

На правах рукописи



Зуев Кирилл Владимирович

**Химическое модифицирование
фталоцианинов и их применение в
гетерогенных системах**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Перевалов Валерий Павлович,
заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей
(Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева)

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Винокуров Евгений Геннадьевич,
руководитель НОЦ «Перспективные материалы и технологии», профессор кафедры аналитической химии
(Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева)

Официальные
оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шапошников Геннадий Павлович,
заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза (Ивановский государственный химико-технологический университет)

кандидат химических наук
Райтман Олег Аркадьевич,
старший научный сотрудник лаборатории физической химии супрамолекулярных систем (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук)

Ведущая организация: Российский университет дружбы народов

Защита состоится « 17 » мая 2019 г. в 12 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru.

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.04, д.х.н., проф.



Бухаркина Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фталоцианины (Pc) – класс фотоактивных соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. Металлокомплексы Pc – фталоцианинаты (MPc) – являются продуктами промышленного синтеза (свыше 80 тыс. тонн в год), при этом большая их часть традиционно используется в качестве пигментов для лакокрасочных материалов, окрашивания пластмасс и синтетических волокон, в составе чернил цветной печати.

Помимо этого, сочетание ценных фотофизических характеристик и высокой (термо)химической устойчивости обуславливает возможность получения на основе фталоцианинов различных оптоэлектронных, сенсорных и светоизлучающих устройств, материалов с нелинейно-оптическими свойствами, сенсibilизаторов для фотодинамической терапии онкозаболеваний, катализаторов для очистки углеводородов и токсичных стоков. Перспективной, но малоизученной областью является применение фталоцианинов в составе трибологически эффективных и экологически безопасных смазочных материалов – в качестве так называемых присадок «структурного действия» (твёрдые слоистые и пластичные смазки, композиционные металлопокрытия).

Однако структура молекул и особенности формирования кристаллов фталоцианинов ответственны за их чрезвычайно низкую растворимость в большинстве сред и высокую гидрофобность. Это проявляется в трудности диспергирования частиц в полярных системах (из-за отсутствия смачивания) и их флокуляции в неполярных, что значительно ограничивает использование MPc в традиционных и новых областях.

В этой связи перспективным представляется модифицирование незамещённых гидрофобных MPc введением в их молекулы или на поверхность частиц функциональных фрагментов (особенно гидрофильных). Во втором случае не происходит изменения базовой структуры пигментов, и, следовательно, ухудшения их колористических и прочностных свойств. Возможно применение известных подходов (например, введение частиц пигментов в полимерные оболочки – инкапсулирование, использование поверхностно-активных веществ) или разработка новых подходов. Например, метод обработки поверхности солями арилдиазония, применяющийся для углеродных материалов, для типичных органических пигментов практически не исследован.

Таким образом **целью работы** являлась разработка метода гетерогенного химического модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов при взаимодействия с солями арилдиазония для повышения эффективности их использования в составе красящих композиций на водной основе и применения как антифрикционной добавки в композиционные металлические покрытия, получаемые химическим восстановлением.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **основные задачи**:

- разработка технологичного метода химической обработки органических пигментов с целью модифицирования (в первую очередь – гидрофилизации) поверхности их частиц;
- апробация метода модифицирования на наиболее ценных фталоцианинатах металлов и органических пигментах других химических классов;
- сравнение эффективности разработанного метода и других известных подходов для гидрофилизации поверхности частиц пигментов (инкапсулирование в полимерные оболочки, применение ПАВ);
- характеристика и анализ физико-химических свойств полученных пигментов и перспектив их практического применения;
- анализ триботехнических характеристик композиционных покрытий, полученных с введением в состав металлической матрицы частиц модифицированных фталоцианинатов металлов.

Научная новизна работы

Разработан метод гетерогенного модифицирования поверхности частиц фталоцианинатов металлов солями арилдиазония, содержащими гидрофильные функциональные группы.

Впервые на основе 4-нитробензойной кислоты синтезированы амины с разветвлёнными гидроксильными фрагментами, соли диазония которых использованы как модифицирующие агенты для обработки фталоцианинатов металлов.

Впервые получены модифицированные солями арилдиазония фталоцианинаты Cu, Zn, Co, Sn и Pb. Установлена связь электрокинетических свойств и седиментационной устойчивости модифицированных фталоцианинатов с природой металла в макрогетероцикле и строением вводимых на поверхность функциональных групп.

Разработанный метод модифицирования применён для обработки органических пигментов других химических классов (азопигментов, хинакридоновых, полициклохиноновых пигментов и их гетероциклических аналогов). Установлена зависимость между эффективностью модифицирования поверхности частиц солями арилдиазония и молекулярной структурой пигментов. Азопигменты, хромофорная система которых имеет ограниченное число π -электронов и полярные заместители, непригодны для модифицирования солями арилдиазония. Для пигментов с жёсткой развитой π -системой после модифицирования происходит уменьшение размеров частиц и значительное увеличение устойчивости водных дисперсий.

Впервые проведено сравнение эффективности разработанного метода с другими подходами к гидрофилизации поверхности частиц (инкапсулированием в полимерные

оболочки и с помощью поверхностно-активных веществ) по ряду физико-химических параметров (размер агрегатов частиц в водных суспензиях, их седиментационная устойчивость, трибологические характеристики), и показано, что обработка солями арилдиазония позволяет получать стабильные водные дисперсии органических пигментов с размерами частиц на уровне 200-500 нм, пригодные для традиционного и перспективного использования.

Для определения количества карбоксильных групп на поверхности модифицированных пигментов разработана методика титрования в неводной среде.

Для анализа возможности применения модифицированных солями арилдиазония фталоцианинов в составе новых (фотовольтаических, сенсорных и других) материалов исследована адсорбция ZnPc из растворов на различных углеродных подложках, и показано, что в случае осаждения из низкоконцентрированных растворов модифицированный карбоксифенильными группами фталоцианинат цинка адсорбируется в больших количествах.

Исследовано действие полученных фталоцианинатов меди как дисперсной фазы при формировании композиционных металлических покрытий и установлено, что такие металлопокрытия, полученные при химическом восстановлении солей никеля в присутствии CuPc, модифицированных карбоксифенильными или гидроксиалкильными фрагментами, обладают низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью.

Практическая значимость работы

На основе разработанного метода предложены технические решения для модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов солями арилдиазония в водной среде без применения сложного оборудования и токсичных растворителей, что позволило улучшить их физико-химические характеристики.

Показана эффективность разработанного метода гидрофилизации поверхности частиц в сравнении с методом их инкапсулирования в полимерные оболочки и применением поверхностно-активных веществ.

Гетерогенное модифицирование фталоцианинов, хинокринонов и полициклохинонов солями арилдиазония, содержащими карбокси- и сульфогенные группы, значительно уменьшает гидрофобность поверхности и размер агрегатов частиц пигментов, что обеспечивает получение стабильных водных дисперсий и красок на водной основе, не содержащих органических растворителей.

Снижение (до 10 раз) размера частиц пигментов, модифицированных карбоксифенильными группами, способными к взаимодействию с компонентами красок и/или окрашиваемым материалом, позволяет получать яркие однородные покрытия

красками на водной основе на различных подложках и проводить окрашивание хлопчатобумажной ткани по хитозановой протраве.

Показано, что модифицированные фталоцианинаты меди могут быть использованы в качестве дисперсной фазы (в количестве 0.1-0.2 г/л) в системах для синтеза композиционных металлических покрытий, что позволяет получать покрытия на основе сплавов никель-фосфор и никель-медь-фосфор с увеличенным в 2-3 раза сопротивлением износу в условиях сухого трения.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

Разработанный метод гетерогенного модифицирования поверхности частиц органических пигментов солями арилдиазония, содержащими гидрофильные заместители, позволяющий улучшить физико-химические характеристики гидрофобных фталоцианинатов металлов, хинакридонов и полициклохинонов.

Установленные зависимости физико-химических характеристик частиц модифицированных пигментов от их молекулярной структуры и строения вводимых на поверхность функциональных групп.

Перспективы практического применения модифицированных солями арилдиазония фталоцианиновых пигментов в водных системах для окрашивания материалов и синтеза новых композиционных металлических покрытий с увеличенной износостойкостью.

Соответствие диссертации паспортам научных специальностей

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в части пункта 1 (выделение и очистка новых соединений) и пункта 7 (выявление закономерностей типа «структура – свойство») и паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в части пункта 3 (определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях), пункта 4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и пункта 10 (связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Апробация работы. Основные результаты выполненных исследований были представлены и обсуждены на научных конференциях: международный молодёжный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2015» (РФ, Москва, МГУ, 2015); 1-я Всероссийская молодёжная школа-конференция "Успехи синтеза и комплексообразования" (РФ, Москва, РУДН, 2016); кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» (РФ, Санкт-Петербург, 2016); VI международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (РФ, Туапсе, 2016); V международная

конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (РФ, Туапсе, 2017); «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова» (РФ, Москва, ИФХЭ РАН, 2017).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы: 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ; тезисы 9 докладов на конференциях; 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора заключается в выполнении основных этапов диссертационной работы: постановке задач исследования, разработке методов получения и анализа модифицированных пигментов, планировании и проведении экспериментов по введению полученных образцов пигментов в составы красок и покрытий, обобщении полученных результатов, формулировании выводов и написании статей.

Часть экспериментального материала получена при участии сотрудников РХТУ им. Д. И. Менделеева, в том числе: получение и исследование механических свойств композиционных покрытий выполнено Ф. Н. Жигуновым; анализ удельной поверхности образцов фталоцианинов и рентгенофлуоресцентная спектроскопия металлопокрытий проведены в Центре коллективного пользования. Ряд исследований электрокинетических свойств МРС выполнен совместно с сотрудниками ИНХС РАН С. О. Ильиным и М. П. Ариной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 15-13-00126 «Разработка новых композиционных покрытий металлами с использованием наноразмерных форм фталоцианинов и их аналогов для создания антифрикционных износостойких трибоконтактов»), руководитель Винокуров Е. Г.).

Объём и структура работы

Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 225 источников; работа содержит: 21 таблицу, 61 рисунок (включая 4 изображения формул химических соединений), 7 схем, 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

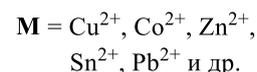
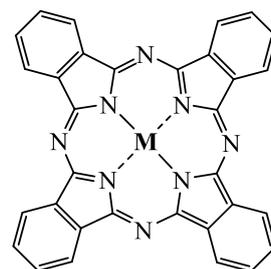
В **первой главе** проведён анализ литературных данных, относящихся к теме исследования. Рассмотрены общие вопросы получения и применения фталоцианинов, а также возможности модифицирования их структуры с помощью различных физико-химических подходов. Особое внимание уделено перспективным областям применения фталоцианинов в составе композиционных материалов. На основе оценки разработанности рассматриваемой темы сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава содержит характеристику объектов исследования (металлокомплексов фталоцианинов), пути синтеза модифицирующих агентов и вспомогательных веществ, подробное описание методов модифицирования МРс и их анализа; описаны условия испытания образцов модифицированных пигментов в составе различных гетерогенных систем – стандартных рецептурах красок и композиционных покрытий.

В **третьей главе** представлены результаты исследования и их анализ.

1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПИГМЕНТОВ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

Основу работы составляет разработка метода гетерогенной химической обработки фталоцианинатов металлов (МРс, **1**) для модифицирования их физико-химических характеристик. Поверхность частиц фталоцианиновых и полициклических органических пигментов образована реакционноспособными ароматическими фрагментами. Их взаимодействие с солями арилдiazония позволяет вводить в состав поверхности различные функциональные группы, что в данном случае наиболее просто осуществляется в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея (ГБХ): арилирования ароматического соединения солью diaзония в водной суспензии в присутствии основания-катализатора.



1

Обработка поверхности частиц пигментов включала следующие основные стадии (рис. 1): 1) катализируемое ацетат-ионом (AcO^-) образование из солей арилдiazония (через нестабильный diaзоинтермедиат) арильных радикалов; 2) механическую активацию поверхности (для увеличения доли доступных для реагирования фрагментов) в условиях интенсивного диспергирования МРс в бисерной мельнице; 3) радикальное С-арилирование ароматических фрагментов пигмента с закреплением на поверхности частиц новых функциональных групп. Установлен требуемый температурный **режим процесса** и его длительность: смешивание компонентов при 15-25°C для исключения

разложения соли арилдиазония; медленный нагрев (0.5-1.0 °/мин) реакционной массы до 75°C и последующая выдержка (2 ч) для протекания целевой реакции.

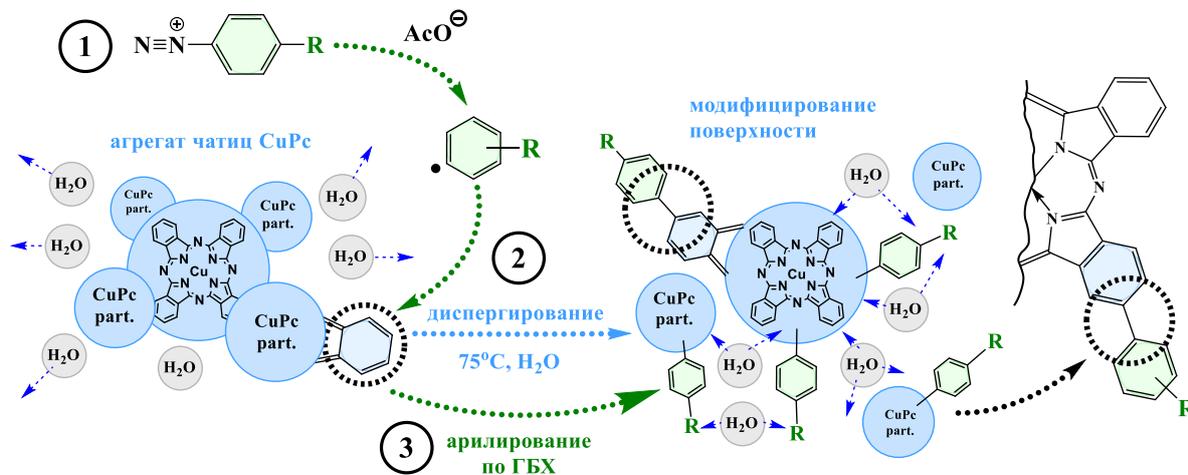


Рис. 1. Основные этапы проведения химического модифицирования пигментов солями арилдиазония (на примере обработки частиц фталоцианината меди – CuPc).

Существенным препятствием для эффективного использования органических пигментов является их гидрофобность, поэтому основное внимание уделено модифицированию поверхности частиц гидрофильными функциональными группами.

В качестве модификаторов были выбраны (рис. 2) коммерчески доступные ароматические амины: 4-аминобензойная (АБК, **2**), сульфаниловая (САК, **3**) и 3-аминосалициловая (АСК, **4**) кислоты, 3-аминопиридин (**5**). Ариламины **6-8**, содержащие гидроксиэтильные фрагменты, были синтезированы на основе 4-нитробензойной кислоты по схеме, включавшей следующие основные стадии: получение хлорангирида 4-нитробензойной кислоты, ацилирование хлорангидридом ди-/триэтаноламина, восстановление нитрогруппы в полученном амиде/эфире. Получение модифицирующих агентов проводили диазотированием ариламинов **1-8**. Количество вводимой в реакцию соли арилдиазония варьировалось в пределах: $w = 0.5-100\%$ от массы обрабатываемого пигмента ($N_m = 0.1-1.0$ – в мольных долях).

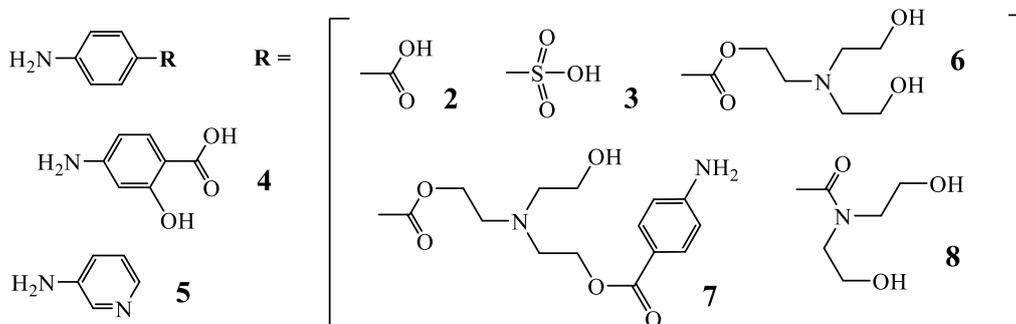


Рис. 2. Ариламины, использованные при получении модифицирующих агентов для МРс.

Учитывая минимальный вклад вводимого модификатора в изменение общего химического состава и кристаллической структуры МРс, модифицирование солями арилдиазония оказывает, по-видимому, незначительное влияние на **характеристики пигмента в твёрдом виде**. Так, размеры первичных частиц и их агрегатов для исходного пигмента и модифицированного CuPc, полученные с помощью ПЭМ, близки и составляют 77 ± 20 нм в диаметре и 150-400 нм в длину (анизометричные частицы). Различия в величинах удельной поверхности порошков модифицированных CuPc, определённые методом адсорбции N_2 (при 77 К) с обработкой изотерм по уравнению БЭТ, также невелики ($57 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного пигмента и $41\text{-}58 \text{ м}^2/\text{г}$ для обработанных). Тем не менее, обнаруженные различия в значениях константы C уравнения БЭТ (от 40 до 65), обусловленные различным характером взаимодействия сорбента и адсорбата, указывают на изменение химической природы поверхности частиц при модифицировании. Данный вывод подтверждается также увеличением до 40% маслоёмкости (по ISO 787-5-80) пигментов, содержащих гидроксиэтильные фрагменты (ариламины **6** и **8**, рис. 2).

Значительные различия в поведении исходных и модифицированных частиц установлены при **анализе физико-химических характеристик водных суспензий МРс**, выполненного методами динамического светорассеяния и спектрофотометрии. Для модифицированных CuPc наблюдается существенное уменьшение среднего размера частиц (с 500-2000 нм до 250 нм), что закономерно сопровождается значительным увеличением седиментационной устойчивости и оптической плотности их водных суспензий (рис. 3). Отсутствие полного растворения частиц (важно для пигментов) подтверждает возможность разделения суспензий МРс центрифугированием.

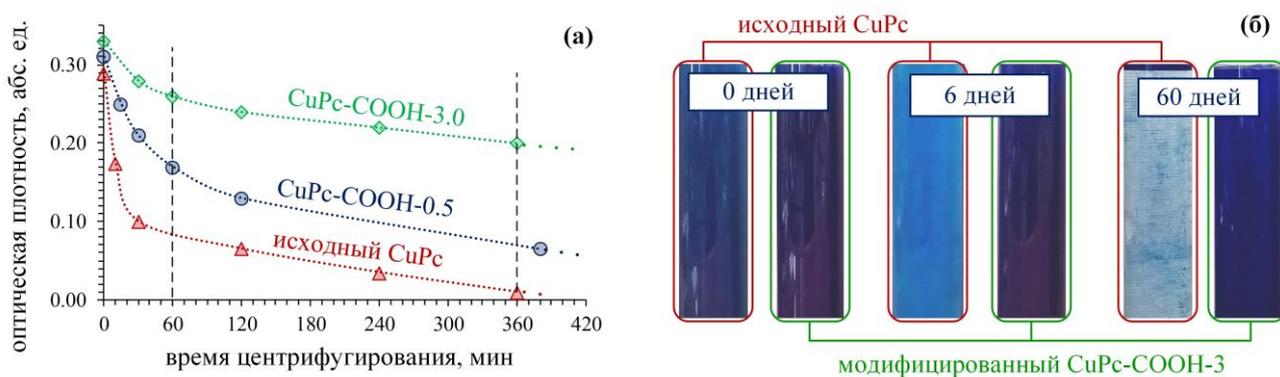


Рис. 3. Зависимость оптической плотности водно-спиртовых (40:1 об.) суспензий CuPc от времени их центрифугирования (а) и сравнение их седиментационной устойчивости при хранении (б) для исходного и модифицированных карбоксифенильными группами пигментов.

Уменьшение размеров частиц в водных суспензиях пигментов, модифицированных ионогенными группами, связано с увеличением заряда их поверхности и возникновением электростатического отталкивания. Для установления влияния строения молекул на

эффективность такой стабилизации проведены исследования электрокинетических свойств суспензий ряда МРс до и после химического модифицирования функциональными группами разной природы. Результаты данных исследований (табл. 1) показали, что при $\text{pH} < 3$ значения электрокинетического потенциала (ζ) для немодифицированных частиц МРс близки и составляют $+15 \pm 5$ мВ. С ростом pH поверхность частиц МРс перезаряжается и при $\text{pH} \sim 8$ значения ζ стабилизируются на уровне $(-15) \div (-20)$ мВ. При уменьшении эффективного заряда центрального иона z_M (литературные данные) экспериментальные значения изоэлектрической точки – pH(I) – увеличиваются и при $z_M \rightarrow 0$, $\text{pH(I)} \rightarrow 7$. Например, в комплексе $(\text{GaCl})\text{Pc}$ экстракоординированный атом хлора понижает, по-видимому, z_M атома Ga до значений ~ 0 , что приводит к наблюдаемому значению $\text{pH(I)} = 6.4$. При отсутствии экзоциклических лигандов для комплексов других p -элементов (SnPc и PbPc) изоэлектрические точки располагаются в кислой области значений $\text{pH} \sim 3.7$.

Таблица 1. Значения ζ -потенциала 0.1 мас.% суспензий МРс в 0.1М растворе NaCl (для модифицированных МРс доля введённого ариламина **2** – $w = 3$ мас.%)

МРс	ζ , мВ, при pH:			pH(I) ($\zeta=0$)	МРс (модифицированные)	ζ , мВ (pH = 8.0)	pH(I) ($\zeta=0$)
	2.1	6.0	8.0				
(GaCl)Pc	+20.4	1.4	-7.2	6.4			
CuPc	+10.5	-15.9	-21.3	4.9	CuPc-COOH-3	-40.0	2.8
ZnPc	+9.8	-17.5	-22.8	4.8	ZnPc-COOH-3	-38.2	3.0
CoPc	+14.0	-15.8	-20.0	3.8	CoPc-COOH-3	-35.6	3.2
MnPc	+17.2	-11.8	-13.0	3.4			
SnPc	+15.2	-12.0	-18.0	3.8	SnPc-COOH-3	-21.0	3.4
PbPc	+15.7	-14.0	-16.9	3.7	PbPc-COOH-3	-19.5	3.8

Для модифицированных МРс с карбоксифенильными группами изменение значений pH(I) при изменении природы центрального иона происходит в более узком интервале, так как в данном случае заряд поверхности частиц и величины pH(I) обусловлены диссоциацией поверхностных карбоксигрупп. В щелочной среде значения ζ таких частиц смещаются в отрицательную область при переходе от комплексов p -элементов (-21 мВ для SnPc) к комплексам d -элементов (-40 мВ для CuPc). Такие различия, а также тот факт, что SnPc и PbPc имеют более высокую молекулярную массу, объясняют недостаточность эффекта химического модифицирования солями арилдиазония для поддержания стабильности их водных суспензий, в отличие от комплексов Cu, Zn и Co.

На примере CuPc проанализировано (табл. 2) **влияние природы вводимых заместителей на электрокинетические свойства** модифицированных частиц в водных суспензиях. Для анионных карбокси- и сульфифенильных групп наименьшие значения ζ (менее -35 мВ) и наибольшая устойчивость суспензий наблюдаются при $\text{pH} > 7$. Введение катионных заместителей (β -пиридил) приводит к увеличению ζ во всей области pH ,

особенно в кислой среде (до +26 мВ) – за счёт протонирования. Неионогенные гидроксиэтильные фрагменты не оказывают влияния на величину ζ . Увеличение ζ , наблюдаемое при pH ~ 2 для CuPc, модифицированного ариламином **6**, объясняется наличием основного атома азота в заместителе.

Таблица 2. Значения ζ -потенциала 0.1 мас.% суспензий CuPc в 0.1М растворе NaCl (в обозначении модифицированных CuPc указаны тип заместителя и доля вводимого ариламина)

Пигмент	модификатор (см. Рис. 2)	Количество модификатора w , мас.% / N_m , мольн. д.	ζ , мВ при pH:			pH(I)
			2.1	6.0	8.0	
CuPc немодиф.	----	----	+11	-19	-24	5.0
CuPc-N-25	5	25.0 / 1.00	+26	-8	-13	5.4
CuPc-N-3	5	3.0 / 0.12	+13	-11	-15	5.0
CuPc-OH(1)-3	6	3.0 / 0.05	+23	-15	-26	5.2
CuPc-OH(3)-3	8	3.0 / 0.06	+11	-16	-23	5.0
CuPc-COOH-3	2	3.0 / 0.09	+9	-38	-40	2.8
CuPc-SO ₃ H-0.5	3	0.5 / 0.01	-8	-25	-35	0.0
CuPc-SO ₃ H-3	3	3.0 / 0.08	-34	-37	-40	---

Положение изоэлектрической точки для данных пигментов изменяется симбатно способности к ионизации закреплённых на поверхности функциональных групп. Так в ряду CuPc-N-25, CuPc-OH(1)-3, CuPc, CuPc-COOH-3 и CuPc-SO₃H-3 (расшифровка обозначений приведена в табл. 2) значение pH(I) закономерно смещается в кислую область: 5.4 \rightarrow 5.2 \rightarrow 5.0 \rightarrow 2.8 \rightarrow 0.

Количество вводимых на поверхность функциональных групп было определено методом кислотно-основного титрования пигментов в неводной среде на примере CuPc, обработанного разным количеством 4-бензолдиазония карбоксилата.

Наибольший рост числа –COOH-групп в продукте – до 0.17 моль (COOH) на моль CuPc – происходит при введении в реактор до 30 мас.% (эквивольно с CuPc) модификатора.

Для таких пигментов происходит уменьшение среднего размера их частиц в водных суспензиях до 10 раз (с 2000 нм до 220 нм). Однако, уже при введении 3-10 мас.% модификатора значение ζ частиц пигментов составляет менее -35 мВ (рис. 4), обеспечивая высокий уровень электростатической стабилизации суспензий.

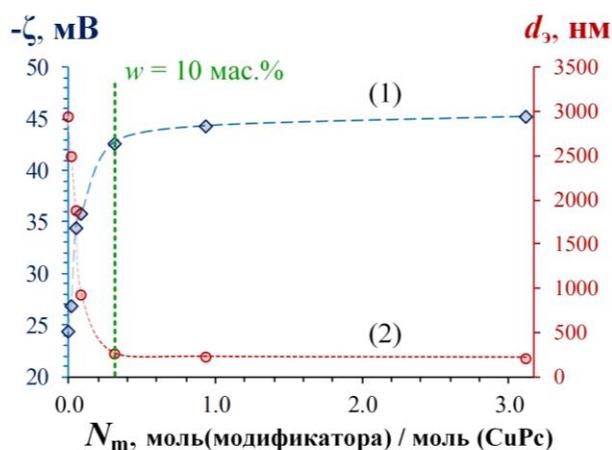


Рис. 4. Зависимости величин ζ -потенциала (1) и среднего диаметра (2) частиц CuPc, модифицированных карбоксильными фрагментами, в суспензиях 0.1М раствора KCl от мольного соотношения модификатор-пигмент.

Разработанный метод модифицирования применён для обработки органических пигментов других химических классов (азопигментов P.R.4 и P.R.170:1, хинакридонового P.V.19, полициклохиноновых пигментов V.O.1, P.B.60 и P.Y.24). Установлена тенденция увеличения эффективности модифицирования при расширении ароматической системы молекул пигментов: от низкомолекулярных азосоединений до полициклических структур. Так, в случае азопигментов обработка приводила к разрушению их кристаллической структуры с появлением заметной растворимости в водной и спиртовой средах. Для пигментов с жёсткой развитой π -системой после модифицирования происходило уменьшение размеров частиц и значительное увеличение однородности и стабильности водных суспензий.

2. СРАВНЕНИЕ РАЗРАБОТАННОГО МЕТОДА МОДИФИЦИРОВАНИЯ С ИЗВЕСТНЫМИ ПОДХОДАМИ

Для сравнения эффективности разработанного метода модифицирования с известными подходами к гидрофилизации пигментов проведено инкапсулирование гидрофобных частиц CuPc в полимерные оболочки при эмульсионной полимеризации метакриловой кислоты (МА) и этилакрилата (ЕА). Также на основе 4-гидроксibenзойной кислоты были синтезированы полимеризующиеся дисперсанты (4-аллилоксибензойная (АВА) и 12-((4-(аллилокси)-бензоил)окси)гептадекановая (АВF) кислоты) с увеличенной длиной гидрофильного «хвоста». В качестве эмульгатора для мономеров и смачивателя для пигмента выступал лауретсульфат натрия. Модифицирование с помощью ПАВ (лауретсульфата натрия) проводили в схожих условиях, но без добавления мономеров.

Средний размер (модифицированных таким образом CuPc в водных суспензиях составлял 300 нм, что сопоставимо с размером частиц пигментов, модифицированных солями арилдиазония, хотя стабильность дисперсий инкапсулированных пигментов оказалась меньшей. Отмечен рост устойчивости суспензий инкапсулированных CuPc при увеличении длины «хвоста» мономеров, т.е. в ряду МА < АВА < АВF, объясняемый влиянием стерического фактора стабилизации. В целом, с учётом трудоёмкости процесса, данный метод уступает обработке пигментов солями арилдиазония.

Хорошие результаты получены при гидрофилизации CuPc с помощью ПАВ: d_z частиц составлял менее 200 нм, а стабильность водных суспензий была наибольшей. Однако, в данном случае происходит нежелательное усложнение рецептуры дисперсной системы, стабильность которой, к тому же, становится сильно зависимой от температуры и взаимодействия молекул ПАВ с другими компонентами.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Модифицированные МРс исследованы в условиях традиционного применения в качестве пигментов, а также в составе новых материалов.

С использованием исходного и модифицированного карбоксифенильными группами (доля введённого 4-бензолдиазония карбоксилата $w = 30$ мас.%) CuPc получены образцы типовых красок на водной основе: сухой строительной, эмульсионной, а также чернил для цветной печати. Во всех случаях наблюдалось увеличение седиментационной устойчивости композиций, содержащих модифицированный CuPc. Покрытия на бумаге, дереве и керамике, получаемые такими красками, также оказывались более яркими и однородными (пример – Рис. 5а).

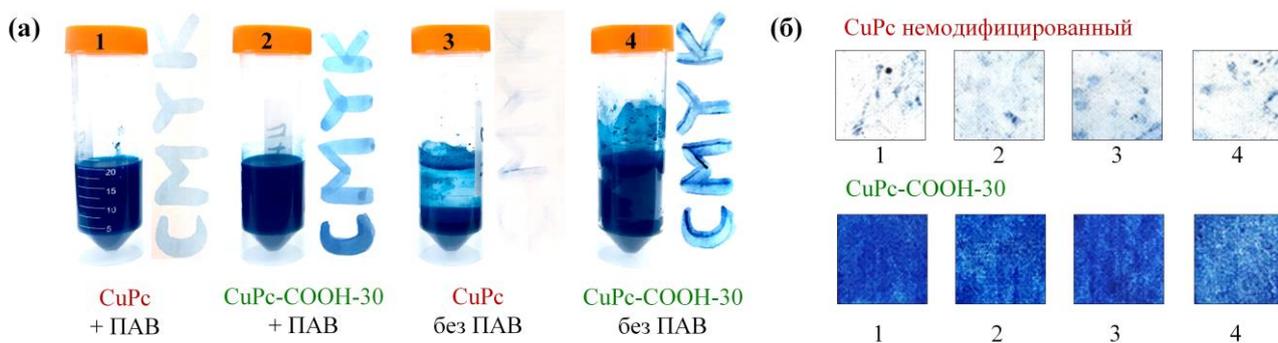


Рис. 5. (а) Водные краски для печати через 30 дней после приготовления и тестовые изображения, полученные ими: 1, 3 – исходный CuPc с ПАВ (1) и без ПАВ (3), 2, 4 – модифицированный CuPc с ПАВ (2) и без ПАВ (4); (б) Образцы хлопка, обработанного хитозаном и окрашенного исходным и модифицированным CuPc, 1 – после окрашивания, 2, 3, 4 – после окрашивания и стирки в холодной (2), горячей воде (3) и в горячей воде с применением ПАВ (4).

Модифицированный пигмент, в отличие от исходного, позволяет окрашивать хлопчатобумажную ткань по хитозановой протраве (Рис. 5б). Фиксация CuPc в материале достигается, вероятно, за счёт взаимодействия введённых карбоксифенильных групп пигмента с функциональными группами хитозана, что сохраняет яркую и глубокую окраску даже после стирки ткани в горячей воде с применением ПАВ.

Исследована адсорбция исходного и модифицированного карбоксифенильными группами фталоцианината цинка из растворов в тетрагидрофуране и *N*-метилпирролидоне на различных подложках (MgO, графитах ГК-3 и С-1, многостенных углеродных нанотрубках – МУНТ) для получения гибридных нековалентно связанных систем, часто используемых в составе перспективных фотовольтаических, сенсорных устройств, функциональных покрытий. Установлена связь количества адсорбированного ZnPc с химической природой субстратов и величинами их удельной поверхности. Вероятно, π - π -взаимодействие макроциклических молекул ZnPc с ароматической системой

углеродных материалов обеспечивает более эффективную адсорбцию. Показано также, что в случае осаждения из низкоконцентрированных растворов модифицированный карбоксифенильными группами ZnPc адсорбировался в 2-5 раз больших количествах, чем исходный ZnPc.

Исследовано действие МРс при формировании композиционных металлических покрытий (КП), полученных химическим осаждением сплавов Ni-P и Ni-Cu-P из растворов электролитов, содержащих диспергированные частицы CuPc, модифицированные солями арилдиазония или инкапсулированные в полимерные оболочки, а также гибридные материалы на основе углеродных материалов и ZnPc. Для полученных покрытий в условиях сухого трения определены триботехнические характеристики – интенсивность износа (W) и коэффициент трения ($K_{тр}$).

Для КП, полученных в присутствии частиц МУНТ с адсорбированным ZnPc, модифицированным карбоксифенильными группами, показано ухудшение триботехнических характеристик: интенсивность износа увеличивается до 4-10 нм/м, (для покрытия без дисперсной фазы $W = 2$ нм/м). Использование при получении КП инкапсулированных в полимеры частиц CuPc в качестве дисперсной фазы приводит к получению износостойких покрытий ($W < 0.05$ нм/м, $K_{тр} = 0.02-0.03$).

Для покрытий, содержащих CuPc, модифицированные карбокси- и гидроксиэтильными фрагментами, отмечено значительное снижение величин износа (W до 0.1 нм/м) и коэффициента трения ($K_{тр}$ до 0.01) по сравнению с покрытиями, не содержащими дисперсную фазу ($W = 1-2$ нм/м, $K_{тр} = 0.02-0.15$).

По величине износостойкости установлен оптимальный режим термообработки таких покрытий ($400 \pm 50^\circ\text{C}$), а также содержание дисперсной фазы в суспензии для их осаждения (0.1-0.2 г/л), не нарушающее непрерывность металлической матрицы (рис. 6).

По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии, в оптимальных условиях нанесения КП доля фталоцианината меди, включаемая в металлическую матрицу, составляла 1-3 об. %.

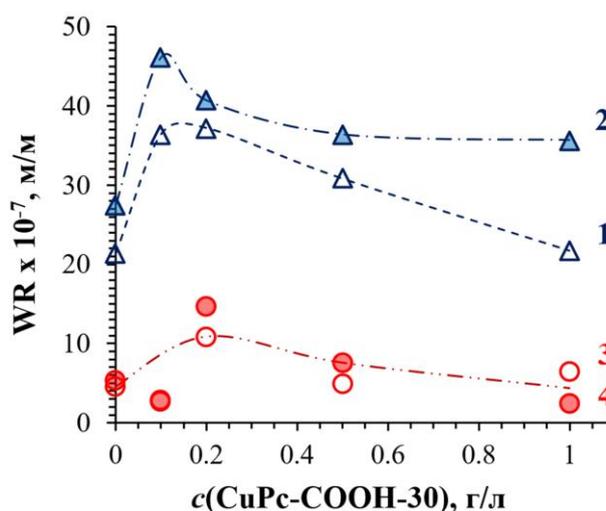


Рис. 6. Зависимость сопротивления износу при длине пути ~ 0 км (кривые 1, 3) и 1 км (кривые 2, 4) КП состава Ni-P-CuPc-COON-30 (кривые 1, 2) и трибоконтакта КП | сталь 45 (кривые 3, 4) от содержания в суспензии модифицированного карбоксифенильными группами CuPc-COON-30.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан технологичный метод химической обработки поверхности частиц фталоцианиновых пигментов солями арилдиазония в водной среде, основанный на реакции гетерогенного С-ариллирования и предложена схема его реализации. Данным методом получены модифицированные гидрофильными группами фталоцианинаты Cu, Zn, Co, Sn и Pb.
2. Метод модифицирования применён для обработки ряда промышленных азопигментов, хиначридоновых и полициклохиноновых пигментов. Установлена зависимость между эффективностью модифицирования и молекулярной структурой пигментов.
3. Доказана эффективность разработанного метода модифицирования в сравнении с применяемыми способами гидрофилизации поверхности частиц – инкапсулированием в полимерные оболочки и с помощью ПАВ.
4. Установлена зависимость электрокинетического потенциала модифицированных фталоцианинов от природы металла в макрогетероцикле и строения вводимых на поверхность функциональных групп.
5. Показано, что модифицирование фталоцианинов, хиначридонов и полициклохинонов солями арилдиазония, содержащими карбокси- и сульфогруппы, значительно уменьшает гидрофобность поверхности и размер агрегатов частиц пигментов, что обеспечивает получение стабильных суспензий и красок на водной основе. Увеличение дисперсности модифицированных пигментов, а также наличие функциональных групп, способных к взаимодействию с компонентами красок и/или окрашиваемым материалом, позволяет получать яркие однородные покрытия красками на водной основе на различных подложках и проводить окрашивание хлопчатобумажной ткани по хитозановой протраве.
6. Модифицированные фталоцианинаты металлов испытаны в составе композиционных металлопокрытий: их введение в водные системы для автокаталитического осаждения сплавов никель-фосфор и никель-медь-фосфор позволяет получать покрытия с низким коэффициентом трения и увеличенной в 2-3 раза износостойкостью.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи в журналах, рекомендованных ВАК
для опубликования результатов диссертационных работ:**

1. **Зуев К. В.**, Смрчек В. А., Федосеева М. С., Колдаева Т. Ю., Перевалов В. П. Влияние химической модификации поверхности фталоцианинового пигмента на его свойства // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 8. С. 24-30.

2. **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Колдаева Т. Ю. Физико-химические свойства модифицированного фталоцианината меди и его водных дисперсий // Макрогетероциклы. 2016. Т. 9. № 3. С. 250-256.
3. Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., **Зуев К. В.**, Василенко Е. А., Цивадзе А. Ю. Модифицирование и применение фталоцианинатов металлов в гетерогенных системах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 115-131.
4. Винокуров Е. Г., Мурадова А. Г., Жигунов Ф. Н., **Зуев К. В.**, Перевалов В. П. Электрокинетические свойства наночастиц фталоцианинатов металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 521-524.
5. **Зуев К. В.**, Тимшина И.В., Аринина М.П., Ильин С.О., Колдаева Т. Ю., Винокуров Е. Г., Перевалов В. П. Анализ содержания карбоксильных групп на поверхности химически модифицированного фталоцианината меди // Макрогетероциклы. 2017. Т. 10. № 3. С. 340-344.
6. Винокуров Е. Г., **Зуев К. В.**, Колдаева Т. Ю., Перевалов В. П., Мирошников В. С. Адсорбция фталоцианината цинка на углеродных материалах // Макрогетероциклы. 2017. Т. 10. № 4-5. С. 526-530.
7. Винокуров Е. Г., **Зуев К. В.**, Жигунов Ф. Н., Перевалов В. П. Износостойкость композиционных покрытий никель-фосфор-модифицированный фталоцианинат меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 100-103.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **Зуев К. В.** Улучшение свойств фталоцианинового пигмента химической модификацией // ЛОМОНОСОВ-2015: материалы международного молодежного научного форума [Электронный ресурс] / Отв. ред. А. И. Андреев, А. В. Андриянов. Москва, МАКС Пресс, 2015.
2. **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Тимшина И. В. Исследование метода химического модифицирования поверхности фталоцианината меди // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов 1-й Всероссийской молодежной школы-конференции. Москва, РУДН, 2016. С. 117.
3. **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Тимшина И. В. Химическое модифицирование поверхности фталоцианинов // ОргХим-2016: тезисы докладов кластера конференций по органической химии. Санкт-Петербург, 2016. С. 342-343.
4. **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Мурадова А. Г. Химическое модифицирование поверхности фталоцианината меди diaзониевой

- обработкой // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: сборник докладов, Туапсе, 2016. С. 75.
5. Жигунов Ф. Н., Винокуров Е. Г., **Зуев К. В.**, Мурадова А. Г., Перевалов В. П. Электрокинетические свойства водных дисперсий фталоцианинатов металлов // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: сборник докладов. Туапсе, 2016. С. 63.
 6. **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Винокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф. Исследование адсорбции фталоцианината цинка // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела: сборник тезисов V международной конференции. Туапсе, 2017. С. 79.
 7. Лоухина И. В., Бугаева А. Ю., Белых Д. В., **Зуев К. В.**, Винокуров Е. Г., Перевалов В. П. Взаимодействие модифицированного фталоцианината меди с синтетическим гекторитом // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела: сборник тезисов V международной конференции. Туапсе, 2017. С. 89.
 8. Винокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., **Зуев К. В.**, Перевалов В. П., Бурухина Т. Ф. Увеличение износостойкости Ni-P покрытий введением фталоцианината меди // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела: сборник тезисов V международной конференции. Туапсе, 2017. С. 30.
 9. Винокуров Е. Г., Скопинцев В. Д., **Зуев К. В.** Химико-каталитическое осаждение композиционных покрытий никель-фосфор-фталоцианинат меди // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов: сборник докладов конференции памяти чл.-корр Ю. М. Полукарова. Москва, ИФХЭ РАН, 2017. С. 46.

Патент на изобретение:

Патент 2 676 934 РФ, МПК С 23 С 18/50. Способ химического нанесения антифрикционного покрытия / В. Д. Скопинцев, Е. Г. Винокуров, Ф. Н. Жигунов, Х. А. Невмятулина, В. П. Перевалов, **К. В. Зуев**; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. - № 2018116598; заявл. 04.05.2018; опубл. 11.01.2019, Бюл. № 2. 8 с.

Автор выражает особую благодарность научным руководителям работы д.х.н., профессору В. П. Перевалову и д.х.н., профессору Е. Г. Винокурову, а также к.х.н. В. А. Смрчеку за всестороннюю помощь при выполнении и оформлении диссертации; представителям компании «ПАО «Пигмент» (г. Тамбов), а также профессору Е. А. Лукьянцу (ГНЦ «НИОПИК») и А. М. Андриевскому («Ассоциация «Цемесс») за предоставление промышленных образцов пигментов; с.н.с. Т. Ю. Колдаевой (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за помощь в регистрации ЭСП и ИК-спектров.