

**Abstract**

The article represents the analysis of the research results of the thermal decomposition of nitrate acid water solutions in a concentration range of 10 - 40% of mass and temperature range 473 - 573 K. The order of the reaction is 1.98 - 2.01. The dependence of the rate constant of the reaction on temperature and concentration of original acid was determined. The equations to determine the rate of reaction in the differential and integral forms were suggested. It was found that the rate of decomposition of nitrate acid water solutions decreases with temperature fall, as well as with the decrease of concentration of HNO<sub>3</sub>. The determination of the activation energy of thermal decomposition of nitrate acid – water systems revealed that as the concentration of HNO<sub>3</sub> increases the activation energy decreases. The results obtained conform to the available literature data for similar systems

**Keywords:** nitrate acid, thermal decomposition, degree of decomposition, rate of reaction, reaction order

*Розглянуто способи фарбування полімерів. Запропоновано метод отримання пігментів у вигляді структурно-забарвленої алкідної смоли, який дозволяє відмовитися від диспергуючого обладнання та поліпшити властивості пігментів, таких як покриваність і маслоємність*

**Ключові слова:** барвник, дисперсність, структурне фарбування

*Рассмотрены способы крашения полимеров. Предложен метод получения пигментов в виде структурно-окрашенной алкидной смолы, который позволяет отказаться от диспергирующего оборудования и улучшить свойства пигментов, таких как укрывистость и маслоемкость*

**Ключевые слова:** краситель, дисперсность, структурное окрашивание

УДК 667:547

## ПОЛИМЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ СМОЛ

**В.З. Маслош**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой  
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений\*

Контактный тел.: (064) 535-15-84

E-mail: masloshVZ@mail.ru

**Н.Н. Алексеева**

Аспирант\*

Контактный тел.: 066-917-29-62

E-mail: natalinik2000@mail.ru

**О.В. Маслош**

Кандидат химических наук, доцент\*\*

Контактный тел.: 095-164-85-91

**Г.А. Клименко**

Кандидат технических наук\*

\*Институт химических технологий

\*\*Технологический институт

Восточноукраинский национальный университет им. В.Далы  
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Луганская область, Украина, 93010

### 1. Введение

Крашение полимеров представляет собой процесс смешения пигмента и полимера, который обычно нае ходится в виде лака или расплава [1]. Для смачивания частиц пигмента и равномерного их распределения в пленкообразователе необходимо диспергирование пигмента, при котором добиваются максимальной адсорбции полимерного материала на поверхности пигмента. В зависимости от технологии получения и обработки пигменты характеризуются определенной степенью гидрофильности и гидрофобности, наличием активных центров и функциональных групп, которые способствуют частичной десорбции пленкообразователя с поверхности пигмента. Все выше перечисленные факторы усложняют процесс диспергирования пигмента, который влияет на свойства пигментов в готовом изделии. Применение для окраши-

вания полимеров, так называемых выпускных форм пигментов – жидких или твердых композиций [2], в которых пигмент находится в высокодисперсном состоянии, позволяет уменьшить расход красящего вещества, но не исключает недостатки, характерные для крашения пигментами.

### 2. Анализ литературных данных и задача исследования

К недостаткам метода крашения полимеров следует отнести возможность мигрирования красящего вещества из внутренних слоев полимерного изделия на его поверхность. Под действием различных факторов окружающей среды – влага, кислород воздуха, солнечный свет, температурные воздействия, происходит разрушение красящего вещества, и полимерное изделие теряет первоначальные декоративные свойства.

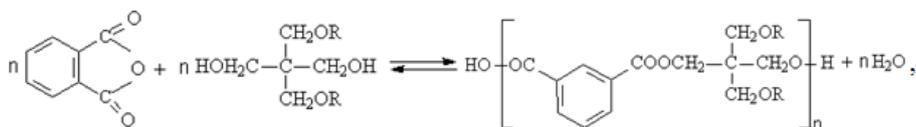
Отмеченных выше недостатков лишен метод структурного окрашивания полимеров. Суть этого метода заключается в том, что красящее вещество выступает в качестве мономера процесса получения высокомолекулярных соединений. Впервые такой метод был описан в 1895 году на примере нитроцеллюлозы, в которой восстанавливали нитрогруппу до аминогруппы, последнюю диазотировали и сочетали с различными продуктами. Промышленное значение метод структурного окрашивания получил в конце пятидесятых годов, когда был выдан первый патент на получение структурно-окрашенных эпоксидных смол [3]. В настоящее время получены и описаны свойства структурно-окрашенных смол практически всех классов [4-8.]

Структурно-окрашенные смолы получают традиционными для высокомолекулярных соединений методами – методом полимеризации, поликонденсации или полимераналогичных превращений. Каждый метод получения структурно-окрашенных смол требует применения красящих веществ особого строения. Для получения полимеризационных окрашенных смол применяют красители, содержащие двойные связи, способные вступать в реакцию полимеризации при смешении их с соответствующими мономерами полимеризации. Количество окрашенного сомономера, достаточное для придания полимеру интенсивной окраски, незначительное [9-10].

### 3. Результаты исследований

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу нанопигментов в виде структурно-окрашенной смолы, пригодной для пигментирования лакокрасочных материалов, прежде всего алкидных.

Синтез структурно-окрашенной смолы осуществляли по традиционной схеме получения модифицированных алкидных смол:



где R – остаток модификатора.

В качестве модификаторов использовали азопигменты, содержащие карбоксильные группы общей формулы:



где  $R_1$  – остаток анилина или о-толуидина,  $R_2$  – остаток салициловой или  $\beta$ -оксинафтойной кислоты. Модельные пигменты для модификации пентаэритрита получали по общепринятым методикам. В толсто-стенный стакан на 500 мл наливаем 50 мл воды и при перемешивании добавляем  $H_2SO_4$  (конц.). К горячему раствору понемногу приливаем амин (раствор должен быть прозрачным, если нет-подогреваем до растворения). После раствора охлаждаем (водяная баня + лед) - добавляем измельченный лед.

К охлажденной смеси из капельной воронки понемногу приливаем при перемешивании охлажденный до

$0-5^{\circ}C$  раствор  $NaNO_2$ . Температура процесса не более  $8^{\circ}C$ . Конец реакции определяем по йодометрической бумаге (синее пятно). После добавляем ~ 2 г соды для нейтрализации кислоты, осторожно. Затем добавляем 36%-й щелочной раствор карбоновой кислоты и ведем реакцию при температуре не более  $5-10^{\circ}C$  в течение ~ 40 мин. Полученную взвесь фильтруем, промываем, сушим. Свойства полученных модельных пигментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства модельных пигментов.

№ образца	$R_1$	$R_2$	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Маслоемкость, г/100 г масла
1	Анилин	$\beta$ -оксинафтойная кислота	35	61
2	Анилин	Салициловая кислота	45	66
3	о-толуидин	$\beta$ -окси-нафтойная кислота	30	60
4	о-толуидин	Салициловая кислота	40	65

Полученные модельные красители были использованы для получения полимерных пигментов, которые получали по следующей методике.

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 0,5 молей пентаэритрита, 1 моль фталевого ангидрида и 1 моль азокрасителя, нагревают массу до температуры  $150-180^{\circ}C$  и дают выдержку в течение 2-3 часов до достижения кислотного числа 10-15 мг КОН/ г смолы. Свойства полученных полимерных пигментов приведены в табл. 2.

Строение полученных азопигментов, полимерных пигментов подтверждено инфракрасными спектрами, которые приведены на рис. 1-4.

Таблица 2

Свойства полимерных пигментов на основе азопигментов

Пигмент	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Маслоемкость, г/100 г
Полимерный пигмент с азопигментом на основе анилина и $\beta$ -оксинафтойной кислоты	5	37
Полимерный пигмент с азопигментом на основе о-толуидина и $\beta$ -оксинафтойной кислоты	6	36
Полимерный пигмент с азопигментом на основе анилина и салициловой кислоты	10	40
Полимерный пигмент с азопигментом на основе о-толуидина и салициловой кислоты	9	39

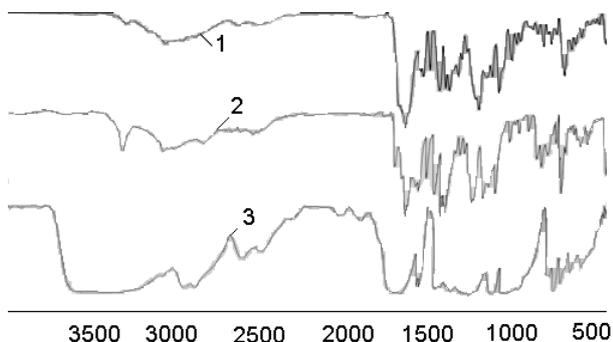


Рис. 1. ИК-спектры: 1-краситель из из анилина и β-оксинафтойной кислоты; 2-структурно-окрашенная алкидная алкидная смола с красителем; 3-алкидная смола без красителя

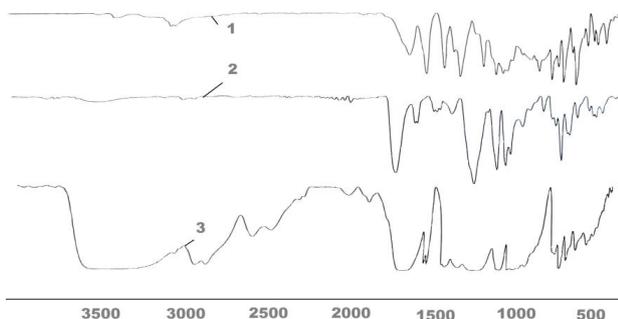


Рис. 2. ИК-спектры: 1-краситель анилина и салициловой кислоты; 2-структурно-окрашенная смола с красителем; 3-алкидная смола без красителя

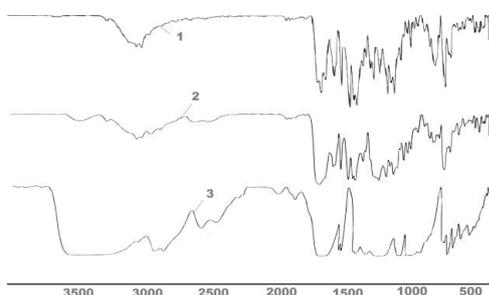


Рис. 3. ИК-спектры: 1-краситель из краситель из о-толуидина и β-оксинафтойной кислоты; 2-структурно-окрашенная алкидная алкидная смола с красителем; 3-алкидная смола без красителя

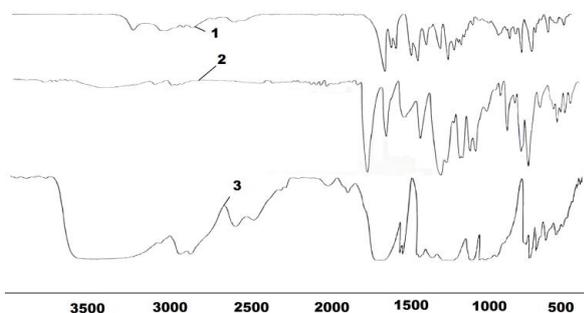


Рис. 4. ИК-спектры: 1- о-толуидина и салициловой кислоты; 2-структурно-окрашенная смола с красителем; 3-алкидная смола без красителя

Присутствующие во всех красителях ароматические С=C- связи почти не несут информации в спектрах красителей и не рассматриваются. Изолированные С=C- связи также не обсуждаются, поскольку их трудно изучать в спектрах красителей. «Свободные» гидроксигруппы дают сильную широкую полосу в области 3283. Полосы валентных колебаний ароматических и алифатических связей СН обнаруживаются в области 3059, 3058 и 2954-2890. Карбонильные группы в хромофорах обычно сопряжены с двойными связями или ароматическими кольцами, так что валентные колебания сдвигаются в сторону низких частот карбонильной области. В красителях заместители при азосвязи почти симметричны, и поэтому валентные колебания N=N слабы и находятся в области 1441 и 1442. Сложные эфиры дают полосы валентных колебаний СО—О— значительной интенсивности в интервале 1296 и 1266. Атом углерода принадлежит ароматическому кольцу, поэтому связь С—N дает сильную полосу в области 1361-1282 и 1266. В спектрах азокрасителя, полученного азосочетанием с анилином, не содержащим заместителей в кольце в области 1146 и 1142 наблюдается легко идентифицируемая очень интенсивная полоса [11].

#### 4. Выводы

Свойства полимерных пигментов выгодно отличаются от свойств модельных красителей. Так укрывистость полимерных пигментов составляет 5-10 г/м<sup>2</sup> против 60-65 г/м<sup>2</sup> у модельных красителей. Такое значительное улучшение укрывистости полимерных пигментов можно объяснить высокой дисперсностью исходных модельных азопигментов, которые находятся в полимерном пигменте в виде молекул. Причем достижение такой дисперсности не требует применения диспергирующего оборудования, а достигается условиями синтеза полимерного пигмента. Значительно улучшается маслосмкость пигментов, исключается возможность миграции и меления модельного пигмента в полимерном пигменте.

#### Литература

1. Т.В. Калининская. Окрасивание полимерных материалов. [Текст]/ Т.В. Калининская, С. Г. Доброневская, Э.А. Аврутина. Л. Химия. 1985. 183с.
2. Веронезе Франческо. Колеровка строительных ЛКМ: материалы и технологии. Пигменты для колеровочных материалов[Текст]/ Лакокрасоч. матер. и их применение. 2009. № 4. с.36-39.
3. Патент ФРГ 1014742, 1958.
4. В.З. Маслош. Синтез и исследование структурно-окрашенных эпоксидных смол [Текст]/ В.З. Маслош, В.Н. Иванов, А. А. Изынеев, Д.М. Магнонов., В. В. Коршак// Докл. АН СССР, 1977, т. 232, №5, с. 1138-1141.
5. Л.М. Литвиненко. О получении структурно-окрашенного полиапрамида [Текст]/ Л.М. Литвиненко, В.З. Маслош, А.Ф Попов, Л.Т. Жукова.// Докл. АН УССР, серия Б1980, №7, с. 57-59.
6. Л.М. Литвиненко. О получении структурно-окрашенных пенополиуретанов[Текст]/ Л.М. Литвиненко, В.З. Маслош, Е.М. Гончарова, С.в. Семенов, А.Г. Билобров// Докл. АН СССР, 1978, т.223 №5, с. 1152-1154.

7. Л.М. Литвиненко. Цветные структурно-окрашенные полиэфирные насыщенные смолы [Текст] / Л.М. Литвиненко, В.З. Маслош, Е.М. Гончарова, С.в. Семененко, А.Г. Билобров // Укр. хим. журнал, 1981, Т. №47, №5, с. 617-621
8. В.З. Маслош. Синтез и исследование полиэфиров пониженной горючести [Текст] / В.З. Маслош, Г.В. Попенко, А.А. Изынеев, В.В. Коршак // Докл АН СССР 1978, т. 245, №4, с. 882-886.9.
9. А.С. СССР 77118, Структурно-окрашенная полиэфирная смола и способ ее получения, опубл Б.И. 1980, №3
10. А.С. СССР 749853. Структурно окрашенная полиэфирная смола в качестве пленкообразователя для цветных лакокрасочны покрытий и способ ее получения опубл Б.И. 1980, №27
11. Беллами Л. Дж. [Текст] / Инфракрасные спектры сложных молекул Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с

### Abstract

*The dispersion is a grinding and wetting of the pigment particles and their distribution in the polymer material, which is influenced by the properties of the pigment, the way of its production and structure. Pigments are produced in the form of liquid or solid mixtures, which contain highly dispersed pigments and fillers.*

*The ability of the pigment to migrate, the effect of environment are the factors that deteriorate the performance of the colored polymer. This can be avoided by structural coloration of polymers.*

*Structurally colored resins are obtained by polymerization, polycondensation or polymer-analogous transformations. This article includes the results of nanopigment synthesis studies in the form of structurally colored resin, soluble in alkyd lacquers.*

*The synthesis of structurally colored resin was performed according to the traditional pattern of modified alkyd resins. Azo pigments were used as modifiers, containing carboxyl groups. The structure of polymeric pigments is justified by infrared spectra. The properties of the polymeric pigments were compared with the properties of the initial azo pigments.*

*The properties of polymeric pigments differ from the properties of the initial azo dyes, which can be attributed to the high dispersion of the initial model azo pigments, in the form of molecules.*

**Keywords:** dye, dispersion, structural coloration

Метою роботи є проведення моніторингу плодовоовочевої продукції на вміст нітратів і розробка рекомендацій щодо їх зменшення.

Наведено результати визначення нітратів у овочах та плодах, що найчастіше використовують на території України в раціоні харчування людини. Контроль вмісту нітратів здійснювався потенціометричним методом за допомогою нітратселективного електроду на іономірі И-160

**Ключові слова:** нітрати, моніторинг, рослинна продукція, нітратселективний електрод, іономір, градувальний графік, потенціометрія

Целью работы является проведение мониторинга плодовоовощной продукции на содержание нитратов и разработка рекомендаций по их уменьшению. Приведены результаты определения нитратов в овощах и плодах, чаще всего используемых на территории Украины в рационе питания человека. Контроль содержания нитратов проводился потенциометрическим методом с помощью нитратселективного электрода на ионометре И-160

**Ключевые слова:** нитраты, мониторинг, растительная продукция, нитратселективный электрод, ионометр, калибровочный график, потенциометрия

УДК 543.422:615.916 + 613.2

## МОНІТОРИНГ НІТРАТІВ ТА ЗАХОДИ ЩОДО ЇХ ЗМЕНШЕННЯ У РОСЛИННІЙ ПРОДУКЦІЇ

**В.Д. Ганчук**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (044) 400-72-52; 095-389-1385

**М.Г. Христіансен**

Кандидат хімічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (044) 287-93-21

**О.М. Бутенко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: 050-410-64-53

**Г.М. Біла**

Кандидат хімічних наук, доцент\*

**В.Г. Дроков**

Кандидат хімічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (044) 287-92-23

\*Кафедра аналітичної хімії

Національний університет харчових технологій  
вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601