

УДК 547.97; 667–12

А.М. Мамбетова¹, И.С. Иргибаетова¹, А.И. Мантель²

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;

²Центр исследования люминесцентных материалов, Астана, Казахстан
(E-mail: individ_93@mail.ru)

Способ получения флуоресцентных пигментов, обладающих высокой стойкостью к действию органических растворителей

В статье описан метод получения термопластичных флуоресцентных пигментов и исследованы различные составы получаемых по данному методу пигментов. Авторами по разработанной методике было получено несколько типов флуоресцентных пигментов различного химического строения. Исследовано влияние *n*-толуолсульфонамида, как отвердителя, на качество полученных пигментов. Установлено, что увеличение количества *n*-толуолсульфонамида приводит к уменьшению температуры плавления термопластичных пигментов. Стойкость полученных пигментов к органическим растворителям изучали по их вымыванию из полимерной массы-носителя. Установлено, что наибольшей стойкостью к действию органических растворителей обладают пигменты, в процессе получения которых в качестве отвердителей были использованы эквимольные количества аминов. Главными преимуществами получаемых пигментов являются высокая температура плавления, стойкость к органическим растворителям и низкая полидисперсность размеров частиц в пределах 3,0–4,8 мкм.

Ключевые слова: флуоресцентный пигмент, термопластичность, стойкость к растворителям, дисперсность, спектры поглощения, размер частиц.

Введение

История использования пигментов берет начало с очень давних времен. Первый синтетический пигмент был изобретен еще в 3000-м году до н.э. в Египте и представлял собой синее стекло, изготовленное из песка и меди, перемолотое в порошок. В XVI веке этот пигмент заменили смальтой, а в XIX — кобальтом. На всем протяжении истории использования и приготовления пигментов к ним предъявлялся широкий список технических требований, который зависел, в первую очередь, от их конечного применения [1, 2]. В современном мире спектр применения пигментов чрезвычайно высок. Пигменты используют сегодня в текстильной промышленности, лакокрасочной промышленности, пищевой и т.д. [3].

Органические пигменты, используемые в пластмассовой промышленности, должны, в первую очередь, иметь высокие температуры плавления и термостойкость для того, чтобы было возможно вводить их в полимерные массы методами экструзии и литья, а также данные пигменты должны быть стойкими к действию растворителей, во избежание выцветания полимерных изделий посредством миграции красителя из изделия [4]. Немалое значение также играет декоративный эффект получаемых конечных изделий, что напрямую зависит от цвета, оттенка и насыщенности используемого пигмента. Совместить в органическом пигменте три качества — высокую термическую стойкость, стойкость к действию растворителей и декоративный эффект — очень сложная задача, требующая знания как химических особенностей получения конкретного вида пигмента, так и технологического оснащения процесса получения [5].

Наиболее высокоплавкими на сегодняшний день являются пигменты на основе полиуретанов, содержащих в своей структуре органические красители. Температура плавления таких пигментов

может достигать 270 °С, что позволяет использовать их в окрашивании поликарбоната, широко применяемого сегодня в качестве защитных полимерных покрытий, а также для изготовления линз очков и различных оптических приборов [4, 6].

Авторами данной статьи разработан метод получения термопластичных флуоресцентных пигментов, характеризующихся высокой дисперсностью, термостойкостью и устойчивостью к действию растворителей благодаря тому, что процесс получения проводят в две стадии. На первой стадии получают жидкий окрашенный преполимер реакцией избытка диизоцианата с сульфонамидом и последующим добавлением флуоресцентного красителя. Вторую стадию проводят в заранее приготовленном защитном коллоиде, назначение которого — увеличение стойкости получаемого пигмента к органическим растворителям. В процессе второй стадии дисперсия окрашенного преполимера отверждается действием эквимольного количества диамина или триамина или без них — под действием воды, в результате чего осаждается полиуретановый флуоресцентный пигмент.

Авторами по разработанной методике было получено несколько типов флуоресцентных пигментов различного химического строения, изучены основные характеристики полученных пигментов: размер частиц, полидисперсность, температура плавления и стойкость к действию органических растворителей.

Установлено, что наибольшей стойкостью к действию органических растворителей обладают пигменты, в процессе получения которых в качестве отвердителей были использованы эквимольные количества аминов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Изофорондиизоцианат (номер CAS: 4098-71-9), содержание основного вещества не менее 98 %. *n*-Толуолсульфонамид (ТУ 6-09-3995-76), $T_{\text{пл}}=137$ °С, содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567-1997), содержание основного вещества не менее 99,9 %. Триэтиламин (номер CAS: 121-44-8), содержание основного вещества не менее 99 %. Поливинилпирролидон (номер CAS: 9003-39-8). Solvent Yellow 160 (номер CAS: 94945-27-4), $T_{\text{пл}}=209$ °С. Изофорондиамин (номер CAS: 2855-13-2). Мочевина (номер CAS: 57-13-6). Полисилоксан марки Bluesil, поставляемый фирмой Bluestar Silicones, в виде олигомера RTV 141 А и отвердителя RTV 141 В (кат. № 3264601).

Оборудование. Диспергатор Т65 basic ULTRA TURAX производства компании «IKA»; режущая мельница SM 300 производства компании «Retsch»; аэроактивная мельница JetMill производства компании «Jet Pulverizer»; спектрофотометр Specord 250 plus производства фирмы «Analytik Jena»; прибор для определения точки плавления М-560 производства фирмы «Buchi»; гриндометр ВУК производства компании «Gardco».

Методика получения пигментов

Процесс получения термопластичных стойких к органическим растворителям пигментов состоит из двух основных частей: получение жидкого преполимера и процесс сшивания жидкого преполимера в защитном коллоиде.

Для получения жидкого преполимера в круглодонную колбу, снабженную приводной мешалкой, обратным холодильником и термопарой, внесли реакционную смесь изофорондиизоцианата (IFDI), *n*-толуолсульфонамида (TSA) и триэтиламина (TEA) в количествах, приведенных в таблице 1. Смесь интенсивно перемешивали при 70 °С в течение 1,5 ч. В результате была получена прозрачная бесцветная густая жидкость, похожая на глицерин. В полученном преполимере растворили флуоресцентный краситель Solvent Yellow 160 (SY160) при температуре 50–60 °С в количествах, приведенных в таблице 1.

Отдельно готовили раствор защитного коллоида растворением поливинилпирролидона (PVP) в воде при температуре 70 °С. После полного растворения PVP добавили TEA, мочевину (Ur), меламин (М) и изофорондиамин (IFDA) в количествах, указанных в таблице 1. Раствор защитного коллоида перемешивали на диспергаторе Т65 со скоростью 7000 оборотов в минуту и медленно добавляли полученный ранее преполимер в течение 30 минут — в результате получалась яркоокрашенная суспензия. После полного добавления преполимера суспензию перемешивали на приводной мешалке в течение 2,5 ч при 80 °С со скоростью 2000 об/мин.

Полученный в результате продукт фильтровали, сушили сухой остаток при температуре 150 °С до постоянной массы и подвергали сначала грубому дроблению на режущей мельнице, а затем более тонкому помолу при помощи аэроактивной мельницы JetMill.

Состав реакционных смесей для получения флуоресцентных пигментов

№	Масса исходных веществ, г								
	IFDI	TSA	TEA	IFDA	Me	PVP	Ur	SY160	Вода
1	108,20	20,82	10,81	–	–	3,24	–	4,06	2000
2	108,20	20,82	10,81	–	–	3,24	22,47	2,03	2000
3	108,20	20,82	10,81	63,70	–	3,24	–	2,03	2000
4	108,20	20,82	10,81	–	47,17	3,24	–	2,03	2000
5	108,20	90,01	10,81	–	–	3,24	–	2,03	2000
6	108,20	41,64	10,81	–	–	3,24	–	2,03	2000
7	108,20	20,82	10,90	–	–	6,48	–	2,03	2000
8	108,20	20,82	10,81	–	14,25	6,48	–	2,03	2000

Определение стойкости к органическим растворителям

Стойкость полученных пигментов к органическим растворителям изучали по их вымыванию из полимерной массы-носителя. В качестве полимерной массы был выбран полисилоксан, как наиболее простой в применении, оптически прозрачный полимер, получаемый из нетоксичных исходных компонентов.

Методика получения образцов полисилоксана, окрашенных флуоресцентным пигментом

В пробирку поместили компонент полисилоксана RTV-141A массой 13,0 г, добавили 0,3 г флуоресцентного пигмента и перемешивали на приводной мешалке до полной однородности. К полученной окрашенной смеси добавили компонент полисилоксана RTV-141B в количестве 1,3 г (10 % по массе от компонента RTV-141A) и тщательно перемешали при помощи приводной мешалки. Полученную смесь вакуумировали с целью удаления пузырьков воздуха, затем поместили в печь и выдерживали течение 48 ч при температуре 50 °С.

После полного отверждения полисилоксана пробирку разбивали и извлекали полимерный образец.

Методика изучения стойкости полученных пигментов к органическим растворителям

На образцы полисилоксана, содержащие флуоресцентный пигмент, воздействовали органическим растворителем дихлорэтаном при температуре 50 °С в течение 24 ч. Дихлорэтан был выбран в качестве растворителя благодаря своей доступности, хорошей растворяющей способности по отношению к большинству полимеров, большей температуре кипения и меньшей летучести, чем у дихлорметана и хлороформа, также широко применяемых для растворения полимеров. В процессе воздействия краситель SY160 вымывался из полимерной матрицы и переходил в раствор. По истечении 24 ч образцы извлекали из растворителя, а с растворителя снимали спектры поглощения.

Обсуждение результатов

Для оценки стойкости пигментов к растворителю в качестве стандартных образцов сравнения были выбраны желтый пигмент на основе меламина-толуолсульфонамидо-формальдегидной смолы (МТФ пигмент), как полностью растворимый в дихлорэтано, и желтый пигмент на основе полиуретанового полимера (ПУ пигмент), как полностью нерастворимый в дихлорэтано.

На рисунке показаны спектры поглощения растворов дихлорэтана после воздействия на каждый из полученных пигментов, а также на МТФ и ПУ пигменты.

Как видно из рисунка, спектры поглощения растворов после воздействия на образцы полисилоксана, окрашенные пигментом, имеют пик поглощения с максимумом от 430 до 450 нм, который обусловлен наличием красителя SY160 в дихлорэтано. Чем выше концентрация красителя SY160 в дихлорэтано, тем интенсивность данного пика выше. Спектр растворителя после воздействия на ПУ пигмент не имеет пика, характерного для содержащегося в нем красителя SY160, что говорит о его полной стойкости к данному растворителю. Стойкость к дихлорэтано данного пигмента принята нами за 100 %. Спектр растворителя после воздействия на МТФ пигмент, напротив, имеет максимальную интенсивность, равную примерно 2,1. Стойкость к дихлорэтано данного пигмента принята нами

за 0 %. Стойкость к дихлорэтану остальных полученных нами пигментов была рассчитана относительно стойкости ПУ и МТФ пигментов.

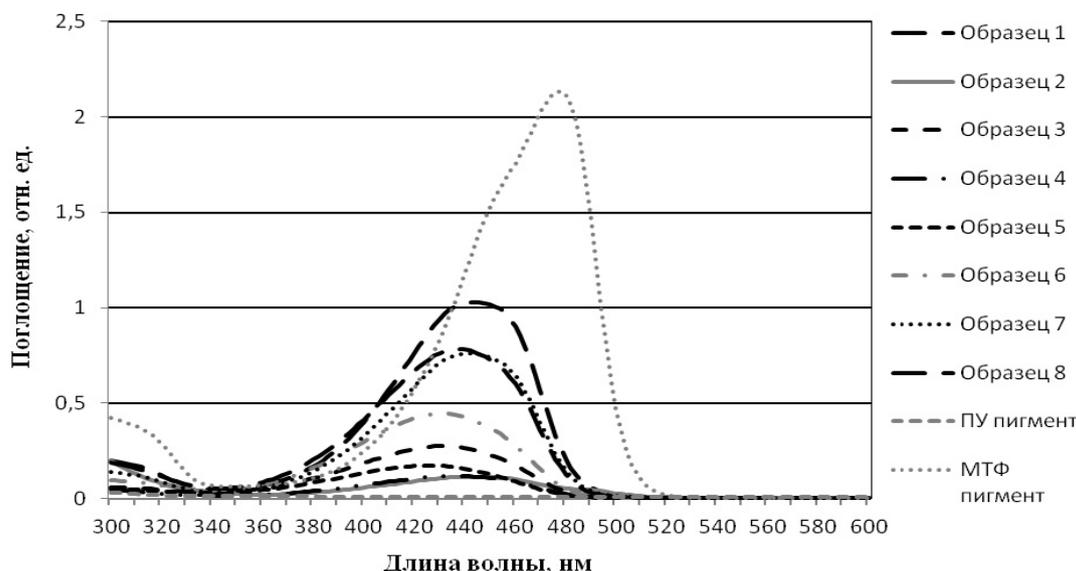


Рисунок. Спектры поглощения растворов дихлорэтана после воздействия на флуоресцентные пигменты

В таблице 2 обобщены основные свойства полученных пигментов: температура плавления, размер частиц и стойкость к дихлорэтану.

Т а б л и ц а 2

Температура плавления и размеры частиц синтезированных пигментов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Т _{пл.} , °С	265–278	190–227	270–293	260–320	130–170	220–240	240–277	245–280
Размер частиц, мкм	4,8–4,5	4,7–4,5	4,5–4,3	4,5–4,2	3,0–2,8	3,0–2,8	3,2–3,0	3,5–3,2
Стойкость к дихлорэтану, %	50,48	94,76	84,76	94,76	89,05	77,14	65,24	66,67

Как видно из таблицы 2, наиболее лучшей стойкостью к дихлорэтану обладают образцы № 2–4, что обусловлено использованием аминов для отверждения пигментов на второй стадии, а также образец № 5, ввиду большого содержания TSA в реакционной смеси, избыток которого выступил в качестве отвердителя на второй стадии. Наиболее худшие показатели у образца № 1, что можно объяснить двухкратным избытком в реакционной среде красителя SY160 по сравнению с остальными образцами и неполным удержанием молекул красителя в полимерной сетке пигмента. Также можно заметить низкую температуру плавления у образца № 5, что обусловлено высоким содержанием TSA в реакционной смеси, присутствие которого понижает температуру плавления конечных продуктов. Также возможной причиной может служить неполное реагирование TSA в процессе реакции и присутствие некоторых количеств исходного TSA в конечном пигменте в качестве примеси, что тоже влечет понижение температуры плавления.

Заключение

В результате проведенной работы была разработана методика получения флуоресцентных пигментов с высокой температурой плавления и со стойкостью к органическим растворителям, близкой к стойкости полиуретановых пигментов. Размеры частиц полученных пигментов варьируются в пределах 3,0–4,8 мкм.

Получаемые по разработанной методике пигменты могут быть использованы для окрашивания полимерных изделий, в процессе эксплуатации которых возможен контакт с органическими растворителями.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Использование аминов в процессе отверждения пигментов способствует большей стойкости получаемых пигментов к действию органических растворителей.
2. Количество флуоресцентного красителя, внедряемого в пигмент, ограничено, что обусловлено ограниченной удерживающей способностью молекул красителя полимерной сеткой пигмента.
3. В качестве отвердителя на второй стадии получения пигментов можно использовать *n*-толуолсульфонамид, однако его следы в конечном продукте ведут к уменьшению температуры плавления пигмента.

Список литературы

- 1 Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- 2 Бельский Е.Ф., Рускин И.В. Химия и технология пигментов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Госхимиздат, 1960. — 757 с.
- 3 Faulkner E.B., Schwartz R.J. High Performance Pigments. — Wiley-VCH, 2009. — 516 p.
- 4 Buxbaum G., Pfaff G. Industrial Inorganic Pigments. — Wiley-VCH, 2005. — 313 p.
- 5 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. «Amino Resins» in Applied Polymer Science. — 2nd ed. — Ed. by R.W. Tess, G.W. Poehlein. — Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.
- 6 Freitag W., Stoye D. Wasserlacke: Umweltfreundliche Alternative für Beschichtungen. — TUV Rheinland, 1992. — 313 p.

А.М. Мамбетова, И.С. Иргibaева, А.И. Мантель

Органикалық еріткіштерге жоғары төзімділігі бар флуоресцентті пигменттерді алу әдісі

Мақалада термопластикалық флуоресцентті пигменттерді алу әдісі және осы әдіс арқылы алынған пигменттердің әр түрлі құрамы зерттелген. Авторлар әзірлеген әдіс бойынша химиялық құрылысы әр түрлі флуоресценттік пигменттердің бірнеше түрлерін синтездеді. Қатайтқыш ретінде қолданылатын *n*-толуолсульфонамидтің алынатын пигменттерге әсері зерттелген. *n*-Толуолсульфонамидтің мөлшерінің артуы термопластикалық пигменттердің балку температурасының төмендеуіне әсер ететіні анықталған. Алынған пигменттердің органикалық еріткіштерге төзімділігі олардың полимерлік масса-тасушыдан жуылуы бойынша зерттелген. Өндіру үдерісі кезінде қатайтқыш ретінде аминдердің эквивалентті мөлшері қолданылған пигменттер органикалық еріткіштерде жоғары төзімділікке ие болатыны анықталған. Жоғары балку температурасы, органикалық еріткіштерге төзімділігі және бөлшек мөлшерінің 3,0–4,8 мкм аралығындағы төмен полидисперстілігі алынған пигменттердің негізгі артықшылығы болып табылады.

Кілт сөздер: флуоресцентті пигменттер, термопластикалық, еріткіштерге төзімділік, дисперсия, жұту спектрі, бөлшектердің мөлшері.

A.M. Mambetova, I.S. Irgibaeva, A.I. Mantel

A method of producing fluorescent pigment having a high resistance to organic solvents

The article describes a method for the preparation of thermoplastic fluorescent pigments and studied various compounds produced by this method pigments. The authors developed methods for several types of fluorescent pigments of different chemical structure was obtained. The effect of *p*-toluenesulfonamide as a hardener, on the quality of the pigments. It is found that increasing the amount of *p*-toluenesulfonamide reduces the melting temperature of the thermoplastic pigments. Resistance derived pigments to organic solvents was studied by their leaching from the polymer mass of the carrier. It has been established that the greatest resistance to organic solvents have pigments, in the preparation of which equimolar amounts of amines were used as hardeners. The main advantages obtained pigments are high melting point, resistance to organic solvents and low polydispersity of the particle sizes in the range of 3.0–4.8 microns.

Keywords: fluorescent pigment, thermoplasticity, resistance to solvents, dispersion, absorption, particle size.

References

- 1 Yermilov P.I., Indeykin E.A., Tolmachev I.A. *Pigments and pigmented paints and varnishes*, Leningrad: Khimiya, 1987, 200 p.
- 2 Belenky E.F., Riskin I.V. *Chemistry and technology of pigments*, 3rd edition., rev., Leningrad: Goskhimizdat, 1960, 757 p.
- 3 Faulkner E.B., Schwartz R.J. *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, 2009, 516 p.
- 4 Buxbaum G., Pfaff G. *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH, 2005, 313 p.
- 5 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. «Amino Resins» *In Applied Polymer Science*, 2nd Edition, R.W. Tess, G.W. Poehlein Eds., Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 6 Freitag W., Stoye D. *Wasserlacke: Umweltfreundliche Alternative für Beschichtungen*, TUV Rheinland, 1992, 313 p.