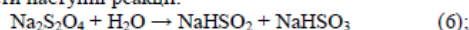


М'які умови, висока швидкість і кількісний вихід цільового продукту дозволяють здійснювати хімічне перетворення кубогену на кубовий барвник безпосередньо на текстильному матеріалі в процесі фарбування або друкування. Друкування і фарбування кубогенами проводиться за тією ж технологією, що і кубовими барвниками по бавовняних, вискозних, напівлятих тканинах і трикотажних полотнах на підприємствах текстильної промисловості таким чином: готується на основі кубогену друкарська фарба при температурі 40-45 °С, що містить (г/кг): кубогену 30 г, гліцерину 30 г, поташу з водою (1:1) 120 г, ронгаліту із загущувачем (1:1) 120 г з подальшим доведенням водою до 1кг.

Надрукований такою фарбою і висушений матеріал поступає у відновний апарат, де в середовищі насиченої пари при температурі 102-104 °С протягом 7-8 хв. відбувається утворення і фіксація на волокні з кубогену кубового барвника. Завершальні операції окиснення, милення і промивки ті ж, що і для кубових барвників. Висока розчинність у воді (до 250 г/дм³) виключає утворення браку, пов'язаного з нерівномірним розподілом барвника на тканині.

для відновлення синтезованих периленових барвників найчастіше застосовують дитіоніт натрію Na₂S₂O₄, ронгаліт (гідроксиметилсульфіат натрію) HOCH₂SO₂Na·2H₂O, діоксид гіомочевини (H₂N)₂C=SO₂, ронгаль А – N[CH(CH₃)SO₂Na]₂ або ронгаліт Н (гідроксиметилсульфіат кальцію – HOCH₂SO₂Ca), боргідриди лужних металів (NaBH₄, KBH₄). Широке застосування перерахованих відновників обумовлене їх доступністю і високою відновною здатністю в діапазоні температур 25-100 °С.

При відновленні синтезованих периленових барвників, наприклад дитіонітом і ронгалітом, можуть протікати наступні реакції:



Відновна дія обумовлена утворенням аніона HSO₂⁻, який безпосередньо взаємодіє з барвником.

Для нейтралізації утворюваних при окисненні відновника кислих солей, а також для попередження гідролізу натрієвої солі лейкосполуки барвника необхідно брати надлишкову кількість гідроксиду натрію.

Відновні властивості діоксиду гіомочевини засновані на тому, що одна з його двох ізомерних форм в лужному середовищі переходить у формамідинсульфінову кислоту, яка в лужному середовищі розкладається з виділенням сульфоксилату натрію (NaHSO₂) за рівнянням:

Споживчі властивості синтезованих периленових барвників і пігментів залежать не тільки від хімічного складу, але і від кристалічної структури [14], розміру і форми часток [15]. Слід однак відзначити, що пігменти, навіть з діаметром часток, що наближаються до певних середніх діаметрів, можуть мати відмінності в техніко-споживчих і колористичних характеристиках через співвідношення розподілу часток за розмірами [1-2, 5, 13]. Отже, якість випускної форми пігменту, в основному, зумовлюється якістю початкового барвника, його кристалічною структурою, формою і розміром часток. Незмінність гранулометричного складу основи пігменту бордо периленового зумовлює його отримання з різними відтінками (синюватим і жовтуватим), що приводить пігмент в невідповідність до світових аналогів.

Теоретичні положення про вплив розміру часток пігментів на відтінок виведені із допущення про їх сферичність, що не відповідає дійсності [15], тому оптичні властивості пігменту, зокрема його відтінок, можуть бути пояснені поки тільки на основі даних, отриманих експериментальним шляхом.



На цьому етапі дослідження вивчалися вплив форми і розміру часток на прикладі пігменту бордо периленового (пігмент червоний С.І. 179), що є в асортименті ВАТ «Рубежанский Краситель», на його колористичні і споживчі показники. Для дослідження впливу структури, форми і розміру часток на інтенсивність і відтінок пігменту бордо периленового були взяті типовий зразок, що відповідав по колористичних і фізико-технічних показниках зарубіжному аналогу «Палиген марон 3920» ф. БАСФ (Німеччина), а також зразки з більш синюватим і жовтуватим відтінками. Зразки аналізували як в порошок, так і в поліетилентерефталатному зв'язуючому [16] в присутності карбоксилвмісного олігоестеру (КВО) [17]. Поліетилентерефталатне покриття отримували розбитом пігменту бордо периленового з літопомом 1:6 (мас. ч.) і подальшим розтиранням в зв'язуючому з додаванням розчинника – етилацетату.

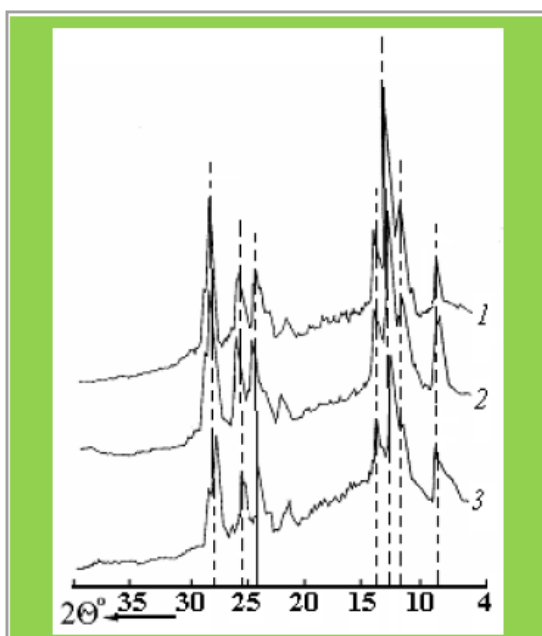


Рис. 4 Рентгенограми зразків пігменту бордо периленового:
1 – з жовтуватим відтінком; 2 – зарубіжний аналог;
3 – з синюватим відтінком

Колористичні показники і відтінок пігменту бордо периленового в поліетилентерефталатному покритті оцінювали по спектрофотометричних кривих відбиття [18], записаних на реєструючому спектрофотометрі СФ-14 і аналізували інтенсивність нафарбувань за до-

помогою функції К/С Кубелки-Мунка [19]. Форму часточок контролювали при збільшенні $\times 600$ за допомогою мікроскопу фірми «Ратенов», а їх розподіл за розмірами – ваговим методом за допомогою центрифугального седиментографа СВ-3 [20]. Кристалічну структуру порошків аналізували за допомогою рентгенометра «ДРОН-2,0» з відфільтрованим мідним випромінюванням при швидкості обертання зразка $1^\circ/\text{хв}$. і напрузі 35 кВ [21].



Рис. 5 Мікрофотографії зразків пігменту бордо периленового:
а – з жовтуватим відтінком; б – зарубіжний аналог;
в – з синюватим відтінком

На рентгенограмах зразків (рис. 4) спостерігаються чіткі рефлекси з високою інтенсивністю відбиття з $d_{hkl} = 11,02; 7,88; 7,29; 6,59; 4,14; 3,76; 3,52; 3,20 \text{ \AA}$. Рентгенографічні дослідження зразків пігменту бордо периленового показують, що із зростанням паличко- і голчато-подібної форми часток (див. рис. 3а) кристали мають чітко виражену кристалічність в порівнянні з типовим зразком (див. рис. 5б) і навпаки, за наявності дрібних часток кристали пігменту трохи аморфізуються (див. рис. 5в). Разом з аморфізацією (зменшення інтенсивностей і розширення рефлексів на рентгенограмі) і кристалізацією спостерігається утворення структури пігменту, відмінної від структури типового зразка (зсув основних рефлексів) і зміна дисперсності голчато-подібної форми часток (рис. 5).

Як видно на рис. 5, дрібні частки пігменту бордо периленового мають згладжену голчато-подібну форму (див. рис. 5а) і близькі до розмірів зразку зарубіжного аналога (рис. 5б), тоді як великі голчаті часточки – в основному ті зразки, що отримані відразу після синтезу і виділення пігменту на воду (див. рис. 5в). Частки зарубіжного аналога мають розміри на рівні зразку пігмента бордо периленового після диспергування в бісерному млині і відрізняються жовтуватим відтінком. Грубодисперсний зразок барвника бордо периленового до диспергування в млині має синюватий відтінок (див. рис. 5в). За візуальною оцінкою та із спектрофотомет-

річних кривих (рис. 6) очевидно, що найбільша інтенсивність забарвлень досягається в зразках фарби на основі порошку з мілкодисперсними часточками пігменту.

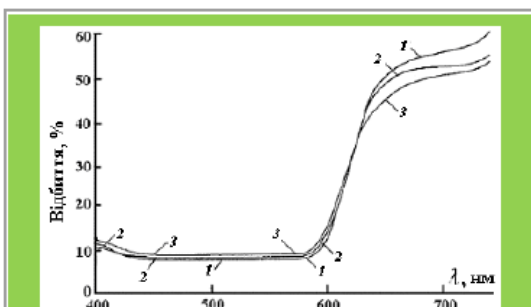


Рис. 6 Спектри відбиття пігменту бордо периленового з різними відтінками: 1 – синюватим; 2- зарубіжний аналог; 3 – жовтуватим

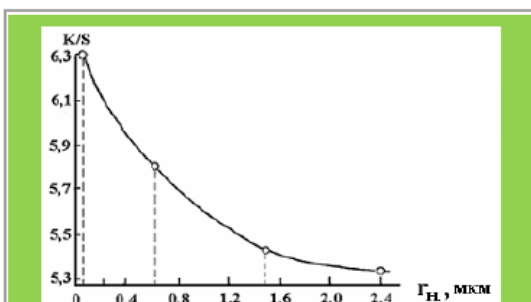


Рис. 7 Залежність зміни фарбувальної здатності від найвірогідного розміру частинок пігменту бордо периленового

На рис. 6 спектрофотометрична крива 1 зміщується в короткохвильову область спектру по відношенню до типового зразка (крива 2), тобто відбувається гіпсохромний зсув, що передбачає підвищення кольору (наявність синюватого відтінку). У разі збільшення розміру часточок (див. рис. 6, крива 3) інтенсивність зменшується, спектр зміщується в довгохвильову область, тобто відбувається батохромний зсув зрушення і зразок має жовтуватий відтінок. Такі залежності отримані у ряді інших зразків периленових пігментів. Таким чином, пігмент з жовтуватим відтінком є тонкодисперсним, а пігмент з синюватим відтінком має не яскравий (дуже темноватий) колірний тон. З цих причин грубодисперсні зразки пігмента з синюватим відтінком після синтезу відрізняються від диспергованих зразків і зарубіжного аналога. Як видно з графіка залежності функції

K/S від величини часточок пігмента бордо периленового (рис. 7), значення функції K/S зменшуються при зростанні розмірів часток і відповідно зменшується інтенсивність кольору. Значення функції K/S , розрахованих із спектрів відбиття (див. рис. 6, криві 1-3) відповідно рівні величинам 5,98; 5,61; 5,29 і відповідають найвірогідним розмірам часток на кривій (див. рис. 7) 0,3; 0,9; 2,0 мкм, визначеним ваговим центрифугальним методом.

Отже, синтезований пігмент бордо териленовий, щоб відповідати взятому для порівняння зарубіжному аналогу і задовольняти вимогам споживачів, повинен мати розмір часток близько 0,8-1,0 мкм. З отриманих експериментальних даних витікає, що, регулюючи величину часток і структуру кристалів, можна отримувати периленові пігменти з необхідними колористичними і споживчими властивостями. Синтез периленових пігментів методом міжфазного каталізу з використанням ЧАС дозволяє проводити реакції алкилювання калієвої солі діангідрида ПТКК методом міжфазного каталізу, що сприяє зниженню енергозатрат, скороченню матеріального індексу з 43,9 до 16,3 т/т, підвищенню виходу пігменту більш, ніж на 30 %, зменшенню об'єму утилізованих стічних вод, скороченню стабільності процесу.

Висновки

1. Розглянуті варіанти отримання напівпродуктів для синтезу периленових барвників на основі аценафтену, виділеного з кам'яновугільної смоли. Визначені основні напрями вдосконалення технології їх виробництва для різних областей застосування.

2. Досліджено протікання ряду реакцій перетворень аценафтену до перилентетракарбонної кислоти з подальшим отриманням цільових продуктів – периленових пігментів бордового, фіолетового, алого і червоного кольорів, які широко використовуються як атмосферостійкі пігменти у виробництві лакофарбових композицій і при фарбуванні в інтенсивний колір багатьох полімерів. Розглянуті фізико-хімічні і технологічні особливості периленових барвників.

3. Вдосконалено технологію синтезу периленових барвників і на їх основі товарних форм пігментів з освоєнням на дослідно-промисловій установці інституту хімічних технологій і промислової екології (ХТІПЕ, м. Рубіжне, Україна). Розроблена вдосконалена технологія синтезу периленових пігментів з аценафтену знижує стабільність процесу.

Бібліографічний список

1. Венкатараман К. Хімія синтетических кристалей / К. Венкатараман. – Л.: Хімія, 1977. – Т.5. – 432 с
2. Бородкин В.Ф. Хімія кристалей / В.Ф. Бородкин. – М.: Хімія, 1981. – 248 с.

3. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда [Пер. с англ. под ред. проф. Королева А.И.] / Н. Дональдсон. – М.: Госхимиздат. – 1963. – 655 с.
4. COLORINDEX 80. Band 2. Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente. – Галле: ИНТЕРХИМ, 1980. – 647 с.
5. Храмов А.В. Структура и свойства органических пигментов / А.В. Храмов, В.А. Смирнов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 8. – С. 38-42; 2009. – № 1-2. – С. 95-97.
6. Пилоян Г.О. Вычисление кинетических параметров по данным дериватографических измерений / Г.О. Пилоян, О.С. Новикова // Журнал неорганической химии. – 1967. – № 12. – С. 602-605.
7. Van Heek K. / K. Van Heek, H. Yüntgen, W. Peters. – *Veinstoff-Chemie*. – 1967, 48. – 163 с.
8. Пузикина Л.Л. Межфазный катализ в реакциях арилирования и алкилирования ароматических полициклических соединений / Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 05.17.05 «Технология продуктов тонкого органического синтеза» / Л.Л. Пузикина. – Москва. – 1985. – 163 с.
9. Андруцкая О.М. От импортозамещения к собственному ноу-хау / О.М. Андруцкая // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 3. – С. 58-61;
10. Андруцкая О.М. Цвет индустриальных лакокрасочных материалов / О.М. Андруцкая // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 1/2. – С. 46-49.
11. Лиценцев О.М. Крашение и печатание тканей путем синтеза пигментов на волокне / О.М. Лиценцев // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева – 1976. – № 1. – С. 68-72.
12. Мельников Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, Г.И. Виноградова. – М.: Химия. – 1986. – 240 с.
13. Ворожцов Г.Н. Новые красители для целлюлозных и смешанных волокон / Г.Н. Ворожцов, В.В. Карпов, А.И. Белкин [и др.]. – М.: ЦНИИТЭИЛеспром, 1990. – 40 с.
14. Мороз А.В. Свойства органических красителей и пигментов различной полиморфности и степени кристалличности / А.В. Мороз / В сб.: *Материалы X Международной научно-практической конференции «Наукові дослідження – теорія та експеримент - 2010»*. – Полтава: ІнтерГрафіка, 17-19 травня 2010 р. – Т. 5. – С. 56-64.
15. Maikowski M.A. Einfluss der Korngrößenverteilung auf coloristische Eigenschaften und Lichtechtheit organischer Pigmente / M.A. Maikowski // *Farbe und Lack*. – 1971. – Bd. 77. – № 7. – S. 640-647.
16. Мороз А.В. Перезтерификация использованной тары из полиэтилентерефталата в полимерное связующее / А.В. Мороз, Ю.П. Кудюков / В сб.: *Материалы X Международной научно-практической конференции «Наукові дослідження – теорія та експеримент - 2014»*. – Полтава: ІнтерГрафіка. – 26-28 травня 2014 р., т. 4. – С. 84-85.
17. Мороз А.В. Комплексы олигоэфирного модификатора для органических пигментов и лакокрасочных материалов / А.В. Мороз, А.В. Бородина, Ю.П. Кудюков, Н.Ф. Топалюк / В сб.: *Материалы Международной научно-практической конференции «Розвиток наукових досліджень - 2007»*. – Полтава: ІнтерГрафіка. – 26-28 листопада 2007. – Т. 4. – С. 109-113.
18. Фурман Н.Н. Спектрофотометрический метод оценки колористических свойств материалов в процессе их нанесения / Н.Н. Фурман // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 12. – С. 16-18.
19. Горловский И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам / И.А. Горловский, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
20. Аристов Б.Г. Определение дисперсного состава пигментов с помощью седиментографа СВ-3 / Б.Г. Аристов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1978. – № 2. – С. 56-58.
21. Зевин Л.С. Количественный рентгенографический фазовый анализ / Л.С. Зевин, Л.Л. Зав'ялова. – М.: Недра, 1974. – 184 с.

Рукопис надійшов до редакції 20.02.2017

IMPROVEMENT OF SYNTHESIS OF PERYLENE PIGMENTS WITH THE USE OF COAL TAR ACENAPHTHENE AND THE RELATION OF PIGMENTS STRUCTURE WITH IT COLORISTIC PROPERTIES

© Borodina A.V., PhD in chemical sciences, Moroz O.V., PhD in technical sciences (East Ukrainian NU named after V.Dal)

The stages have been studied of a number of reactions of transformations of acenaphthene extracted from coal tar by perylenetetracarboxylic acid with further forming of special purpose products – perylene pigments of bordeaux, red-violet, bright red and red colors. Such materials are widely used as atmospheric- and light-stable pigments in the manufacture of lacquer-paint compositions and for intensive staining of many polymers. Physical, chemical and coloristic properties of the synthesized perylene dyes and finished forms of pigments on the their basis have been considered.

Keywords: polycyclic components of coal tar, synthesis of organic perylene dyes and pigments, surface of pigment particles, x-ray diffraction, electronic microscopy, spectrophotometry, environmental protection sred