

THERMISCHES VERHALTEN VON ORGANISCHEN HETEROZYKLISCHEN PIGMENTEN

B. D. BADER, MARIA RADULESCU und R. VILCEANU*

Forschungslaboratorium der Industriellen Gruppe für Petrochemie, Pitești;

**Zentrum für Chemische Forschungen, Timișoara, Rumänien*

(Eingegangen am 2. Mai, 1973)

The thermal behaviour of organic heterocyclic pigments was investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis. The thermal stabilities were determined in air and in the absence of air, at different heating rates. The obtained values were verified in the colouring processes of some polymers.

Das thermische Verhalten von organischen heterozyklischen Pigmenten spielt in der Färbung von Kunststoffen eine vom Gesichtspunkt der Wahl des Pigments entscheidende Rolle. Die besonderen Bedingungen, denen sowohl das Pigment als auch der Kunststoff auf Verarbeitungsmaschinen ausgesetzt ist, fordern in den meisten Fällen eine thermische Stabilität bis zu Temperaturen von 250–300° [1–3].

Da beim Studium der thermischen Eigenschaften des Morpholins, der Nitrosoaniline und Aminobenzimidazole die Differential-Thermoanalyse (DTA), die thermogravimetrische Analyse (TG) sowie die Derivative-Thermogravimetrie (DTG) mit Erfolg angewandt wurden [4, 5], haben wir versucht, die gleichen Methoden auch zum Studium des thermischen Verhaltens von organischen heterozyklischen Pigmenten heranzuziehen.

In diesem Sinne wurde als Standard ein Phthalocyanin-Pigment ausgesucht, während für den Vergleich je ein Vertreter der wichtigsten Klassen von organischen heterozyklischen Pigmenten und zwar Disazo-, Dioxazin-, Chinacridon-, Perylen- und Tetrachlorisindolinon-Pigmente, verwendet wurde.

Experimenteller Teil

Zur Untersuchung wurden Pigmente von folgender Herkunft verwendet:

Farbwerke Hoechst A. G.

PV Echt Blau Kupfer-Phthalocyanin-Pigment

PV Echt Violet BL Dioxazin-Pigment

PV Echt Gelb Disazo-Pigment

PV Echt Rot E5B Chinacridon-Pigment

PV Echt Rot B Perylentetracarboxyl-Pigment

CIBA – Geigy A. G.

Irgazin Orange RLT Tetrachlorisindolinon-Pigment.

Die thermogravimetrischen Bestimmungen wurden mit einer Mettler Thermo- waage durchgeführt, wobei mit Proben von 15–30 mg, in ruhender Luft oder im Stickstoffstrom, bei Aufheizgeschwindigkeiten von 4–25°/Minute gearbeitet wurde. Desgleichen wurde im Falle des Dioxazin-Pigments der Gewichtsverlust als Funktion der Zeit auch bei konstanter Temperatur (350°) registriert.

Die Differential-Thermoanalyse wurde auf einem Stanton-625-Gerät durch- geführt. Die Arbeitsbedingungen waren die folgenden: Probengewicht bis zu 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5°/Minute, in ruhender Luft. Als Inertstoff wurde Aluminiumoxid verwendet.

Die Färbeversuche wurden auf einer zweiwelligen Knetscheiben-Schnecken- presse Typ Werner-Pfleiderer ZSK 53/L mit Hochdruck- bzw. Niederdruck- Polyäthylen durchgeführt, wobei bei einer Temperatur von 180–190° bzw. 210–230° und bei einem spezifischen Energieverbrauch von ca. 0.3 Kwh/kg gearbeitet wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der untersuchten Pigmente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beim Großteil der untersuchten Pigmente beginnt die Zersetzung über 300°, sie können daher ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen zum Färben von Kunst- stoffen eingesetzt werden. Nur im Falle der Pigmente II und III beginnt die Zer-

Tabelle 1

Ergebnisse der thermogravimetrischen und derivative-thermogravimetrischen Analyse der untersuchten Pigmente bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°C/Minute in ruhender Luft

Untersuchtes Pigment	Zersetzungs- bereich, °C	Ge- wichts- verlust %	Rück- stand %	Tem- peratur der maxim. Zerset- ge- schwin- digkeit, °C	Tem- peratur des DTA Max., °C	Kriti- sche Tem- peratur °C
I PV-Echt Blau A2R (Kupfer- Phthalocyanin)	361–470	83.9	16.1	413	448	375
II PV-Echt Gelb GG (Disazo-Pigment)	138–548	98.7	1.3	322	325	220
III PV-Echt Violett BL Spezial (Dioxazin-Pigment)	240–492	96.1	3.9	438 462	446	325
IV PV-Echt Rot E5B (Chinacridon- Pigment)	390–540	99.3	0.7	502	510	427
V PV-Echt Rot B (Perylen-Pigment)	394–532	98.7	1.3	516	520	435
VI Irgazin Orange RLT (Tetrachlor- isindolinon-Pigment)	328–426 426–545	11.3 81.3	7.4	414 516	424	400

setzung bei 138 bzw. 240°; zu ihrem Färbeeinsatz wurden einige Vorprüfungen ausgeführt.

Die der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit (DTG) entsprechende Temperatur liegt in allen Fällen über 400°. Das DTA-Maximum erscheint bei Temperaturen die denen des DTG-Maximums sehr nahe liegen, weshalb wir es nicht als Merkmal des thermischen Verhaltens von Pigmenten angesehen haben.

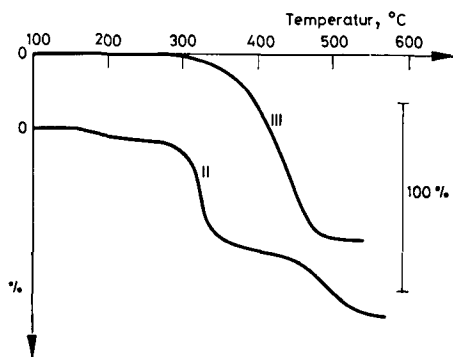


Abb. 1. Verlauf der TG-Kurven für die Pigmente II und III (Tab. 1)

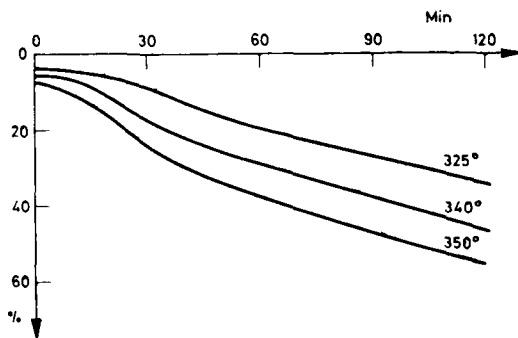


Abb. 2. Verlauf der Zersetzungskurven des Pigments III (Tab. 1) bei konstanter Temperatur von 325, 340 und 350°C

Um zu klären, ob die Pigmente II und III trotz des Zersetzungsanfangs bei niedrigerer Temperatur für das Einfärben von Kunststoffen verwendet werden können, haben wir den Verlauf der Zersetzung bei steigender Temperatur verfolgt, der in Abb. 1 gezeigt ist.

Aus dem Verlauf der Zersetzungskurven wie auch aus der kleinen Zersetzungsgeschwindigkeit am Anfang des Bereiches schlossen wir auf die Möglichkeit der Anwendung dieser Pigmente auch bei etwas höheren Temperaturen als 138 bzw. 240°. Hierauf wurde die Zersetzungskurve des Pigments III bei konstanter Tempe-

ratur von 325°, 340° und 350° aufgenommen, d. h. jene Temperatur, bei welcher bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit von 4°/Minute eine Zersetzung des Pigmentes von 4, 6 bzw. 8% verzeichnet wird.

In Abb. 2 wird die Zersetzungskurve bei einer Temperatur von 350° entsprechend Pigment III gezeigt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

nach 10 Minuten – 11%, nach 20 Minuten – 17%, nach 30 Minuten – 25%, nach 1 Stunde – 38%, nach 4 Stunden – 77%.

Derselbe Versuch bei einer Temperatur von 325° ergab folgende Werte:

bis 325° – 4%, nach 10 Minuten – 5%, nach 20 Minuten – 7%, nach 30 Minuten – 10%.

Diese Ergebnisse, die auch durch praktische Färbeversuche auf einer Granulierungs-Schneckenpresse bei 325° überprüft wurden, wobei keine Zersetzung des Pigmentes während des Durchganges durch die Schneckenpresse (Verweilzeit: 3–4 Minuten) zu erkennen war, machen es möglich, als zusätzliche Charakteristik zur Beschreibung des thermischen Verhaltens eines Pigments eine kritische Temperatur anzunehmen, welche diejenige Temperatur darstellt, bei der eine Zersetzung der Verbindung von 4% verzeichnet wird.

Die Werte der kritischen Temperatur für die untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben und zeigen einen bemerkenswerten Anstieg der unteren Temperaturengrenze.

Da alle thermischen Zersetzungsuntersuchungen in ruhender Luft ausgeführt wurden, bei Einfärbungen auf Verarbeitungsmaschinen in Schmelze aber sozusagen in Abwesenheit von Luft gearbeitet wird, haben wir einige Versuche im Stickstoffstrom durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zu sehen sind.

Tabelle 2

TG- und DTG-Ergebnisse für das Pigment III (Tab. 1) in ruhender Luft bzw. im Stickstoffstrom

Untersuchtes Pigment	Zersetzungs- bereich, °C	Gewichts- verlust %	Rückstand %	Temperatur der maximalen Zersetzungs- geschwindig- keit, °C
Dioxazin-Pigment in ruhender Luft	240–492	86.1	3.9	438
Dioxazin-Pigment im Stick- stoffstrom	248–500	92.7	8.3	480

Es wurden keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf der thermischen Zersetzung der Pigmente bemerkt. Zu verzeichnen wäre in den meisten Fällen ein geringer Anstieg der Temperatur entsprechend der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit.

Nimmt man das Einfärbeverfahren auf Verarbeitungsmaschinen unter die Lupe, so muß noch angeführt werden, daß man wegen der kurzen Verweilzeit des Pigments von 3–4 Minuten in den Knetzonen, mit einer hohen Aufheizgeschwindigkeit des Gemisches von Kunststoff und Pigment rechnen kann. In diesem Zusammenhang haben wir die thermische Zersetzung der Pigmente bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten und zwar bei 15 und 25°/Minute verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

TG- und DTG-Ergebnisse für die Pigmente II, III, IV (Tab. 1)
bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 15°C/Minute in ruhender Luft

Natur des untersuchten Pigmentes	Zersetzungs- bereich, °C	Gewichts- verlust %	Rückstand %	Temperatur der maximalen Zersetzungs- geschwindig- keit, °C
II Disazo-Pigment	130–874	98.8	1.2	320
III Dioxazin-Pigment	260–710	92.0	8.0	460
IV Chinacridon-Pigment	374–706	94.7	5.3	566

Aus dem Vergleich mit denselben Daten bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°/Minute (Tabelle 1) werden Unterschiede einerseits bei der oberen Grenze des Zersetzungsgebietes verzeichnet, welche sich zu höheren Temperaturen verschiebt, andererseits kann man auch einen Anstieg der der maximalen Zersetzungs-
geschwindigkeit entsprechenden Temperatur erkennen. Diese Unterschiede bringen aber keine Änderung des thermischen Verhaltens der untersuchten Pigments mit sich.

Literatur

1. N. V. SHAH, *J. SOC. DYERS and COLOURISTS*, 83 (1967) 220.
2. B. D. BADER, *Studii și Cercetari Chim. Acad. R. S. R.*, 20 (1972) 553.
3. J. STEIER, "Das Einfärben von Kunststoffen mit organischen Färbemitteln", Farbwerke Hoechst AG Frankfurt/M., 1966.
4. H. L. PEDERSEN, *International Symposium on Thermal Analysis*, Paper C-2, London, April 1965.
5. P. KRÁLIK, R. KADA und A. JURÁŠEK, *Thermal Analysis (Proc. of the 3rd ICTA, Davos, 1971)*.