

УДК 535.373.1:678.047:547.584

В. Б. ДИСТАНОВ., Т. В. ФАЛАЛЕЕВА, Л. С. МИРОНЕНКО**ДНЕВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНОТОЛУОЛСУЛЬФАМИДФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ЭМАЛЕВЫХ КРАСОК**

В статті розглянута можливість отримання денних флуоресцентних пігментів на основі меламінотолуолсульфамідформальдегідного олігомери з використанням деяких похідних 4-діалкіламінонафталімідів. З цією метою були використані похідні, які можуть створювати хімічні зв'язки з полімерною матрицею. Такий підхід дає можливість отримання нових хімічних структур з підвищеною світлостійкістю, яскравістю, чистотою кольору, а також збільшує міграційну стійкість при забарвленні деяких полімерів в масі (наприклад поліетилен, поліпропілен тощо). Визначені колориметричні характеристики емалевих барв з використанням отриманих пігментів.

Ключові слова: денні флуоресцентні пігменти, МТСФ-олігомер, 4-діалкіламінонафталімід, кольоровий тон, чистота кольору, колориметрія, флуоресценція

В статье рассмотрена возможность получения дневных флуоресцентных пигментов на основе меламинотолуолсульфамидформальдегидного олигомера с использованием некоторых производных 4-диалкиламинонафталимидов. С этой целью были использованы производные, которые могут образовывать химические связи с полимерной матрицей. Такой подход дает возможность получения новых химических структур с повышенной светостойкостью, яркостью, чистотой цвета, а также увеличивает миграционную стойкость при окрашивании некоторых полимеров в массе (например, полиэтилен, полипропилен и др.). Определены колориметрические характеристики эмалевых красок с использованием полученных пигментов.

Ключевые слова: дневные флуоресцентные пигменты, МТСФ-олигомер, 4-диалкиламинонафталимид, цветовой тон, чистота цвета, колориметрия, флуоресценция

The article considers the availability of daylight fluorescent pigments based on melaminetoluolsulfamideformaldehyde oligomer with the use of certain derivatives of 4-dialkylaminonaphthalimides. For this purpose we used derivatives which form chemical bonds with the polymer matrix. This approach provides the possibility of obtaining new chemical structures with increased light fastness, brightness, purity of color, and also increases migratory resistance of certain polymers in bulk during coloration (e.g., polyethylene, polypropylene, etc.). Colorimetric characteristics of enamel paints by means of obtained pigments were defined.

Keywords: daylight fluorescent pigments, MTSF-oligomer, 4-dialkylaminonaphthalimid, color tone, purity of color, colorimetry, fluorescence.

Вступ.

Органические люминофоры находят все большее применение в различных областях науки и техники. Расширение областей применения и объемов производства неразрывно связано с изучением основных закономерностей протекания и разработки химико-технологических процессов и химических производств на основе системного подхода [1, 2].

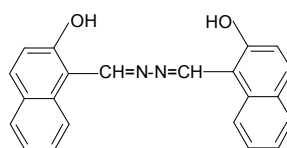
Одним из важных применений является их использование в производстве дневных флуоресцентных пигментов (ДФП) и получаемых из них эмалевых, художественных и полиграфических дневных флуоресцентных красок (ДФК). Эти пигменты и краски, благодаря большой яркости, используются в тех случаях, когда необходимо увеличить отчетливость и дальность видения. Они широко применяются в гражданской авиации для окраски самолетов и аэродромных знаков с целью облегчения полетов в сложных метеорологических условиях, ими окрашивают речные и железнодорожные указатели, используют в рекламном деле, театральной и декоративной живописи, полиграфии. Известно применение дневных флуоресцентных пигментов для изготовления люминесцентных карандашей, красок, чернил и т. д. В связи с расширением областей применения пластмасс возросла роль эстетических показателей этих материалов, в частности, цвета и яркости окрасок [3].

Анализ основных достижений в области получения ДФП.

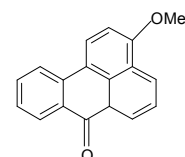
Необычайно высокая яркость ДФК обусловлена тем, что они, в отличие от обычных, отражающих красок преобразуют лучи, поглощенные из дневного

света, главным образом, в свет люминесценции, который суммируется с отраженными лучами видимого света.

В 1960–1961 годах была разработана рецептура первой отечественной оранжево-красной эмалевой ДФК с применением в качестве желтой люминесцирующей компоненты люмогена светло-желтого (2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазин) (соед. 1), широко используемого для этих же целей и за рубежом. В то же время этот люминофор обладает существенными недостатками, к числу которых, в частности, относятся малая растворимость в органических средах и низкая светостойкость. Для устранения этих недостатков в качестве люминесцентной составляющей ДФП был предложен 3-метоксибензантрон (соед. 2).



Соед. 1 – 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазин

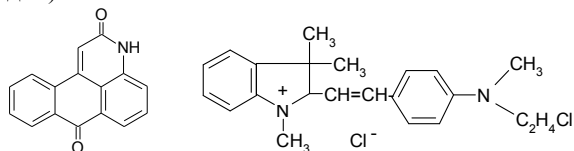


Соед. 2 – 3-метоксибензантрон

Несмотря на то, что с использованием 3-метоксибензантрона были получены ДФП и на их основе ДФК с более высокими колориметрическими характеристиками (цветовой тон, чистота цвета, яркость), устойчивость к действию света оставалась еще недостаточной.

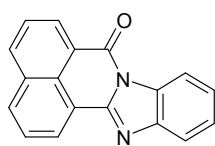
© В.Б. Дистанов, Т.В. Фалалеева, Л.С. Мироненко, 2016

Кроме того, невысокий квантовый выход 3-метоксибензантрона не позволил получить яркие пигменты. При дальнейшем исследовании возможности использования других, более эффективных, органических люминофоров в качестве лимонно-желтых составляющих, были использованы производные общих формул 1,9-антрапиридона (соед. 3), астразона (соед. 4) и производные 1,8-наф-тоилен-1',2'-бензимидазола (соед. 5)



Соед. 3 – 1,9-антрапиридон

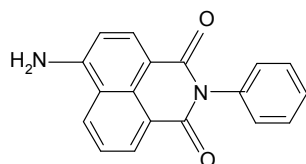
Соед. 4 – астразон



Соед. 5 – 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол

Применение этих люминофоров также не привело к существенному улучшению потребительских свойств ДФК. Это, по всей видимости, объясняется, в первую очередь тем, что рассмотренные люминофоров не имеют активных группировок, которые могли бы вступать в химическое взаимодействие с меламинолулсульфамидформальдегидным (МТСФ) олигомером. Получение таких композиций, в которых органический люминофор присутствует в качестве растворенного вещества, не дает возможности эффективно использовать его люминесцентные свойства.

Наиболее эффективной люминесцентной составляющей для получения желтых, зеленых и оранжево-красных ДФП оказался фенилимид 4-аминонафталевой кислоты (ФАНК) (соед. 6). С его использованием были получены дневные флуоресцентные пигменты на МТСФ-основе для эмалевых красок, окрашивания полиэтилена [4] и других применений, имеющих более высокие колориметрические характеристики.



Соед. 6 – фенилимид 4-аминонафталевой кислоты

При этом получают яркие желто-зеленые люминесцентные композиции, обладающие большой хрупкостью, позволяющие легко вести их размол до размеров частиц, необходимых при практическом использовании пигментов.

В то же время устойчивость к действию УФ-света таких пигментов, все таки, остается недостаточной. Как показали исследования Маленковской и Белоцветова [5], устойчивость желтых красителей, в частности производных арилимидов 4-аминонафталевой кислоты, имеют светостойкость 2-3 балла по 8-балльной шкале синих эталонов. А это, естественно, в какой-то мере ограничивает области применения желтых ДФП, особенно в тех случаях, когда требуются более жесткие условия эксплуатации изделий с их использованием.

Цель исследования. Целью данной работы является разработка новых пигментов на основе МТСФ-олигомера с улучшенными колориметрическими характеристиками.

Изложение материала исследований.

В соответствии с обозначенной целью, целесообразно было исследовать в качестве желтых люминесцентных составляющих ДФП, некоторые синтезированные нами N-аминоимиды 4-диалкиламинонафталевой кислоты, имея в виду возможность химического взаимодействия их с МТСФ-олигомером в процессе его образования. Химическое связывание люминофора с полимерной матрицей существенно сказывается при использовании пигментов для получения ДФК (при этом повышается устойчивость пигментов к действию органических растворителей), окрашивании полимерных материалов, в частности полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, (в этом случае повышается миграционная устойчивость окрасок). На основании литературных данных в случае использования в качестве люминесцентной составляющей соединения с активной аминогруппой [6], было предложено следующее строение основного структурного звена МТСФ-олигомера (рис. 1).

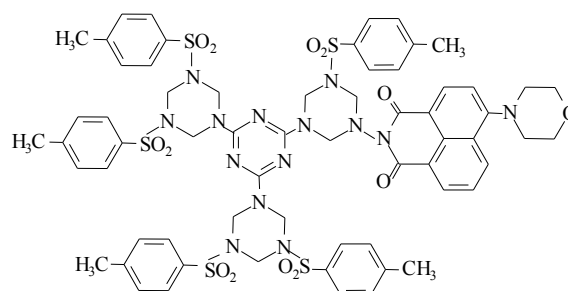
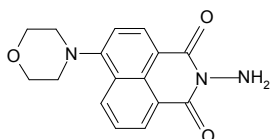


Рис. 1. Строение основного структурного звена МТСФ-олигомера при использовании люминофоров, содержащих аминогруппу

Так как макромолекулы МТСФ-олигомера имеют сложное строение, то во взаимодействие с аминогруппой люминофора могут вступать активные группы различных структурных фрагментов этой основы. Для выяснения вопроса, с каким из таких фрагментов осуществляется связь, были получены в идентичных условиях меламиноформальдегидный (МФ) и п-толуолсульфамидформальдегидный (ТСФ) полимеры, окрашенные ФАНК.

В то время как пигменты на основе МФ- и МТСФ-олигомеров характеризуются одинаково высокой миграционной стойкостью, из ТСФ-олигомера люминофора интенсивно мигрируют. Это позволяет считать ответственным за взаимодействие люминофора с полимерной матрицей «меламиноформальдегидный» фрагмент МТСФ-олигомера. Причем наиболее вероятно, на наш взгляд, взаимодействие аминогруппы люминофора с метилольными группами меламина. Подтверждением данного вывода может служить то, что продукт взаимодействия спиртовых растворов специально полученных метилольных производных меламина с ацетоновым раствором 4-морфолино-N-аминонафталимида (соед. 7), имеет те же спектрально-люминесцентные характеристики, что и ДФП на основе МТСФ-олигомера, полученного с использованием этого люминофора.



Соед. 7 – 4-морфолино-N-аминонафталимид

При разработке новых ДФП с улучшенными характеристиками были использованы N-аминоимиды 4-диалкиламинонафталевых кислот. Это позволило получить, в отличие от дневных флуоресцентных пигментов на основе фенилимида 4-аминонафталевой кислоты, пигменты и эмали на их основе чисто желтого цвета, отсутствующие в отечественном ассортименте [7, 8]. В таблице 1 приведены колориметрические характеристики ДФК, полученных с использованием некоторых ДФП на основе N-аминоимидов 4-диалкиламинонафталевых кислот в сравнении с аналогичным ДФП на основе ФАНК.

Таблица 1. Колориметрические характеристики желтых ДФЭ, полученных с использованием ДФП на основе N-аминоимидов 4-диалкиламинонафталевых кислот

Люминофор	В, %	Р, %	λ , нм
	113	82	564
	120	94	573
	121	95	571
	120	93	575

Как видно из таблицы 1, использование N-аминоимидов 4-диалкиламинонафталевых кислот при получении пигментов приводит к значительному повышению яркости (до 120–121 %) и чистоты цвета (до 93–95 %) ДФЭ по сравнению с ДФЭ на основе ДФП с ФАНК. При этом происходит смещение цветового тона в длинноволновую область (571–575 нм). При получении дневных флуоресцентных эмалей (ДФЭ) использовались ДФП с оптимальным содержанием 4-диалкиламино-N-аминонафталимида в количестве 3 %, которое было определено на основании данных таблицы 2.

Как видно из таблицы 2, оптимальное содержание люминесцентной составляющей в пигменте составляет 2.5–3 %. При этих значениях концентрации колориметрические характеристики пигментов и красок с их использованием близки друг к другу. Уменьшение или увеличение концентрации люминофора приводит к изменению цветового тона и снижению яркости и чистоты цвета.

Таблица 2. Колориметрические характеристики ДФЭ, полученных с использованием ДФП на основе N-аминоимидов 4-диалкиламинонафталевых кислот в зависимости от его концентрации

Концентрация N-аминоимида	В, %	Р, %	λ , нм
1.0	107	91	568
2.0	108	92	569
2.5	120	94	570
3.0	121	95	571
3.5	120	95	571
4.0	112	93	572
5.0	108	90	572

Высокие значения колориметрических показателей дневных флуоресцентных пигментов, в первую очередь, определяются возможностью люминесцентной составляющей образовывать прочную химическую связь с полимерной матрицей. Кроме аминогруппы способностью к образованию таких связей имеют и гидроксильные группы. В случае использования гидроксилсодержащих соединений, строение основного структурного звена, по-видимому, будет иметь несколько другой вид (рис. 2).

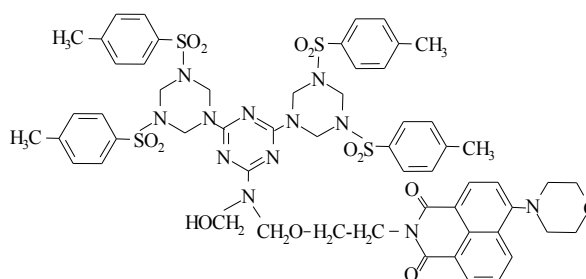
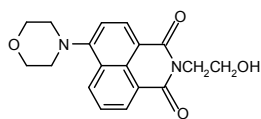


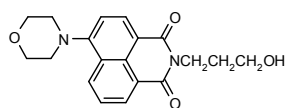
Рис. 2 – Строение основного структурного звена МТСФ-олигомера при использовании люминофоров, содержащих гидроксильную группу

Как было показано в предыдущих исследованиях, некоторые из гетерильных остатков (остатки морфолина, пиперидина, пиперазина и др.),

введенных в положение 4 нафталинового ядра производных нафталевой кислоты, приводят к значительному увеличению светостойкости таких производных и, естественно, материалов с их использованием. Как оказалось, введение морфолинового кольца в молекулу нафталевой кислоты и ее производных, по сравнению с аналогами, в которых присутствуют другие гетерильные заместители или диалкиламиногруппы, дает возможность получения соединений с более высоким квантовым выходом, повышенной устойчивостью к действию УФ-света, а также люминесцирующих в более коротковолновой области спектра ($\approx 10\text{--}15\text{ нм}$). Исходя из этого мы исследовали возможность использования в качестве люминесцентной составляющей ДФП гидроксиалкилнафталимидов, в частности, β -гидроксиэтилимид и γ -гидроксипропилимид 4-морфолинонафталевой кислоты (соед. 8,9).



Соед. 8 – β -гидроксиэтилимид 4-морфолинонафталевой кислоты



Соед. 9 – γ -гидроксипропилимид 4-морфолинонафталевой кислоты

Как показали наши исследования, изменение концентрации этих люминофоров, при введении в полимерную матрицу, оказывает такое же влияние на изменение люминесцентных и колориметрических характеристик полученных ДФП как и при введении каких-либо других производных нафталевой кислоты, независимо от природы заместителя в нафталиновом фрагменте. Оптимальная концентрация, при которой получены наиболее высокие значения колориметрических характеристик, составляет 2.5 – 3.0 % от суммарной массы всех других компонентов. В таблице 3 приведены колориметрические характеристики ДФЭ, полученные с использованием в качестве люминесцентной составляющей гидроксиалкилимидов 4-морфолинонафталевой кислоты.

Таблица 3. Колориметрические характеристики лимонно-желтых ДФЭ, полученных с использованием ДФП на основе гидроксиалкилимидов 4-диалкиламинонафталевых кислот

Люминофор	В, %	Р, %	λ , нм
	113	82	564
	121	94	569
	124	97	567
	123	96	567

Как видно из таблицы 3, использование синтезированных люминофоров приводит к получению ДФП, придающим эмалевым краскам, более высокие колориметрические характеристики, чем ФАНК. При этом наши предположения о том, что при использовании гидроксинафталимидов 4-морфолинонафталевой кислоты мы можем получить окраски с цветовым тоном, близким к окраскам пигментов на основе ФАНК, полностью подтвердились.

Общая методика получения ДФП.

В проверенную на герметичность колбу Вюрца вместимостью 1 л, загружают 176 г п-толуолсульфамида, 34 г меламина, 1 г натрия фосфорнокислого двузамещенного, 4 г производного 4-морфолинонафталимидов и 160 мл формалина. Смесь нагревают на бане, заполненной минеральным или силиконовым маслом, установленной на электроплитке. Температуру постепенно повышают до 140 °С, выдерживают при этой температуре 4 часа. По мере нагревания смеси начинает отгоняться поликонденсационная вода через отводную трубку колбы Вюрца. После прекращения отгона воды подключают вакуумный насос и продолжают нагрев еще в течение 1 часа при остаточном давлении не более 0,013 МПа (100 мм рт. ст.). После этого, не отключая вакуума смесь охлаждают до комнатной температуры. Полученный в виде твердой пористой массы пигмент выгружают из колбы с помощью металлического изогнутого шпателя. Полученный дневной флуоресцентный пигмент загружают в шаровую мельницу с диабазовыми шарами и размалывают в течение 4 часов. Затем пигмент выгружают и просеивают через сито с сеткой № 01К. Выход продукта составляет 215 г.

Выводы.

Как видно из вышеизложенного, использование amino- и гидроксиалкилимидов 4-морфолинонафталевой кислоты является перспективным направлением при получении ДФП на МТСФ-основе с высокими колориметрическими свойствами и устойчивостью к воздействию УФ-облучения. Кроме того технология получения таких пигментов является доступной для промышленного осуществления.

Список литературы:

- Товажняк Л.Л., Кошелева М.К., Бухало С.И. Общая химическая технология в примерах задач, лабораторных работах и тестах: Учеб. пособие – М.: ИНФРА-М, 2015. – 447 с.
- Товажняк Л.Л., Новиков В.Г., Бухало С.И., В.Е. Веды, В.М. Фрумлин. Расчеты по технологии органических альдегидов и кислот: Учеб. пособие – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 88 с.
- Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры // М.: Химия. 1984. – 336 с.
- Переяслова Д. Г., Сальвицкая Л. Н. Применение фенилимидов 4-аминонафталевой кислоты в дневных флуоресцентных пигментах для полиэтилена // Ж. Прикл. Химии. 1980. – Т. 53. – № 2. С. 471-473.
- Маленковская М. А., Белоусов А. В. Исследование в области N-арилзамещенных производных 4-аминонафталимидов. II. N-арил-4-аминонафталимиды как красители. // В сб. «Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и микроструктурой». – М. 1973. – С. 139-142.
- А. с. СССР 1174448 Способ получения дневных флуоресцентных пигментов // Переяслова Д. Г., Тацкий Г. В., Шевченко Э. А., Дистанов В. Б., Сердечная Т. А., Опубл. 23.08.85., Бюл. № 31. – С. 4.

7. А.с. СССР 1484826 Композиция для получения флуоресцентного пигмента // Дистанов В. Б., Сальвицкая Л. Н., Чумак Т. В., Шевченко Э. А., Сердечная Т. А., Опубл. 07.08.89., Бюл. № 21. С. 3.
8. Distanov V. B., Berdanova V. F., Gurkalenko Yu. A., Prezhdo V. V. An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres // Dyes and Pigments. 2001. – Vol. 48. – pp. 159-163.

Bibliography (transliterated)

1. Tovazhnjankij L.L., Kosheleva M. K. Buhkalo S.I. Obshhaja himicheskaja tehnologija v primerah zadachah, laboratornyh rabotah i testah: Ucheb. posobie – M.: INFRA-M, 2015. – 447 p.
2. Tovazhnjankij L.L., Novikov V.G. Buhkalo S.I., V.E. Ved', V.M. Frumin. Raschety po tehnologii organicheskikh al'degidov i kislot: Ucheb. posobie – H.: NTU «ХПИ», 2006. – 88 p.
3. Krasovitskij B. M., Bolotin B. M. Organicheskie luminofory [Organic luminophores] // Moscow: Chimija. – 1984. – 336 p.
4. Perejaslova D. G., Sal'vitskaya L. N. Primenenie phenilimida 4-aminonaftevoj kisloty v dnevnich fluorescentsentnich pigmentah dlja polietilena [Application of 4-aminonaphthalic acid phenylimide as daylight fluorescent pigments in polyethylene] // Applied chemistry journal. – 1980. – Vol. 53. – No. 2, pp. 471-473.

5. Malenkovskaja M. A., Belousov A. V. Issledovanie v oblasti N-arilzameshennyh proizvodnyh 4-aminonafthalimida. II. N-aril-4-aminonafthalimidy kak krasiteli. [Investigation in the field of N-arylsubstituted derivatives of 4-aminonaphthalimid. II. N-aryl-4-aminonaphthalimides as colouring matter] // In collected papers "Physicochemical properties of organic substances and their relation to the structure and microstructure". – Moscow 1973. – pp. 139-142.
6. Inventor's certificate USSR 1174448 Sposob poluchenija dnevnich fluorescentsnyh pigmentov [Method of producing daylight fluorescent pigments] // Perejaslova D. G., Tacij G. V., Shevchenko Je. A., Distanov V. B., Serdechnaja T. A., published 23.08.85., Bulletin no. 31. – P. 4.
7. Inventor's certificate USSR 1484826 Kompozicija dlja poluchenija fluorescentnogo pigmenta [Composition for producing fluorescent pigment] // Distanov V. B., Sal'vickaja L. N., Chumak T. V., Shevchenko Je. A., Serdechnaja T. A., published 07.08.89., Bulletin no. 21. P. 3.
8. Distanov V. B., Berdanova V. F., Gurkalenko Yu. A., Prezhdo V. V. An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres // Dyes and Pigments – 2001. – Vol. 48. – pp. 159-163.

Поступила (received) 14.11.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Денні флуоресцентні пігменти на основі меламінотолуолсульфамідформальдегідного олігомера для емалевих красок / В. Б. Дістанов, Т. В. Фалалєєва, Л. С. Мироненко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 76–80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2220-4784.

Дневные флуоресцентные пигменты на основе меламинотолуолсульфамидформальдегидного олигомера для эмалевых красок / В. Б. Дистанов, Т. В. Фалалеева, Л. С. Мироненко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 76–80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2220-4784.

Daylight fluorescent pigments on basis of melamine-toluolsulfamidformaldehyde oligomer for enamel paints / V. B. Distanov., T. V. Falaleeva, L. S. Myronenko // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – № 29 (1201). – pp. 76–80. Bibliog.: 8 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дістанов Віталій Баламірович – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; тел.: (068) 607-72-31; e-mail: distanov@ukr.net.

Дистанов Виталий Баламирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры органического синтеза и нанотехнологий; тел.: (068) 607-72-31; e-mail: distanov@ukr.net.

Distanov Vitaly Balamirovich – Candidate of Chemical Sciences, PhD, senior researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», assistant professor at the organics synthesis and nanotechnology Department; tel.: (068) 607-72-31; e-mail: distanov@ukr.net.

Фалалєєва Тетяна Василівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; тел.: (099) 139-60-43; e-mail: tanya_7310@mail.ru.

Фалалеева Татьяна Васильевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры органического синтеза и нанотехнологий; тел.: (099) 139-60-43; e-mail: tanya_7310@mail.ru.

Falaleeva Tetyana Vasilevna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», senior lecturer at the organics synthesis and nanotechnology Department; tel.: (099) 139-60-43; e-mail: tanya_7310@mail.ru.

Мироненко Лилия Сергеевна – ассистент кафедры органического синтеза и нанотехнологий, НТУ «ХПІ», e-mail: Fox-phenek@ukr.net

Мироненко Лилия Сергеевна – ассистент кафедры органического синтеза и нанотехнологий НТУ «ХПІ», e-mail: Fox-phenek@ukr.net

Myronenko Liliya Sergeevna – assistant lecturer of the Department of Organic synthesis and nanotechnology, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute»; e-mail: Fox-phenek@ukr.net