

Брянкин Константин Вячеславович

**РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛУПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПО ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ**

Адрес статьи: [www.gramota.net/materials/1/2010/5/16.html](http://www.gramota.net/materials/1/2010/5/16.html)

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

**Альманах современной науки и образования**

Тамбов: Грамота, 2010. № 5 (36). С. 41-44. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: [www.gramota.net/editions/1.html](http://www.gramota.net/editions/1.html)

Содержание данного номера журнала: [www.gramota.net/materials/1/2010/5/](http://www.gramota.net/materials/1/2010/5/)

**© Издательство "Грамота"**

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: [www.gramota.net](http://www.gramota.net)

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: [almanac@gramota.net](mailto:almanac@gramota.net)

## МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, СТРОИТЕЛЬСТВО, АРХИТЕКТУРА, ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 66.018.4

Константин Вячеславович Брянкин

Тамбовский государственный технический университет

РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛУПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПО ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ<sup>©</sup>

В современных условиях для отечественной промышленности, химической в том числе, одной из главных задач является получение конкурентоспособного продукта со стабильными качественными показателями. Применительно к производствам полупродуктов органических красителей (ПОК) к основным качественным характеристикам относятся концентрация целевого вещества и его химическая чистота. Обеспечить требуемые качественные показатели можно путем обезвоживания пасты сушкой.

При выборе метода и технологических параметров процесса сушки ПОК полагаться только на результаты исследований кинетических характеристик процесса не представляется возможным, так как из опыта промышленного производства известно, что большинство термолабильных органических продуктов, будучи подвержены малоинтенсивному тепловому режиму сушки, даже при достаточно низкой температуре материала, могут подвергаться деструкции, иногда с практически полной потерей целевого вещества [1; 5; 7]. В связи с этим создание рациональных технологий невозможно без предельно точных данных о свойствах веществ. Для некоторых жидкофазных органических соединений критические температуры изучены достаточно хорошо [8]. Однако для твердофазных ПОК информация подобного рода в литературе практически отсутствует.

Оценить термическую устойчивость ПОК и дать им классификацию по этому критерию предлагается при помощи метода дериватографического исследования, как наиболее информативного в связи с тем, что сопоставление кривых DTA и DTG позволяет производить оценку происходящих в пробе термических реакций одновременно с двух сторон - изменения энтальпии и массы [3; 4; 9].

Среди ПОК, применяемых в лакокрасочной промышленности, следует выделить следующие наиболее распространенные группы: арилыды, производные пиразолона, нафталина, бензола, стильбена и антрахинона.

Термогравиметрический анализ выбранных для исследования групп ПОК проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, Г. Паулик, Л. Эрдеи» фирмы «МОМ».

Нагрев образцов от 20°C до 500°C осуществляли в динамическом режиме со скоростью 10 град/мин в платиновом тигле в атмосфере воздуха. Вес навески составлял 190 мг. Регистрацию термогравиметрических кривых проводили при чувствительности гальванометров DTA - 1/10, DTG - 1/20, весовая шкала - 200 мг, температурная 500°C, термопара «Sample».

Анализ результатов дериватографических исследований производился одновременно для всех выбранных ПОК одной группы.

В качестве представителей группы производных пиразолона были исследованы: 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (ФМП), -(4'-сульфобензил)-3-метил-пиразолон-5 (ПСФМП), 1-(4'-толил)-3-метилпиразолон-5 (ПТМП).

Дериватографический анализ производных пиразолона проводили по представленной выше методике, результаты представлены на Рис. 1-2.

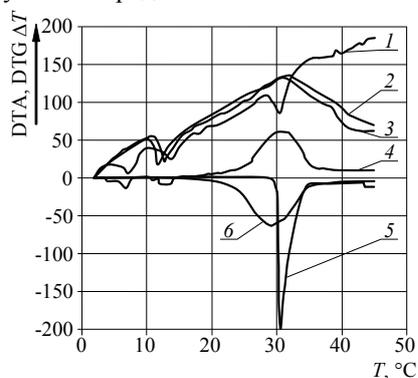


Рис. 1. Кривые DTA (1 - для ПСФМП, 2 - для ПТМП, 3 - для ФМП) и DTG (4 - для ПТМП, 5 - для ПСФМП, 6 - для ФМП)

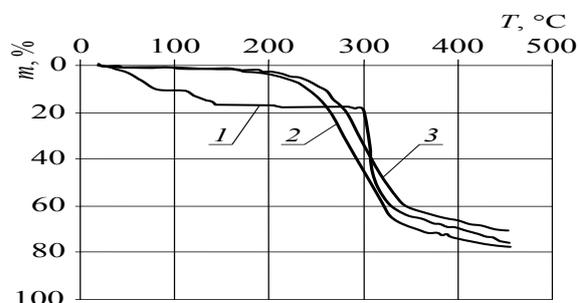


Рис. 2. Потери массы при нагревании (1 - для ПСФМП, 2 - для ФМП, 3 - для ПТМП)

Можно проследить аналогию в поведении ФМП и ПТМП. На кривых DTA обоих соединений наблюдается широкий экзопик в температурном интервале (20÷450)°С, с максимумами для ФМП - 310°С, для ПТМП - 320°С. На кривой DTG максимальная скорость распада для ФМП наблюдается при 290°С для ПТМП при 300°С. Оба соединения характеризуются довольно высокой термической устойчивостью до температуры 150÷200°С.

ФМП и ПТМП отличаются относительно высокой термической устойчивостью. Замещение атома водорода в положении 4 бензольного кольца электронодонорным метильным радикалом -CH<sub>3</sub> несколько повышает термическую устойчивость ПТМП, который имеет максимальную скорость распада при более высокой температуре (300°С) и характеризуется меньшей потерей массы, по сравнению с ФМП.

Для исследованных соединений на кривых DTG отсутствуют экстремумы (зависимости 2, 3, 4, 6; Рис. 1). В то же время, как отмечалось выше, на кривых DTA имеется широкий экзопик, начинающийся с 20°С. Сопоставление этих кривых показывает, что при повышении температуры происходит процесс, сопровождающийся изменением энтальпии без изменения массы.

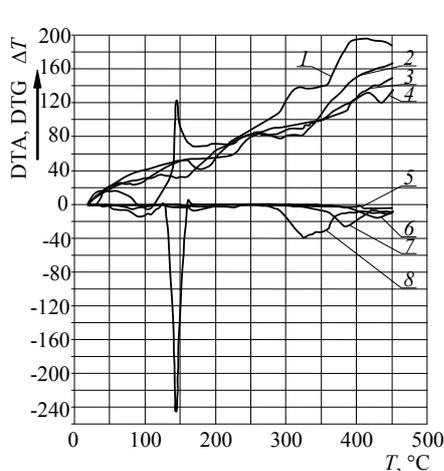
Следует отметить, что фазовые переходы (эндопик на фоне экзопика), соответствующие процессам плавления ФМП и ПТМП, проявляются на кривых DTA при температурах 116°С и 128°С. Введение электроноакцепторного заместителя -SO<sub>3</sub>H существенно снижает термическую устойчивость ПСФМП по сравнению с остальными ПОК этой группы. Это соединение при температурах 70°С, 100°С и 130°С теряет соответственно 9,0%, 10,8% и 15,0% от исходной массы. Эндопик, соответствующий процессу плавления этого соединения, на кривой DTA отсутствует.

Зависимость термоустойчивости производных пиразолона от донорноакцепторных свойств заместителя можно объяснить еще и тем, что они могут существовать в трёх таутомерных формах. Электронодонорный или электроноакцепторный заместитель оказывает различное влияние на смещение этого равновесия. Этот вывод подтверждается различными энергетическими характеристиками процесса разложения этих соединений в области температур 290÷305 °С. Для ФМП и ПТМП процесс является экзотермическим, а в случае ПСФМП - эндотермическим.

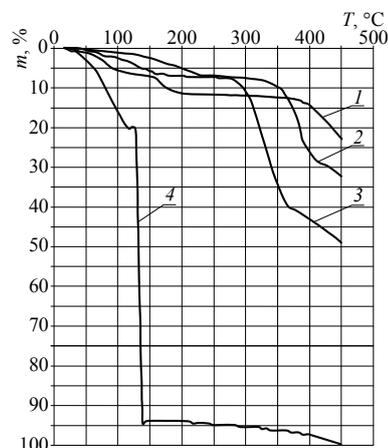
Подобному анализу были подвергнуты все исследуемые образцы.

Для группы производных нафталина исследовались следующие представители: дикалиевая соль-6,8-дисульфо-β-нафтола (Г-соль), динатриевая соль-3,6-дисульфо-β-нафтола (Р-соль), 2-амино-6-нафтол-7-сульфо-кислота (И-кислота), 1-диазо-2-нафтол-6-нитро-4-сульфо-кислоты (нитродиазоксид).

Результаты дериватографического анализа представлены на Рис. 3-4.



**Рис. 3.** Кривые процесса термораспада сухих образцов производных нафталина DTA (1 - И-кислота, 2 - Г-соль, 3 - нитродиазоксид, 4 - Р-соль) и DTG (5 - нитродиазоксид, 6 - Р-соль, 7 - Г-соль, 8 - И-кислота)



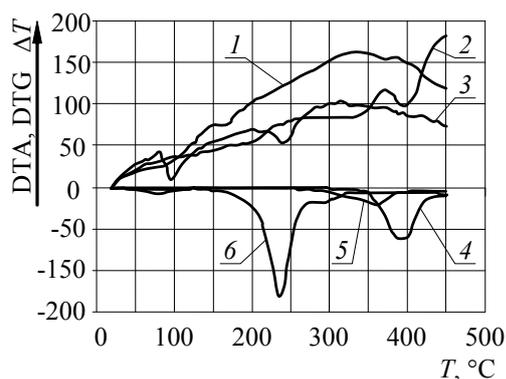
**Рис. 4.** Потери массы при нагревании сухих образцов производных нафталина (1 - Р-соль, 2 - Г-соль, 3 - И-кислота, 4 - нитродиазоксид)

Анализ кривых позволяет сделать вывод, что производные нафталина сильно различаются по термической устойчивости. В диапазоне температур 50÷200°С в порядке возрастания термической устойчивости, исследованные соединения можно расположить следующим образом: Нитродиазоксид → Р-соль → И-кислота → Г-соль.

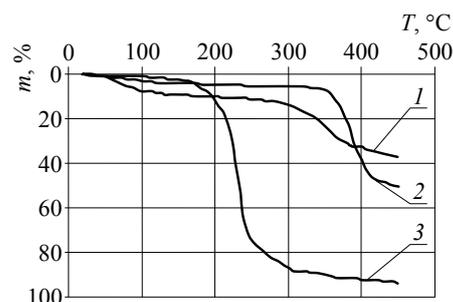
Р-соль и, особенно, нитродиазоксид относятся к сильнотермочувствительным материалам. И для них выбор температурного режима сушки имеет первостепенное значение.

В качестве образцов производных стильбена, антрахинона и класса арилидов были использованы ортохлоранилид ацетоксусной кислоты (ОХА АУК), 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфо-кислота (ДАС или ДС-кислота), дисперсный розовый 2С.

Как показал анализ результатов дериватографического исследования (Рис. 5-6) термическая устойчивость указанных соединений зависит от конкретного температурного интервала. В целом, термическая устойчивость данных ПОК уменьшается в следующем порядке: ОХА АУК → ДС-кислота → ДР-2С.



**Рис. 5.** Кривые процесса термораспада сухих образцов DTA (1 - Дисперсный розовый 2С, 2 - ДС-кислота, 3 - ОХА АУК) и DTG (4 - ДС-кислота, 5 - Дисперсный розовый 2С, 6 - ОХА АУК)



**Рис. 6.** Потери массы при нагревании сухих образцов (1 - Дисперсный розовый 2С, 2 - ДС-кислота, 3 - ОХА АУК)

В интервале температур 175÷200°C: ДС-кислота → ДР-2С → ОХА АУК; в интервале 240÷400°C: ДР-2С → ДС-кислота → ОХА АУК.

При разработке классификации рассматриваемых групп ПОК по их термической устойчивости в качестве базовых предпосылок были приняты результаты анализа кривых, полученных при дериватографических исследованиях и сведения по особенностям протекания процессов тепло- и массообмена, выявленные при изучении кинетических характеристик процесса сушки ПОК [1; 2; 5-7; 10]. Поскольку наиболее важными с практической точки зрения является сохранность целевого вещества при его термической обработке, предлагается в качестве основного критерия классификации по их термической устойчивости применить величину потерь целевого вещества, выраженную в процентах относительно его начальной концентрации.

Для осуществления оценки термической устойчивости ПОК предлагается применить 6 уровней термостабильности. В соответствии с принадлежностью величины потери целевого вещества при тепловом воздействии к определенному диапазону. Качественные уровни термической стабильности ПОК и соотносящиеся с ними диапазоны изменения величины потерь целевого вещества приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Качественные уровни термической стабильности ПОК

Уровень термической устойчивости ПОК	Устойчивый	Очень высокий	Высокий	Средний	Низкий	Очень низкий
Условное обозначение	У	ОВ	В	С	Н	ОН
Величина потерь целевого вещества, %	0÷0,5	0,5÷2	2÷5	5÷10	10÷25	> 25

Используя описанные выше подходы, для выделенных групп ПОК были присвоены соответствующие классы, т.е. осуществлена их качественная классификация по термической устойчивости, результаты которой представлены в Таблице 2.

**Таблица 2.** Классификация ПОК по термоустойчивости

№ п/п	Полупродукт	Диапазон рабочих температур, °C	Класс термической устойчивости
1	2	3	5
ПОК пиразолонового ряда			
1.	ПТМП	150÷250	У
2.	ПСФМП	150÷200	С
3.	ФМП	150÷200	У
Арилыды			
4.	Анилид АУК	до 120	У
5.	Метоксилидид АУК	до 120	У
6.	Ортоанилидид АУК	до 140 > 200	У ОН
7.	Ортохлоранилид АУК	до 140 > 210	У ОН

ПОК ряда нафталина, нафтолпроизводные			
8.	Г-соль	до 150	В С
9.	Р-соль	до 100	Н
10.	Гамма-кислота	до 130	С
11.	И-кислота	до 130	С
12.	Нитродиазоксид	до 60÷70 > 130	С Н
13.	Амино-Тобиас кислота	> 100	С
ПОК производные стильбена			
14.	ДНС	до 90 > 100	В С-ОН (без использования инертных газов возможен взрыв)
15.	ДАС	до 150 > 370	ОВ ОН
16.	Белофоры (КД-2, КД-93)	до 150 > 350	ОВ ОН
Производные анилина			
17.	ПФД	до 120	ОН (в отсутствии антиоксидантов) С (в присутствии бисульфита натрия)
18.	4-толуидин-3-сульфонат натрия	до 120	ОВ
19.	4-сульфанилат натрия	до 120	ОВ-В

### Выводы

Дериватографические исследования позволяют качественно оценить характер термораспада ПОК. Наличие чередующихся пиков на кривых DTA и DTG дает возможность выявить температурно-временные и энергетические характеристики последовательных процессов цепи превращений, протекающих при термическом воздействии.

На основе анализа результатов дериватографических исследований термической устойчивости с учетом особенностей протекания процессов тепло- и массообмена, выявленных при изучении кинетических характеристик процесса сушки, разработана классификация и определены уровни термической стойкости рассматриваемых групп ПОК в процессах сушки.

Разработанная классификация может быть использована для выбора типа сушильного оборудования и основных технологических параметров, при использовании которых обеспечивается высокий и стабильный уровень термостойкости ПОК и, следовательно, высокое качество продукта.

### Список литературы

1. **Брянкин К. В.** Интенсификация процесса сушки термолабильных продуктов / К. В. Брянкин, А. И. Леонтьева, Н. П. Утробин, С. Ю. Чупрунов // Прогрессивные технологии и оборудование для пищевой промышленности: тезисы докл. международной научн.-техн. конф. Воронеж, 1997. С. 216-218.
2. **Брянкин К. В.** Термостабильность полупродуктов органических красителей - фактор, определяющий выбор аппаратного оформления стадии сушки / К. В. Брянкин, Д. О. Толмачев, А. Ю. Орлов, Е. В. Брыкина // Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных процессов и оборудования: труды VII Международной научной конференции. Иваново: Издательство ИГХТУ, 2005. С. 140-145.
3. **Венгер А. Е.** Определение кинетических параметров процесса термического разложения материалов посредством дериватографа / А. Е. Венгер, Ю. Е. Фройман // Высокомолекулярный теплообмен: сб. научн. тр. / Ин-т теплообмена АН БССР. Минск, 1975.
4. **Дериватограф системы** / Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдеи // Теоретические основы. Будапешт, Венгрия: ВОЗ, 1974. 146 с.
5. **Леонтьева А. И.** Анализ и совершенствование технологии пара-фенилдиамин / А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин, С. Ю. Чупрунов, Л. Н. Чемерчев, П. А. Фефелов, В. И. Коновалов // Химическая промышленность. № 7. 1999. С. 3-6.
6. **Леонтьева А. И.** О возможностях повышения эффективности процесса сушки пастообразных полупродуктов органических красителей / А. И. Леонтьева, В. И. Коновалов, К. В. Брянкин, С. Ю. Чупрунов, Л. Н. Чемерчев, А. А. Чернов // Журнал прикладной химии. Т. 73. Вып. 3. 2000. С. 456-458.
7. **Леонтьева А. И.** Сравнительный анализ кинетических характеристик процессов сушки полупродуктов органических красителей / А. И. Леонтьева, Н. П. Утробин, П. А. Фефелов, К. В. Брянкин, Е. А. Леонтьев // Проблемы химии и химической технологии: тезисы докл. 3-ей региональной научн.-техн. конф. Воронеж, 1995. С. 133-134.
8. **Нестерова Т. Н.** Критические температуры и давления органических соединений: анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования / Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2009. 580 с.
9. **Уэндланд У.** Термические методы анализа / пер. с англ.; под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. М.: Мир, 1978. 526 с.
10. **Leontieva A. I., Bryankin K. V., Konovalov V. I., N. P. Utrobin.** Heat and mass transfer during of liquid film from the surface of a single inert particle // Drying technology: an international journal. Special issue on drying and dewatering of sludges. 2002. V. 20. № 4-5. P. 729-747.