

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛУПРОДУКТОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

На правах рукописи
УДК 668.811.11 : 667.632

КОМАЧ Любовь Дмитриевна

**ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
И КОЛОРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЗО-
И НИТРОАРИЛАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
ОТ ИХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ**

(05.17.05 — Технология продуктов тонкого
органического синтеза)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1992



00778728 (\$)

Работа выполнена в Рубежанском производственном институте окрасителей (НИОПИК)

Научные руководители:

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
В. В. Карпов

Кандидат технических наук
Е. В. Попов

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук,
профессор
В. Н. Лисицын

Доктор технических наук,
профессор, академик ИАРФ
Г. Е. Кричевский

Ведущее предприятие:

Рубежанское производственное объединение «Краситель»



Защита диссертации состоится «16» апреля 1992 г. в 10 часов на заседании специализированного совета НИОПИК К 138.12.01 по адресу: 103787, Москва, ГСП-3, Б. Садовая, д. 1, корпус 4.

Автореферат разослан «12» марта 1992 г. с диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОПИК.

Ученый секретарь специализированного совета
НИОПИК, кандидат химических наук Г. И. Быстрицкий

АВ - 30.455
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технология выпускных форм красителей является сложным коллоидно-химическим процессом, важное место в котором принадлежит диспергированию исходных оснований, т.е. красителей, выделяемых на последней стадии синтеза, в специальные товарные формы, пригодные для непосредственного использования в текстильно-отделочном производстве. К основным показателям качества современных выпускных форм дисперсных красителей относятся высокая дисперсность и определенные морфологические особенности частиц, которые способствуют процессам солиubilизации и увеличению полезного выхода красителей на текстильный субстрат, повышению интенсивности и ровноты получаемых окрасок.

В настоящее время наметилась тенденция синтеза красителей в оптимальной кристаллической структуре, а дальнейшая технология заключается в достижении необходимой дисперсности и стандартизации красящей концентрации. Это диктует необходимость нового подхода к технологии выпускных форм красителей. Одним из путей решения этой проблемы является определение физико-химических основ получения оптимальных, с точки зрения применения, морфологических особенностей частиц дисперсных красителей. Для этого необходимы данные, характеризующие физико-химические, физико-механические и колористические свойства дисперсных красителей в зависимости от морфологических особенностей их частиц, выбор объективных критериев оценки оптимальных морфологических особенностей частиц дисперсных красителей в процессе их синтеза. При наличии обширного патентного материала, касающегося выпускных форм дисперсных красителей, практически отсутствуют публикации по исследованию процессов получения выпускных форм с точки зрения физико-химической механики (т.е. диспергирования, влияния кристаллической формы основания, взаимодействия с адсорбционно-активной средой и их связь с технологическими и колористическими свойствами красителей).

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию влияния условий выделения азо- и нитроариламиновых дисперсных красителей на морфологические особенности частиц, установлению взаимосвязи между морфологическими особенностями, физико-химическими и колористическими свойствами красителей в виде выпускных форм, с целью решения задачи направленного и обоснованного подхода в технологии производства выпускных форм дисперсных красителей.



Научная новизна. Впервые получены и с помощью рентгенофазового, термогравиметрического (ДТА и ТГ) методов, электронной и ИК спектроскопии изучены полиморфные модификации дисперсных красителей желтого 3, желтого прочного 4К, желтого пз, алого Ж, оранжевого пз, алого 2Ж/Б пз. Рентгеноструктурным методом анализа определены величины связей между атомами, валентные углы в молекулах и упаковка (конформация) молекул в кристалле для альфа-модификации дисперсного желтого 3 и бета-модификации дисперсного желтого пз.

Определены основные физико-химические показатели полученных полиморфных форм красителей: температура плавления, теплота плавления, плотность, растворимость в воде, цвет, сорбционные свойства на волокнистых субстратах.

Изучен процесс диспергирования красителей, обладающих различными морфологическими особенностями. Показано влияние на интенсивность процесса размола полиморфизма и степени кристалличности. Установлено, что в процессе диспергирования красителей в размольном оборудовании различного типа происходит превращение метастабильных модификаций в стабильные, а также имеет место искажение кристаллической структуры за счет аморфизации поверхности кристалла.

Исследованы физико-химические свойства полученных полиморфных форм красителей в процессах применения. В условиях высокотемпературного крашения метастабильные модификации красителей превращаются в одну стабильную кристаллическую форму.

Изучена кинетика сорбции полиморфных форм красителей на ацетицеллюлозные и полиэфирыные субстраты. Определено, что большей скоростью сорбции обладают метастабильные кристаллические модификации. Показано, что полиморфные формы красителей, характеризующиеся меньшей теплотой плавления агрегативно неустойчивы в процессе хранения и не стабильны в условиях применения.

Практическая значимость. Показано влияние морфологических особенностей дисперсных красителей на их физико-химические и колористические свойства, определяющие технологию их производства и применения.

Определены условия и выданы рекомендации получения стабильных модификаций ряда красителей и условия перехода метастабильных в стабильные полиморфные формы. Установлено, что в процессе диспергирования бета-модификации дисперсных желтого 3, желтого

прочного 4К, алого Ж, оранжевого пэ переходят в более стабильные альфа-модификации; дисперсный желтый пэ и дисперсный алый Ж сохраняют при диспергировании по три модификации, дисперсный алый Ж/Б пэ - две модификации.

На примере дисперсного желтого пэ показан научно-обоснованный подход к проблеме создания современных выпускных форм дисперсных красителей. Тамбовскому ЦО "Пигмент" рекомендована технология получения дисперсного желтого пэ в устойчивой кристаллической форме, что позволило повысить красящую концентрацию и получить краситель со стабильными физико-химическими и колористическими показателями.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на III Всесоюзном семинаре по вопросам измельчения и активации твердых тел на различных видах оборудования (Тамбов, 1984г.), на VI Всесоюзной конференции по ПАВ (Волгодонск, 1984г.), на Всесоюзной научно-технической конференции "Теория и практика отделки текстильных материалов" (Москва, 1986г.), на УП и УШ научно-технических конференциях молодых специалистов анилинокрасочной промышленности (Рубежное, 1984г., 1986г.), на Всесоюзном совещании "Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электрономикроскопических методов исследования в решении проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности" (Москва, 1987г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей и тезисы 4 докладов на Всесоюзных конференциях, получено авторское свидетельство на изобретение.

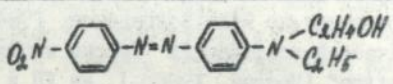
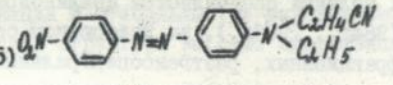
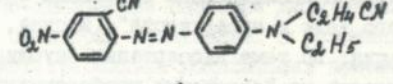
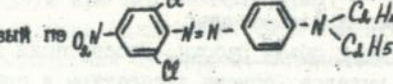

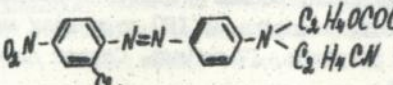
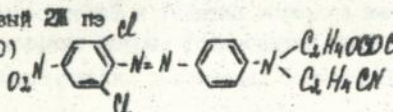
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения. Первая глава посвящена обзору литературы по вопросу физико-химических основ получения и технологии выпускных форм дисперсных красителей, вторая, третья, четвертая и пятая - обсуждению полученных результатов исследования, шестая - описанию используемых методов исследования. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста и содержит 49 рисунков, 17 таблиц. Список литературы включает 200 наименований.

ИЗЛОЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

I. Влияние условий выделения на морфологические особенности дисперсных красителей

В качестве объектов исследования использованы азо- и нитро-ариламиновые дисперсные красители, представленные в табл. I.

Таблица I
Характеристика объектов исследования

№ п/п	Дисперсный краситель (название по Колор Индексу)	Структурная формула	Молекул. масса
1	2	3	4
1.	Алый Ж (Д.Красный I)		314
2.	Оранжевый пз (Д.Оранжевый 25)		323
3.	Рубиновый пз (Д.Красный 73)		348
4.	Желто-коричневый пз		392
5.	Алый 2Ж/А пз		373
6.	Алый 2Ж/Б пз		415,5
7.	Желто-коричневый 2Ж пз (Д.Оранжевый 30)		449

I	2	3	4
8. Желтый 3 (Д.Желтый 3)			269
9. Желтый прочный 4K (Д.Желтый 7)			278
10. Желтый пэ (Д.Желтый 42)			369
II. Желтый прочный 2K (Д.Желтый I)			275

Выбор этих красителей обусловлен близостью их химического строения и значительными отличиями по физико-химическим и колористическим свойствами. В промышленности эти красители часто имеют нестабильность качества оснований и выпускных форм.

Исследование влияния условий выделения на морфологические особенности красителей проводили известными методами - перекристаллизацией из органических растворителей, высокотемпературной обработкой водными растворами поверхностно-активных веществ неионогенного типа (НПАВ), выдержкой в течение различного времени в условиях применения. Из растворителей использовали метанол, ацетон, диметилформамид (ДМФА), уксусную кислоту, бензол, хлорбензол; из НПАВ - вещества ОП-10 и ОС-20. Эти вещества широко используются при выделении красителей в процессе синтеза.

Выдержку красителей осуществляли при температурах 80 и 130°C в течение от 5 до 300 мин.

Рентгенографическим методом анализа полученных образцов красителей установлено, что в зависимости от условий выделения они изменяют свою кристаллическую структуру (табл.2). Краситель дисперсный алый Ж получен в трех полиморфных модификациях (рис.1).

При перекристаллизации красителя из ДМФА, хлорбензола, бензола, ацетона происходит образование его в альфа-модификации. Образцы имеют значительные отличия по степени кристалличности и габитусу кристаллов. Перекристаллизация из метанола и обработка ОП-10 приводит к образованию красителя в бета-модификации. После обработки в растворе с ОС-20 краситель выделяется в виде смеси альфа и бета-модификаций. Перекристаллизацией из уксусной кислоты краситель выделен в гамма-модификации.

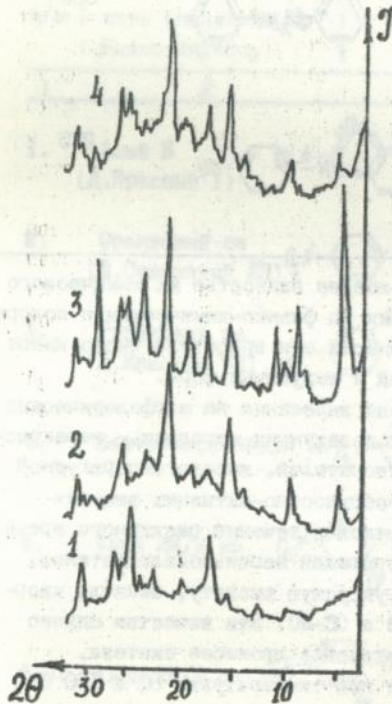


Рис.1. Рентгенограммы полиморфных форм дисперсного алого Ж, полученных в различных условиях выделения: 1 - альфа; 2 - бета_{нт}; 3 - гамма; 4 - смесь альфа+бета-модификаций (I - интенсивность; θ - угол рассеяния).

Исследование поведения красителя в условиях применения показали, что бета_{нт}-модификация при температуре 80°C полиморфно превращается в альфа-модификацию, альфа и гамма-модификации не претерпевают фазовых превращений. При выдержке полиморфных форм красителя в условиях крашения 130°C наблюдается полиморфный переход

Условия выделения дисперсных красителей в различных модификациях.

№	Структурная формула	Условия выделения (среда)	Модификация
1.		а) хлорбензол, ДМФА, ацетон, бензол б) метанол, раствор ОП-10 в) уксусная кислота г) раствор ОС-20	альфа бета гамма альфа+бета
2.		а) метанол б) хлорбензол, ацетон, ДМФА, бензол, уксусная кислота в) растворы ОП-10 и ОС-20	бета альфа альфа+бета
3.		а) ДМФА, хлорбензол, ацетон, бензол, метанол, уксусная кислота, растворы ОП-10 и ОС-20 б) крашение при 130°C	альфа бета
4.		а) ДМФА, хлорбензол, ацетон, бензол, метанол, уксусная кислота, растворы ОП-10 и ОС-20 б) ДМФА	альфа бета
5.		а) ДМФА, хлорбензол, ацетон, бензол, метанол, уксусная кислота, растворы ОП-10 и ОС-20 б) ДМФА	альфа бета
6.		а) ацетон, бензол, метанол, ДМФА б) хлорбензол, уксусная кислота в) крашение 130°C	альфа бета гамма

всех модификаций в одну, названную нами β_{HT} (высокотемпературная) в отличие от β_{HT} (низкотемпературная), получаемой при перекристаллизации из метанола и обработки с ОП-10, которая очень деформированна и нестабильна.

Краситель дисперсный оранжевый пз в исследуемых условиях может выделяться в двух кристаллических структурах. Бета-модификация получена при перекристаллизации из метанола. В отличие от альфа-модификации, которая получена при перекристаллизации из всех других растворителей и выделяется в довольно кристаллическом виде, бета-модификация сильно деформирована: высокий фон рентгенограммы и слабосинтенсивные, размытые линии. Высокотемпературная водная обработка с ОП-10 и ОС-20 способствует выделению красителя в смеси альфа и бета-модификаций. Выдержка полиморфных форм красителя в условиях применения приводит к переходу бета-модификации в более устойчивую альфа-форму.

Рентгенофазовый анализ выделенных образцов дисперсного рубинового пз и дисперсного желто-коричневого пз не показал фазовых переходов. Однако отмечено влияние условий выделения на степень кристалличности. В условиях крашения оба красителя не изменяют свою кристаллическую структуру.

Различные способы выделения дисперсного алого 2Ж/А пз не приводят к полиморфным превращениям красителя. На рентгенограммах полученных образцов присутствуют линии одной и той же кристаллической фазы. Перекристаллизация красителя из органических растворителей способствует значительному увеличению степени кристалличности частиц.

Дисперсный алый 2Ж/В пз в условиях высокотемпературного крашения полиморфно превращается в другую модификацию, устойчивую в всех исследуемых условиях выделения.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что дисперсный желтый 3 в зависимости от условий выделения получен в двух модификациях. Бета-модификация образуется при перекристаллизации из ДМФА, остальные образцы представляют собой альфа-модификацию и отличаются между собой степенью кристалличности и габитусом кристаллов (табл.3).

Таблица 3

Кристаллические характеристики
альфа-модификации дисперсного желтого 3

№ пп	Обработка образцов	Ширина линии					
		$(2\theta)^{\circ} \times 10$			$J/J, \%$		
		$2\theta^{\circ}$		$2\theta^{\circ}$			
1		13,8	26,6	6,9	13,8	15,4	26,7
1.	Исходный образец	5,5	5,5	32	38	72	100
2.	Перекристаллизация из бензола	5,2	6,0	34	37	77	100
3.	Высокотемпературная водная обработка с ОП-10	4,8	5,7	77	62	87	100
4.	Высокотемпературная водная обработка с ОС-20	4,1	4,8	71	60	91	100
5.	Перекристаллизация из метанола	3,2	5,0	170	119	76	100
6.	Перекристаллизация из ацетона	1,6	3,1	216	280	545	100

Использование полиморфных форм дисперсного желтого 3 в процессах крашения показало, что бета-модификация красителя при температуре 80°C полиморфно превращается в альфа-модификацию независимо от времени крашения. Аналогичная закономерность изменения кристаллической структуры наблюдается и при высокотемпературном крашении.

Краситель дисперсный желтый прочный 4К в исследуемых условиях выделен в двух полиморфных модификациях: бета-форма образуется при перекристаллизации из ДМФА, альфа - в условиях всех других обработок.

В исследуемых условиях выделения дисперсный желтый не получен в трех полиморфных модификациях (рис.2).

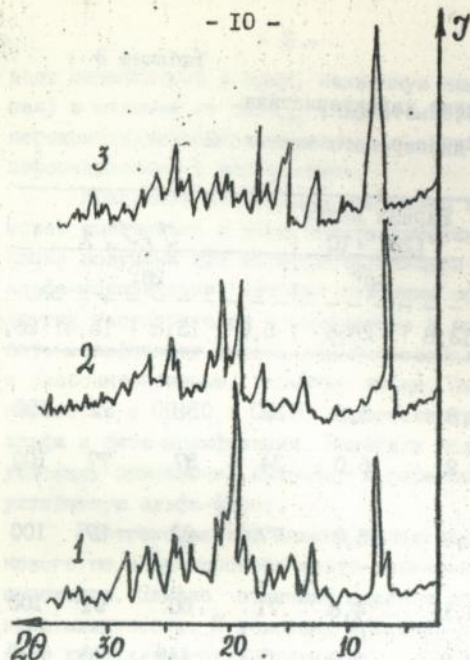


Рис.2. Рентгенограммы полиморфных форм дисперсного желтого 3: 1 - альфа; 2 - бета; 3 - гамма - модификация (I - интенсивность; θ - угол рассеяния, град.).

После обработки с НПАВ и перекристаллизации из ДМСА, ацетона, метанола краситель дисперсный желтый 3 получен в альфа-модификации. Перекристаллизация из хлорбензола и уксусной кислоты приводит к полиморфному превращению красителя и выделению его в бета-модификации. В условиях высокотемпературного крашения краситель получен в гамма-модификации.

Выделение в исследуемых условиях дисперсных желто-коричневого 2Ж 3а и желтого прочного 2К, как установлено рентгенографическим анализом, не привело к полиморфным превращениям.

Для подтверждения полиморфизма исследуемых красителей был использован метод ИК спектроскопии. Сравнение колебательных спектров поглощения образцов красителей, полученных различными методами, показали, что они идентичны для одной и той же кристаллической модификации, но имеют различия в положении и интенсивности отдельных полос различных кристаллических форм.

Эти различия, главным образом, связаны с колебаниями отдельных функциональных групп. Так, например, изменения в спектрах дисперсного желтого 3 наблюдается в области $1200-1430 \text{ см}^{-1}$, где меняется интенсивность и происходит смещение полос поглощения аминогруппы.

В спектре альфа-модификации в области 1255-1420 см^{-1} наблюдается повышение числа и интенсивности полос поглощения, что говорит о сильном изменении кристаллической структуры. Значительные различия имеют спектры в области 3300-3400 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям аминогруппы. В спектре альфа-модификации, как и в растворе, наблюдается значительная по интенсивности полоса поглощения при 3370 см^{-1} , а в спектре бета-модификации характерно несколько полос поглощения, значительно меньших по интенсивности, наибольшая из которых в области 3280 см^{-1} . В спектрах растворов в четыреххлористом углероде полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы обеих форм красителя проявляются в одной области - 3370 см^{-1} , что говорит о переходе красителя в растворе в одну форму.

Рентгеноструктурным методом анализа проведено исследование монокристаллов полиморфных форм 2-х дисперсных красителей. Измерены параметры элементарной ячейки дисперсного желтого 3 в альфа-модификации и дисперсного желтого пз в бета-модификации, определены длины связей между атомами, валентные углы и конформации молекул в кристалле (рис.3).

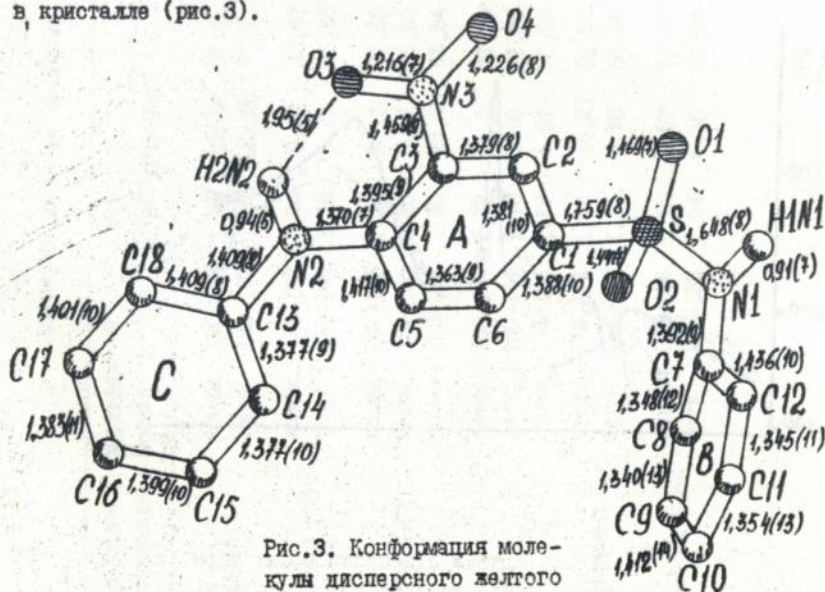


Рис.3. Конформация молекулы дисперсного желтого пз в бета-модификации

Установлено, что легкость изменения кристаллического состояния в зависимости от условий выделения объясняется наличием в молекуле легкоподвижных фрагментов. Так, например, молекула дисперсного желтого пв в бета-модификации имеет неплоское строение: угол между плоскостями бензольных колец А и С $48,7^\circ$, кольца А и В имеют цисоидную ориентацию относительно связи S-N(I), их плоскости составляют двугранный угол $67,4^\circ$.

Каждая полиморфная модификация охарактеризована физико-химическими свойствами. На основании результатов инструментального метода анализа установлено, что кристаллические формы красителей имеют индивидуальные координаты цвета (L, a, b), отличаются между собой по насыщенности (ΔC), оттенку (ΔH) и цвету (ΔE). Метод термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализа позволил определить температуру и теплоту плавления ($\Delta H_{пл.}$) и термическую устойчивость модификаций (табл.4, рис.4).

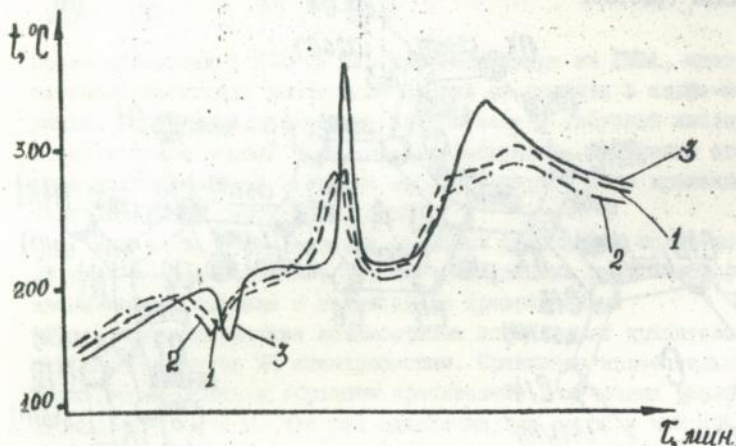


Рис.4. Кривые ДТА полиморфных форм дисперсного желтого пв: 1 - альфа; 2 - бета; 3 - гамма.

Таблица 4

Физико-химические свойства полиморфных форм дисперсных красителей

Краситель дисперсный	Модификация	$t_{пл.}$ °С	ρ , г/см ³	$\Delta n_{пл.}$ кДж/моль	L						Растворимость в воде, мг/л		
					а	в	ΔС	ΔН	ΔЕ	20°С	80°С		
1. Желтый З	альфа	190-192	1,39	12,68	97,3	-8,97	39,46					1,22	16,95
	бета	182-183	1,27	10,68	79,6	-2,65	32,53	-7,83	-5,16	-20,1	1,58	18,43	
2. Желтый проч- ный 4К	альфа	150-152	1,24	8,08	83,81	0,69	26,44					0,11	1,58
	бета	142-144	1,13	6,73	85,36	-0,90	26,77	0,34	1,59	2,24	0,23	3,32	
3. Желтый пэ	альфа	157-158	1,35	9,11	71,65	2,96	49,49	18,72	-0,13	20,4	0,06	4,65	
	бета	154-155	1,26	8,17	66,00	2,12	41,08	10,27	0,17	10,56	0,11	5,44	
	гамма	158-159	1,40	10,42	63,54	1,74	30,81				0,04	4,12	
4. Алый Ж	альфа	162-164	1,32	10,51	71,69	23,46	20,19					0,27	6,91
	бета _{нт}	130-134	1,18	3,69	71,56	19,10	20,54	-2,90	3,27	4,38	0,46	9,94	
	гамма	153-154	1,28	6,91	70,86	23,24	16,83	-2,26	-2,50	3,48	0,39	7,99	
5. Оранжевый пэ	альфа	173-174	1,32	10,21	81,32	81,72	25,23					0,44	10,44
	бета	164-165	1,11	9,78	83,42	2,03	25,89	5,07	4,12	2,45	0,58	12,31	
6. Алый Ж/Б пэ	альфа	103-104	1,15	7,57	71,87	19,66	17,56					0,22	5,52
	бета	129-130	1,54	6,68	70,56	18,34	15,45	-1,32	2,45	3,54	0,15	4,21	

2. Исследование процесса диспергирования дисперсных красителей с различными морфологическими особенностями

Диспергирование грубодисперсных частиц оснований красителей является лимитирующей стадией технологии выпускных форм и наряду с другими факторами обуславливается морфологическими особенностями красителей. Для изучения влияния морфологических особенностей на процесс диспергирования использовали образцы красителей в различных модификациях. Контроль за изменением дисперсного состава в процессе размола осуществляли седиментометрическим методом, пробы отбирали через каждые 30 мин. Конец диспергирования определяли по достижению основной массы частиц размером 1-2 мкм, что отвечает современным требованиям к дисперсности выпускных форм. На рис.5 представлена кинетика диспергирования дисперсного желтого пэ в 3-х модификациях. Процесс диспергирования характеризуется изменением хода дифференциальных кривых распределения по размеру частиц красителя, получаемых путем обработки данных центрифугальной седиментации суспензий. Сужение области распределения и сдвиг кривой в сторону увеличения содержания частиц меньших размеров свидетельствует о ходе измельчения частиц. По мере снижения размеров частиц скорость диспергирования замедляется, что является результатом уменьшения микродефектов в структуре агломератов и агрегатов частиц красителя. Сопоставление дифференциальных кривых распределения частиц дисперсного желтого пэ указывает на то, что скорость размола красителя в бета-модификации значительно выше, чем у гамма-модификации. Достижение оптимальной дисперсности частиц бета-формы происходит за 45 мин., а гамма-формы - за 90 мин.

Аналогичные данные по кинетике диспергирования полиморфных форм получены и для других красителей. Кинетику процесса диспергирования красителей характеризовали величиной конечной степени дисперсности или наиболее вероятным радиусом ζ_n .

Сопоставление размеров ζ_n полиморфных форм показало, что интенсивность размола частиц зависит от кристаллической структуры красителей, от плотности кристалла. Модификации красителей с большей плотностью труднее поддаются размолу.

Процесс диспергирования образцов исследуемых красителей одной и той же модификации, но различающихся по степени кристалличности и габитусу кристалла протекает приблизительно с одинаковой скоростью. Например, образцы дисперсного желтого прочного 2К, отличающиеся высокой степенью кристалличности и неоднородностью дисперсного

состава подвергается измельчению очень медленно (после высокотемпературной водной обработки НПАВ): требуемая дисперсность достигается за 220 мин. Образцы красителя, полученные путем перекристаллизации из органических растворителей, отличаются высокой кристалличностью, однородны по составу и измельчению подвергаются несколько быстрее (приблизительно на 30 мин.). При этом, образцы после диспергирования однородны по дисперсному составу.

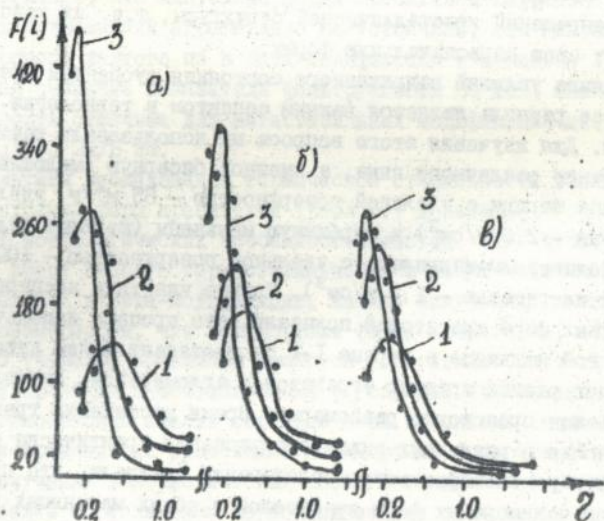


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсного желтого пэ в бета (а), альфа (б) и гамма (в) - модификациях по размерам в процессе диспергирования. r - радиус частиц (мкм); время диспергирования (мин.): 1-30, 2-60, 3-90.

Параллельно изучению кинетики процесса размола полиморфных форм красителей проводили исследование влияния условий диспергирования на изменение кристаллической структуры, которую регистрировали с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что в процессе диспергирования оснований красителей имеет место искажение структуры кристалла и для некоторых — полиморфные превращения; так например: дисперсные оранжевый пэ, желтый 3, желтый прочный 4К в бета-модификациях и алый Ж в бета_{HT}-модификации в процессе диспергирования полиморфно переходят в более устойчивую альфа-модификацию. Полиморфные формы дисперсных желтого пэ, алого Ж (кроме бета_{HT}) и алого 2Ж/Б пэ в процессе диспергирования не имеют превращений кристаллической структуры, т.е. их кристаллы сохраняют свою первоначальную форму.

Влияние условий напряженного состояния суспензии красителя в процессе размола является важным аспектом в технологии выпускных форм. Для изучения этого вопроса мы использовали размольное оборудование различного вида, а именно: бисерную (мельющие тела — стеклянные шарики с удельной поверхностью — $85 \text{ м}^2/\text{г}$, удельной плотностью — $2,6 \text{ г}/\text{см}^3$) и турбинную мельницы (мельющие тела — шарики полиметилметакрилата с удельной поверхностью — $100\text{--}145 \text{ м}^2/\text{г}$, удельной плотностью — $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$). Кривые кинетики диспергирования полиморфных форм красителей показали, что процесс измельчения в турбинной мельнице в первые $1\text{--}1,5 \text{ ч}$ протекает более интенсивно, когда идет размол крупных агрегатов и агломератов. Размол в бисерной мельнице происходит равномерно. Время достижения требуемой дисперсности в различных видах оборудования практически одинаково. Результаты рентгенофазового исследования показали, что при диспергировании полиморфных форм красителей в обеих мельницах имеет место искажение кристаллической структуры, полиморфное превращение метастабильных бета-модификаций в стабильные альфа-модификации (исключение — бета-форма дисперсного желтого пэ). Диспергирование полиморфных форм дисперсных алого Ж, алого 2Ж/Б пэ и желтого пэ в двух видах мельниц не дает превращения кристаллической структуры, она остается такой же, как и у исходного основания.

3. Физико-химические и колористические свойства выпускных форм дисперсных красителей с раз- личными морфологическими особенностями

Основной задачей технологии выпускных форм красителей является получение максимального колористического эффекта. Одним из факторов, определяющим этот показатель, является стабильность дисперсного и фазового состава частиц красителей в условиях хранения и в процессах применения. Изменение дисперсного состава в процессе хранения характеризовали показателем фильтруемости D_f (%) (табл.6).

Установлено, что выпускные формы красителей на основе метастабильных модификаций агрегативно неустойчивы, так например: для дисперсного желтого пэ в бета-модификации в процессе хранения наблюдается снижение показателя фильтруемости на 15%, аналогичная закономерность отмечена для метастабильных модификаций дисперсного алого К, алого Ж/Б пэ.

Результаты исследования термической стабильности водных суспензий выпускных форм красителей (табл.6), показали, что она также зависит от морфологических особенностей частиц. Так, дисперсный желтый пэ имеет высокую термостабильность в гамма-модификации и не термостабильный в бета-модификации. Анализ полученных данных определил закономерность, что полиморфные формы красителей, обладающие пониженной теплотой плавления являются агрегативно неустойчивыми в процессе хранения и нестабильными в условиях применения.

Рентгенофазовый анализ образцов всех красителей показал, что в процессе хранения не происходит полиморфных превращений.

Для изучения колористических свойств выпускных форм дисперсных красителей с различными морфологическими особенностями проведено крашение ацетатного шелка (при 80°C) и полиэфирной ткани (при 130°C). Установлено, что метастабильные модификации красителей обладают при 80°C высокой скоростью выщирания, что видно на рис.6 и в табл.5.

ЛНБ им. В. Стефаника
АН України



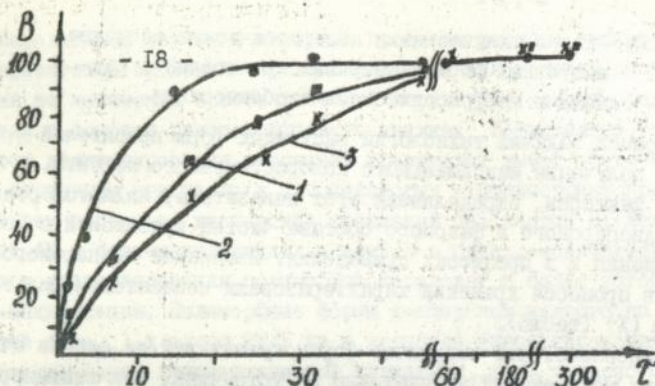


Рис.6. Выбиряемость полимерных форм дисперсного желтого пэ в процессе крашения ацетатного шелка: 1 - в альфа-модификации; 2 - в бета-модификации; 3 - в гамма-модификации; (B - выбираемость красителя, %; T - время крашения, мин.).

Таблица 5
Время половинного крашения ($T_{I/2}$),
полимерными формами красителей ацетатного волокна

п/п	Наименование красителей	Модификация	$T_{I/2}$, мин.
1.	Дисперсный желтый пэ	альфа	II
		бета	2
		гамма	I4
2.	Дисперсный алый Ж	альфа	3,6
		бета _{вт}	9,5
		гамма	I,5
3.	Дисперсный алый ЖД/Б пэ	альфа	3
		бета	II

Сопоставляя данные по крашению (табл.5) и растворимости полимерных форм красителей (табл.4) прослеживается симпатная закономерность: модификация красителя, обладающая большей растворимостью в воде, имеет высокую скорость выбирания из красильной ванны на субстрат.

Крашение полиэфирной ткани при температуре 130°C красителями в различных полимерных формах показало, что независимо от крас-

таллической структуры выбираемость красителей имеет одинаковые величины ($\pm 1-3\%$). Таким образом, подтверждаются ранее полученные данные о полиморфном переходе модификаций в наиболее устойчивую кристаллическую форму в этих условиях.

4. Рекомендации по оптимизации кристаллической структуры дисперсных красителей

Исследование всех этапов получения выпускных форм дисперсных красителей и условий их применения позволяет показать всю картину их превращений (табл. 6) и рекомендовать оптимальные морфологические структуры для каждого красителя. Красители дисперсные желтый 3, желтый прочный 4К, оранжевый пэ в промышленности выделяются в необходимой оптимальной альфа-модификации. Красители дисперсные желтый пэ, алый К и алый 2К/Б пэ необходимо в промышленности получать в другой стабильной модификации.

5. Получение устойчивой кристаллической структуры дисперсного желтого пэ в процессе синтеза

Определено, что для дисперсного желтого пэ гамма-модификация является наиболее оптимальной кристаллической формой, обеспечивающей агрегативную устойчивость выпускной формы, термостабильность красильной суспензии и высокий колористический эффект. Технологический процесс получения красителя заключается в конденсации 4-хлор-3-нитробензолсульфохлорида с анилином в водно-щелочной среде (рН 8,5-10) при температуре 95-100⁰С в присутствии диспергатора ИФ или продукта на основе сульфатного лигнина. В промышленности краситель выделяется в нестабильной кристаллической форме. С целью получения стабильной кристаллической структуры красителя были исследованы условия конденсации и факторы, влияющие на формирование кристалла. Результаты исследования природы ПАВ на морфологические особенности красителя представлены в таблице 7. Установлено, что использование НПАВ на стадии конденсации обеспечивает получение красителя в стабильной гамма-модификации. Лучшие результаты достигаются при использовании проксамин 3Е5. Использование АПАВ приводят к получению нестабильных рентгенофазовых, физико-химических и потребительских свойств получаемого красителя.

Технология внедрена на Тамбовском ПО "Пигмент" в 1991г., получена высококонцентрированная выпускная форма красителя в гамма-модификации. Краситель обладает высокой термостабильностью в условиях хранения и применения, что подтверждено производственными испытаниями в текстильной промышленности.

Таблица 6

Кристаллические состояния дисперсных красителей

№ пп	Дисперсный краситель	Модификация красителя после:				Д. %		Термо-стабильность в суспензии, баллы	Крист. форма в про-мышленности	Рекомен-дуемая оптима-льная крист. форма
		выде-ления	дисперги-рования	краснения при:		свеже-приго-тов-ленная	после хране-ния			
				80°C	130°C					
1.	Желтый 3	альфа	альфа	альфа	альфа	96,8	92,7	4	альфа	альфа
		бета	альфа	альфа	альфа	96,7	91,5			
2.	Желтый проч-ный 4К	альфа	альфа	альфа	альфа	97,8	84,5	4-3	альфа	альфа
		бета	альфа	альфа	альфа	97,6	83,9			
3.	Желтый пэ	альфа	альфа	альфа	гамма	99,3	89,5	4-3	альфа	гамма
		бета	бета	бета	гамма	99,4	84,5			
		гамма	гамма	гамма	гамма	99,3	97,4			
4.	Алый К	альфа	альфа	альфа	бета _{вт}	99,5	92,5	4-3	альфа	бета _{вт}
		бета _{нт}	альфа	альфа	бета _{вт}					
		гамма	гамма	гамма	бета _{вт}	99,6	87,5			
		бета _{вт}	бета _{вт}	бета _{вт}	бета _{вт}	99,3	96,7			
5.	Оранжевый пэ	альфа	альфа	альфа	альфа	99,1	94,6	4-3	альфа	альфа
		бета	альфа	альфа	альфа	99,4	94,4			
6.	Алый 2Ж/Б пэ	альфа	альфа	альфа	бета	99,1	94,6	4-3	альфа	альфа
		бета	бета	бета	бета	99,5	97,1			

Таблица 7

Влияние условий синтеза дисперсного желтого пэ
на морфологические особенности и колористические свойства

№ пп	Используемые ПАВ	Параметры стали конденсации				Модификация	Концентрация, %
		t, °C	pH	время вы- деления, час	t выде- ления, °C		
1.	Диспергатор НЭ	95-100	9,7-9,8	18	40	альфа	95-100
2.	" "	100-105	" "	36	" "	гамма	100
3.	" "	95-100	7,5-8,0	18	" "	альфа	80-85
4.	" "	" "	6,2-7,0	" "	" "	альфа	70-75
5.	Реакс 83А	" "	9,7-9,8	" "	" "	альфа	95-100
6.	" "	100-105	" "	" "	" "	гамма	100
7.	Реакс 85а	" "	" "	" "	" "	гамма	100
8.	Десулим ВЭК	" "	" "	" "	" "	гамма	100
9.	" "	95-100	" "	" "	" "	альфа	95-100
10.	Лигнопол ВЭК	" "	" "	" "	" "	альфа	90-95
11.	ОП-10	" "	" "	" "	" "	гамма	100
12.	" "	100-105	" "	36	60	гамма	100
13.	ОП-7	" "	" "	" "	" "	гамма	100
14.	СС-20	" "	" "	" "	" "	гамма	100
15.	Проксамин 385	" "	" "	" "	90	гамма	105-110
16.	" "	95-100	" "	18	60	гамма	105-110
17.	" "	" "	" "	" "	40	гамма	105-110
18.	" "	" "	" "	" "	20	гамма	105-110

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние условий выделения II-ти азо- и нитроариламиновых дисперсных красителей на полиморфные превращения их кристаллических структур. Впервые выделены и идентифицированы полиморфные модификации дисперсных желтого прочного 4К, желтого 3, желтого пэ, алого Ж, алого 2Э/Б пэ, оранжевого пэ.
2. Стабильные модификации дисперсных красителей характеризуются более высокими значениями температуры и теплоты плавления, плотности и более низкими значениями растворимости в воде, чем метастабильные модификации.
3. Рентгеноструктурным методом анализа определены величины связей между атомами, валентные углы в молекулах и конформация молекул в кристалле для полиморфных форм дисперсных желтого пэ и желтого 3. Установлено, что изменение кристаллической структуры красителя в зависимости от условий выделения объясняется наличием в молекуле легкоподвижных фрагментов.
4. Полиморфные формы красителей характеризуются различной скоростью диспергирования; модификации с меньшей плотностью имеют большую скорость размола. Найдено, что в процессе диспергирования дисперсных желтого 3, желтого прочного 4К, оранжевого пэ и алого Ж происходят полиморфные превращения метастабильных модификаций в стабильные.
5. Установлено, что выпускные формы красителей на основе метастабильных модификаций являются агрегативно неустойчивыми в процессе хранения и нестабильными в условиях применения.
6. При крашении ацетилаццеллюлозных волокон метастабильные модификации красителей характеризуются более высокой скоростью выщирания, чем стабильные модификации, а при высокотемпературном крашении полиэфирных волокон они полиморфно превращаются в стабильные модификации.
7. На примере дисперсного желтого пэ показан научный подход к разработке технологии выпускных форм дисперсных красителей с оптимальными физико-химическими и колористическими свойствами. На Тамбовском производственном объединении "Пигмент" освоено производство высококонцентрированного дисперсного желтого пэ в стабильной кристаллической форме.

Основное содержание работы изложено
в следующих публикациях:

1. Комач Л.Д., Попов Е.В., Карпов В.В. и др. Влияние морфологических особенностей дисперсных красителей на их технологические свойства. - Журн. прикл. химии, 1987, т. 60, №5, с. 1110-1116.
2. Комач Л.Д., Попов Е.В., Карпов В.В. и др. Влияние морфологических особенностей дисперсных красителей на их физико-химические свойства. - Укр. хим. журнал., 1987, т. 53, №10, с. 1101-1104.
3. Комач Л.Д., Попов Е.В., Комелева Е.С., Тихонов В.И. Структурно-механические особенности органических красителей при их диспергировании. - Журн. прикл. химии, 1988, т. 61, №8, с. 1947-1949.
4. Почтов Е.В., Комач Л.Д., Штанов Н.П. Влияние условий диспергирования на морфологические и физико-химические свойства органических красителей, Ш Всесоюзный семинар по вопросам измельчения и активации на различных видах оборудовании, "УДА-технология" (сентябрь 1984г.): Тез. докл. - Тамбов, 1984, с. 68.
5. Попов Е.В., Полищук С.А., Комач Л.Д., Виницковская Л.И. Коллоидно-химические особенности анионных ПАВ, определяющие их применение в технологии выпускных форм органических красителей, VI Всесоюзная конференция по ПАВ (апрель 1984г.): Тез. докл. - Волгодонск, изд. ВНИИПАВ, 1984, с. 94.
6. Комач Л.Д., Попов Е.В., Карпов В.В. Влияние морфологических особенностей дисперсных красителей на их физико-химические и колористические свойства, Всесоюзная научно-техническая конференция "Теория и практика отделки текстильных материалов" (октябрь 1986г.): Тез. докл. - М., изд. МТИ им. А.Н. Косыгина, 1986, с. 112.
7. Комач Л.Д., Ежова З.И., Коньшева Л.И., Карпов В.В., Попов Е.В. Зависимость свойств дисперсных красителей от их кристаллического состояния, Всесоюзное совещание "Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных, электронномикроскопических методов исследований в решении проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности" (июнь 1987г.): Тез. докл. - М., изд. НИЛТЭХИМ, 1987, с. 47.
8. Комач Л.Д., Родионова Г.Н., Зинченко В.Я. и др. Изучение полиморфных форм дисперсных красителей методом ИК спектроскопии. - Журн. прикл. химии, 1990, т. 63, №7, с. 1625-1628.

9. Рябцева М.Я., Комач Л.Д., Ежкова З.И. и др. Морфологические особенности дисперсных красителей и влияние кристаллической структуры на коллоидно-химические и колористические свойства. - Анилинокрасочная промышленность, М., НИИТХИМ, 1969 - 33с.
10. Комач Л.Д., Попов Е.В., Карпов В.В. и др. К вопросу о морфологических особенностях красителя дисперсного желтого полиэфирного. - Журн. прикл. химии, 1969, т. 62, №1, с. 215-217.
11. А.С. 1642740 (СССР). Способ получения красителя 4-фениламинобензол-3-нитро-(N-фенил)-сульфонида (Комач Л.Д., Ивонина Л.Л., Попов Е.В., Пармонов В.Д., Подпачук С.А., Шулёпова С.И.), - 1990.

Копия -

11/15/05

АВ 30.433

АВ 30.433

[Faint, illegible stamp or signature]

Подписано в печать 27.02.1992 г.

Заказ 326

Тираж 100

Типография МНПО «НИОПИК». 3-й Неглинный пер., д. 5